COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-DOUZIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1971



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la pyrophoricité du fer, du nickel et de leurs alliages.* Note (*) de MM. **Lucien Demanée**, **Pierre Dugleux** et **Jean-Louis Dorémieux**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une méthode analogue à l'A. T. D. (analyse thermique différentielle), permet de préciser le comportement des poudres métalliques et de déterminer un seuil de pyrophoricité. On constate que la réactivité des alliages fer-nickel vis-à-vis de l'oxygène atteint une valeur maximale pour une teneur en nickel voisine de 15 %. Ce fait est interprété en fonction de la surface spécifique et de la composition de l'alliage.

Les métaux de la triade Fe, Co, Ni obtenus à l'état pulvérulent par thermolyse ou réduction de certains composés à une température inférieure à 600°C présentent généralement la propriété d'être portés à l'incandescence lorsqu'ils sont mis en présence d'un gaz oxydant. Il en est de même des poudres d'alliages élaborées par décomposition en atmosphère d'hydrogène des oxalates mixtes de fer et de nickel [1].

Dans le but de préciser les conditions susceptibles de favoriser ou non la pyrophoricité d'une poudre métallique et d'étudier la réactivité vis-à-vis de l'oxygène du fer, du nickel et de leurs alliages, nous avons utilisé une technique analogue à l'analyse thermique différentielle. Deux creusets reposant chacun sur une des extrémités de deux thermocouples montés en opposition sont situés dans un tube laboratoire. Celui-ci peut être parcouru par un courant d'hydrogène ou mis en relation soit avec un groupe de pompage (10^{-4} Torr), soit avec un réservoir d'oxygène. Une masse m de poudre métallique ($0 < m < 50$ mg) est préparée dans l'un des creusets (l'autre contenant une substance inerte) par réduction de $Fe_{1-x}Ni_xC_2O_4.2H_2O (0 \leq x \leq 1)$ à une température t_r ($t_r = 340$ ou 410°C). L'enceinte est ensuite amenée à la température ambiante, vidée de gaz, puis portée à la température θ d'expérience. L'oxygène est alors admis brutalement sous une pression p ($0 < p < 800$ Torr) tandis que la variation $\Delta\theta$ de température est enregistrée. Les autres paramètres susceptibles d'intervenir restent constants, en particulier la température t_r est maintenue pendant la même durée quelle que soit la valeur de x. Nous avons vérifié par mesure de la surface spécifique qu'il est préférable d'opérer ainsi plutôt que d'arrêter le traitement dès que la réduction est terminée; celle-ci est d'autant plus rapide que x est plus grand.

L'étude de l'influence du seul facteur p montre qu'il existe une valeur limite p_c séparant deux domaines (*fig.* 1). Lorsque $p < p_c$, l'échauffement $\Delta\theta$

pratiquement constant est de l'ordre de quelques degrés. Il est provoqué par la fixation d'une quantité d'oxygène qui n'entraîne qu'une faible augmentation de la masse, au plus de l'ordre du centième. La poudre métallique, dont le diagramme de diffraction X n'a pas changé, devient alors passive vis-à-vis d'une augmentation de p ou, après mise sous vide, d'une nouvelle introduction d'oxygène (à condition que θ ne soit pas trop élevée). Lorsque $p > p_c$, la poudre est portée à l'incandescence mais $\Delta\theta$ ne dépasse pas quelques dizaines de degrés à cause de la capacité calorifique du creuset et des pertes d'énergie; cet échauffement est indépendant de p. Avec la marge d'erreur due à une zone de reproductibilité

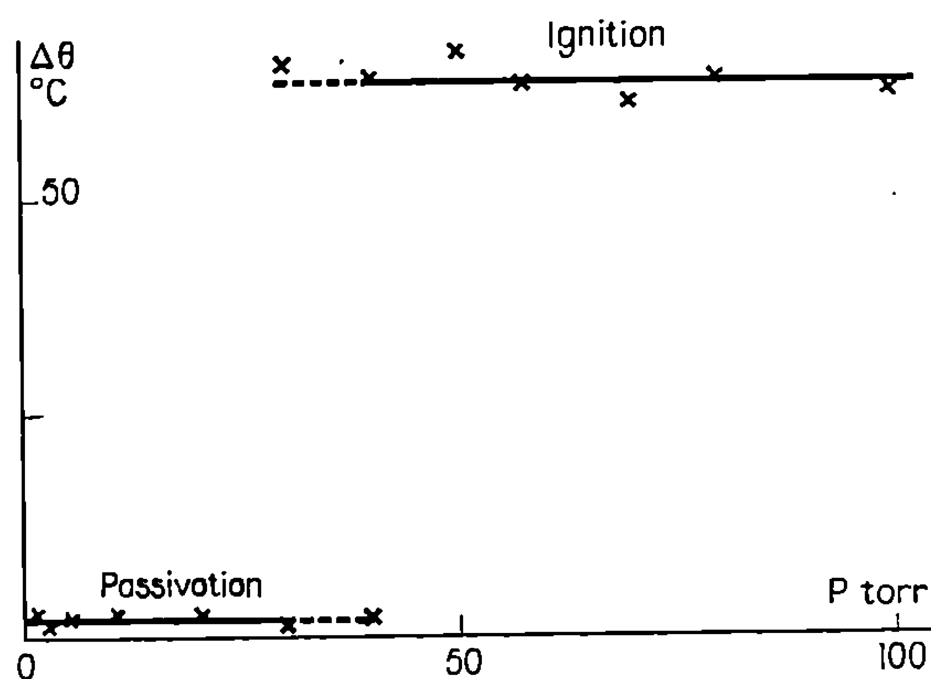


Fig. 1.

aléatoire qui l'encadre, p_c définit un seuil de pyrophoricité qui correspond à une valeur de p d'autant plus basse que la poudre métallique est plus réactive. La substitution d'air à l'oxygène donne lieu, au moment de l'oxydation de la poudre métallique, à des phénomènes diffusionnels qui nuisent à la reproductibilité des expériences.

Si la masse m est le seul paramètre que l'on fasse varier, il existe une valeur au-dessous de laquelle la pyrophoricité ne se manifeste plus quelle que soit la pression de l'oxygène introduit. $\Delta\theta$ est alors approximativement proportionnel à m.

Cette technique permet également de vérifier qu'un métal ou un alliage pyrophorique peut perdre cette propriété si la température θ à laquelle l'oxydation a lieu est abaissée, et réciproquement; néanmoins, les poudres les plus réactives sont encore pyrophoriques à $\theta = -185^\circ C$ ($p = 760$ Torr). De même, une poudre métallique obtenue à partir d'un composé donné est d'autant plus réactive qu'elle a été préparée à une température t_r plus basse; l'influence de la durée pendant laquelle le produit est maintenu à t_r reste mineure tant que la vitesse de frittage est suffisamment faible.

L'ensemble de nos résultats confirme que la pyrophoricité n'est en relation avec aucune discontinuité physicochimique, c'est une propriété dépendant principalement de phénomènes de transferts d'énergie [2], donc relative parce qu'étroitement liée aux conditions expérimentales. Celles-ci doivent être exactement définies lors de l'examen du comportement de poudres différentes.

Pour comparer entre elles les réactivités du fer, du nickel et de leurs alliages, tous les paramètres sont fixés ($p = 760$ Torr, $\theta = 25^{o}C$, $m = 30$ mg,

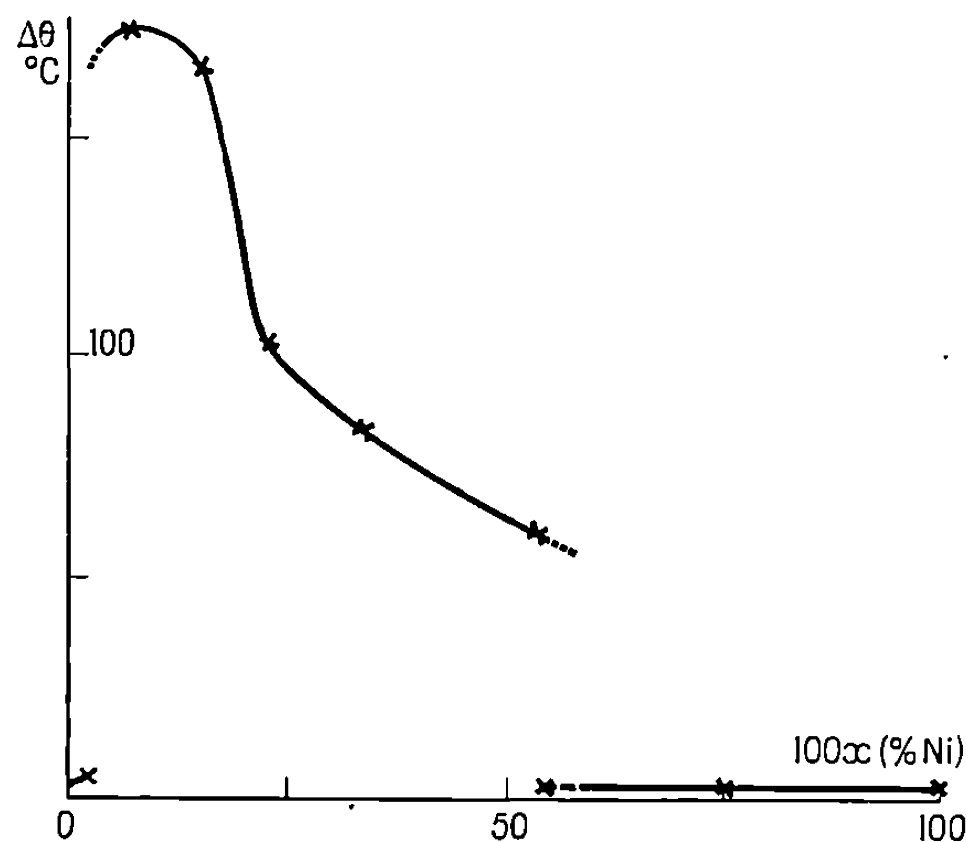


Fig. 2.

$t_r = 410^{o}C$) sauf la teneur x en nick l de l'oxalate mixte initial. Dans ces conditions, le fer n'est pas pyrophorique mais les alliages le deviennent dès que x dépasse 0,02 (*fig.* 2). La réactivité vis-à-vis de l'oxygène atteint une valeur maximale pour $x = 0,10$ à 0,15 environ; elle décroît rapidement ensuite ($0,15 < x < 0,23$), puis plus lentement et le produit cesse d'être pyrophorique lorsque x dépasse 0,5. Il en est de même du nickel.

De nombreux faits [(3), (4)] montrent que, parmi tous les facteurs susceptibles de modifier la réactivité des poudres, la surface spécifique Σ joue un rôle important. Les mesures de Σ ont été effectuées, en fonction de x, par adsorption (B. E. T.) d'argon après réduction *in situ* de l'oxalate initial dans des conditions identiques aux précédentes et pour les mêmes valeurs de t_r : 340 et 410°C. Σ évolue de la même façon dans ces deux cas et passe par un maximum (*fig.* 3) pour une valeur de x (0,15 à 0,20) voisine de celle qui marque la limite du domaine à l'intérieur duquel la structure de l'alliage est monophasée α [(1), (6)]. La réactivité de l'alliage étant maximale pour une valeur de x pratiquement égale à la précédente, on peut en déduire que le rôle joué par la surface spécifique est déterminant. Bien que celui-ci continue à être important pour les valeurs de x supérieures à 0,20, un autre facteur intervient : l'alliage est biphasé α, γ; la proportion de cette nouvelle

phase croît jusqu'à $x = 0,5$ environ, concentration à partir de laquelle la structure est monophasée γ. D'autre part, la variation d'enthalpie provoquée par l'oxydation est liée à la concentration en nickel; il est donc difficile de comparer les réactivités respectives des phases α et γ.

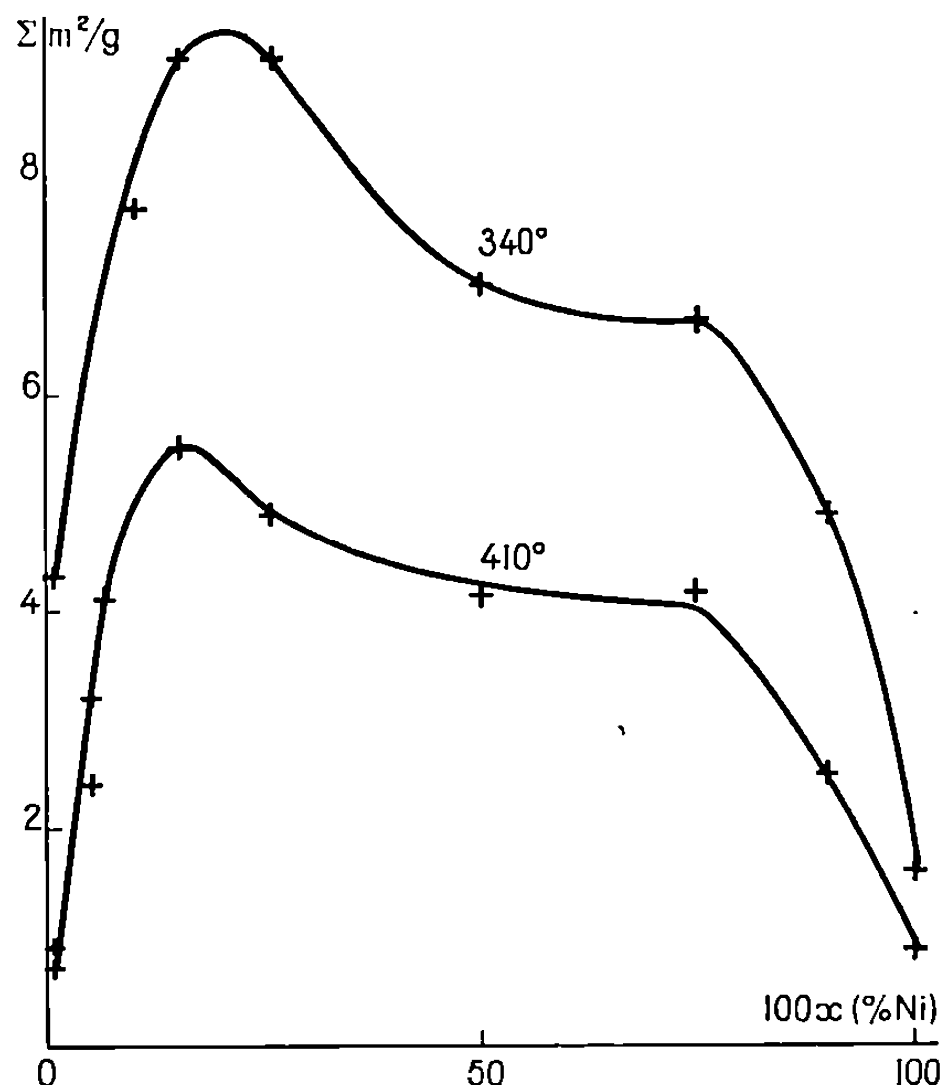


Fig. 3.

Dans le but de compléter ces résultats, nous avons entrepris l'étude de la réaction des alliages fer-nickel sur l'eau privée d'oxygène en utilisant la méthode déjà mise en œuvre pour caractériser des échantillons de fer pulvérulent de différentes provenances ([5]). Celle-ci confirme l'existence du maximum de réactivité trouvé pour $x \simeq 0,15$ et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) J. L. Doremieux, E. Pichon, P. Dugleux et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 940.
([2]) P. Gray et M. J. Harper, *Proceed. Fourth Iniern. Symp. on the Reactiviiy of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 283.
([3]) W. Feitknecht, *Pure appl. Chem.*, 9 (3), 1964, p. 423.
([4]) W. Feitknecht et A. Durtschi, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1), 1964, p. 174.
([5]) J. A. Bonilla Melendez, J. F. Meroc et P. Dugleux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 869.
([6]) T. Suzuki et C. H. Wilts, *J. appl. Phys. U. S. A.*, 39, 1968, p. 6110.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Nationale Supérieure des Mines
de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude en spectrographie ultraviolette de sels quaternaires de dérivés du thiazole diversement substitués.* Note ([*]) de M. **Antoine Cormons**, Mme **Danielle Bouin** et M. **Alain Friedmann**, transmise par M. Max-Jean Mousseron.

Nous décrivons la synthèse et les spectres ultraviolets de sels quaternaires de dérivés du thiazole diversement substitués, en solution dans l'eau, l'éthanol et le chloroforme.

1. Synthèse. — La réaction de quaternisation par l'iodure de méthyle est connue sous le nom de Menschutkin ([1]); son mécanisme a été étudié tout particulièrement par Ingold ([2]). Le solvant choisi ici est le nitrométhane ([3]) plutôt que le nitrobenzène ([4]), car le nitrométhane conduit à l'obtention de la vitesse la plus rapide et c'est le meilleur solvant du sel quaternaire formé. On porte au reflux du solvant un mélange de base hétérocyclique et d'iodure de méthyle, l'iodure étant en excès. Après réaction (24 h), le sel quaternaire précipité est séparé par filtration et lavé à l'acétone anhydre; on le recristallise à chaud dans l'éthanol. Les points de fusion ont été déterminés sur un banc de Kofler. La pureté des sels quaternaires a été contrôlée par chromatographie en couche mince.

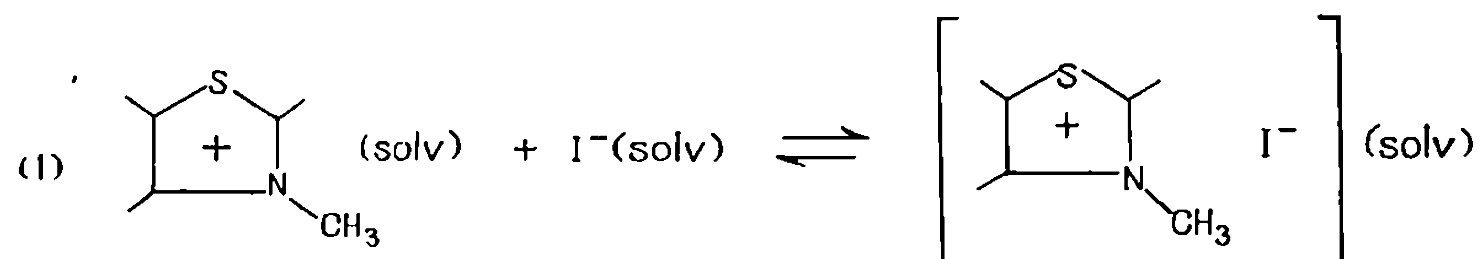
2. Spectres ultraviolets. — 1° *Appareillage.* — Cette étude a été réalisée sur un appareil du type « Cary 14 ». Les mesures publiées dans le tableau ont été effectuées à 25°C avec des cellules de 1 cm à des concentrations de 10^{-4} mole/l.

2° *Résultats expérimentaux.* — Les résultats sont consignés dans le tableau.

Tableau.

Sels quaternaires (iodures) de	Eau λ (nm).		Éthanol λ (nm).			Chloroforme λ (nm).		
Thiazolium	227	–	218,3	–	–	244,1	296,5	343,2
Méthoxy-2 thiaz.	224,3	278,4	220	291,3	359,7	–	295	363,3
Éthoxy-2 thiaz.	226,8	–	218,2	290,5	–	–	295,5	360
Éthoxy-5 thiaz.	224,6	273,2	218,5	274,5	–	245,5	272	–
Méthyl-2 thiaz.	227,4	–	218,2	~241 (*e*)	–	240	295,3	364
Chloro-2 thiaz.	225,6	274,7	218,2	290	358,4	247,2	292,5	358
Chloro-4 thiaz.	225,6	~253 (*e*)	217,6	252,6	–	247,2	292,5	358
Bromo-5 thiaz.	226,2	–	218,2	–	–	245,3	297,7	341,6
Bromo-2 thiaz.	225,2	274,7	217,7	290,4	361	–	293,8	363,3
Diméthylamino-2 thiaz.	226,2	271,5	219,4	272,2	–	244,1	~290 (*e*)	–
Diméthylamino-2 me-4 thiaz.	226,2	~252 (*e*)	218,5	252	–	–	268	–
Piperidino-2 thiaz.	226	280	220,2	280	–	245,5	280,5	–
Dichloro-2.4 thiaz.	224,7	–	218	291,8	360	260	295	363

3° *Discussion.* — En solution un iodure de N-méthylthiazolium donne naissance à l'équilibre (1).



Il est d'autant plus déplacé vers la gauche que le solvant est plus polaire. L'existence de cet équilibre justifie le fait que nous n'ayons pu déterminer les coefficients d'extinction molaire avec précision.

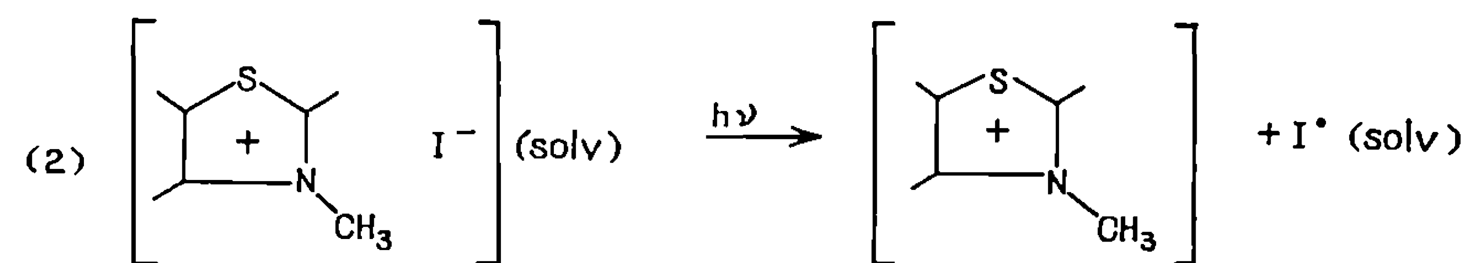
L'interprétation des résultats obtenus doit tenir compte des observations faites dans l'étude des ions halogénures monoatomiques; c'est ainsi que l'ion iodure en solution dans l'eau présente deux bandes d'absorption à 226 et 194 nm, attribuées par Franck et Sheibe ([5]) à la séparation des deux états fondamentaux de l'atome d'iode $^2P^{1/2}$ et $^2P^{3/2}$.

La différence entre ces deux états est de 0,943 eV, soit 21,74 kcal/mole ([6]). Cette hypothèse a été reprise et généralisée par Kosower ([7]) qui admet que l'absorption d'un ion iodure donne deux bandes présentant une différence d'énergie ΔE caractéristique et conduisant à un état excité avec apparition d'un atome d'iode selon le schéma



$$I^- \xrightarrow{h\nu} I^\bullet + e^\bullet$$

ou encore, dans le cas présent :



Ainsi dans le cas de l'iodure de méthylpyridinium, en solution dans le chloroforme, les auteurs [([7]), ([8])] ont observé deux bandes, dites de transfert de charge, dont les maximums sont situés à 294,5 et 379,6 nm, auxquelles correspond une différence d'énergie de 21,8 kcal/mole.

Nos résultats, avec le chloroforme comme solvant, sont similaires; nous observons, dans la plupart des cas, deux maximums, l'un vers 280 nm et l'autre vers 360 nm. Un troisième maximum apparaît vers 240 nm, mais il est souvent difficile de le repérer avec précision, car il se situe à la limite de la zone de transparence du chloroforme. Les résultats sont très différents avec l'eau et l'éthanol. Ces solvants étant plus polaires que le chloroforme, on peut considérer que l'équilibre (1) est ici davantage déplacé vers la gauche au détriment de l'espèce B. On devrait donc enregistrer

l'absorption de chacun des deux ions; or tous les produits étudiés présentent en commun une bande très intense autour de 225 nm dans l'eau et de 218 nm dans l'éthanol qui pourrait être l'homologue de la bande à 226 nm déjà signalée des solutions aqueuses d'iodures métalliques et de la bande à 220 nm des solutions éthanoliques très diluées d'iodures de cadmium ([9]).

Quant aux autres maximums apparaissant ou non à des longueurs d'onde plus élevées, ils seraient dus dans cette hypothèse à l'absorption des cations N-méthylthiazolium et peut-être aussi à des transferts de charge. Aucun calcul théorique n'est venu jusqu'à présent confirmer ces hypothèses.

Pour un solvant donné, les variations thermiques influencent l'intensité des bandes et parfois aussi la position des maximums; en général, les bandes apparaissent dans le domaine des grandes longueurs d'onde, dans l'éthanol et le chloroforme, que nous avons appelées bandes de transfert de charge, ont leur intensité qui augmente lorsque la température diminue; les autres bandes sont beaucoup moins influencées et ont des variations aléatoires. Il est à noter que la comparaison de ces spectres avec ceux des thiazoles non quaternisés ([10]) ne permet pas de dégager de corrélation simple.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

([1]) N. Menschutkin, *Z. Phys. Chem.*, 5, 1890, p. 589.
([2]) C. K. Ingold, *Structure and mecanism on organic chemitry*, Corneel University Press, 1953, p. 310.
([3]) M. Azzaro, *Thèse Sciences*, Marseille, 1962.
([4]) M. Carrega, *Thèse Sciences*, Marseille, 1959.
([5]) J. Franck et J. Sheibe, *Z. Physic*, 22 A, 1928, p. 139.
([6]) K. Mirakawa, *Z. Physik*, 109, 1938, p. 162.
([7]) E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. Schwarz et J. W. Patton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2188.
([8]) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 493, 1960, p. 2437.
([9]) J. Garcin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2284.
([10]) A. Friedmann, A. Cormons et J. Metzger, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 17.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité en Série hétérocyclique associé au C. N. R. S., Département de Chimie organique A, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse, 13-Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

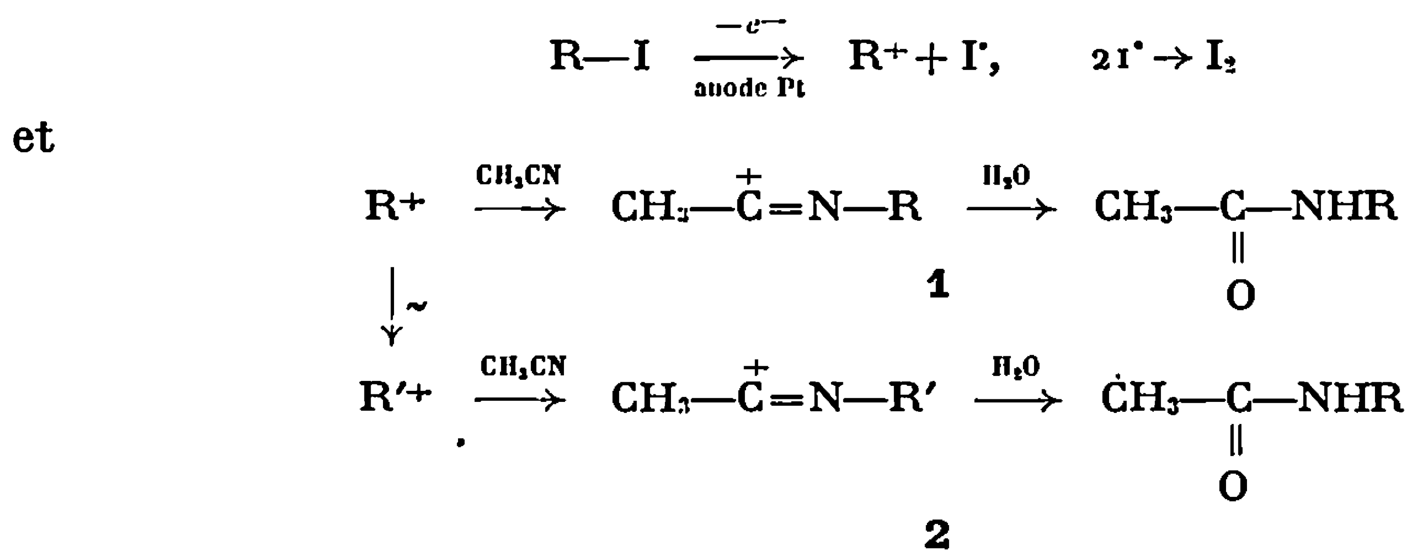
ÉLECTROCHIMIE. — *Électrooxydation d'iodures organiques en solution dans l'acétonitrile : iodure de β-phényléthyle α d_2. Transposition allylique et stéréochimie de la réaction.* Note (*) de MM. André Laurent et Robert Tardivel, transmise par M. Max Mousseron.

Par oxydation anodique de l'iodure de β-phényléthyle totalement deutérié en α, nous mettons en évidence un intermédiaire phénonium ou équivalents. Nous rapportons aussi que l'électrooxydation de la liaison C—I donne lieu à la transposition allylique et se fait avec 25 % d'inversion de configuration.

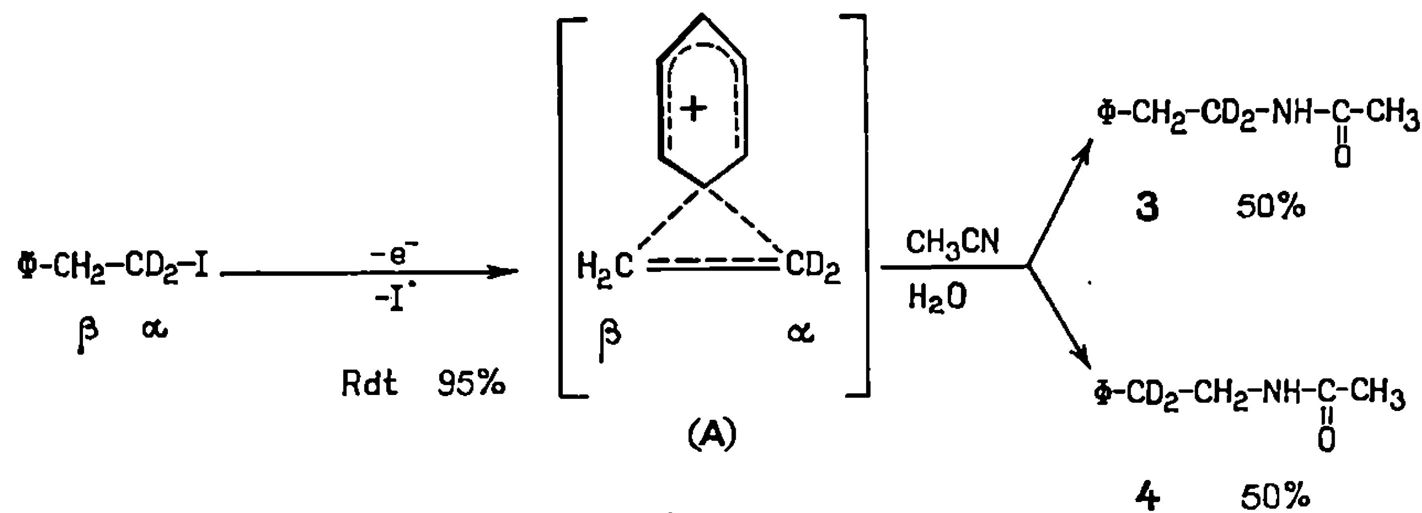
Par oxydation anodique d'iodures d'alcoyle, Miller et Hoffmann ([1]) ont montré qu'il y a passage par un intermédiaire carbocationique. Dans une précédente communication ([2]), nous avons rapporté que les carbocations ainsi formés en solution dans l'acétonitrile, peuvent réagir soit directement avec le solvant (formation de 1), soit après transposition (formation de 2). Les produits de substitution sont généralement majoritaires. Le mécanisme de la réaction peut se schématiser de la façon suivante :

$$R—I \xrightarrow[\text{anode Pt}]{-e^-} R^+ + I^\bullet, \qquad 2I^\bullet \rightarrow I_2$$

et



Jusqu'à maintenant, nous n'avons abordé que la transposition du type Wagner-Meerwein. Dans la présente communication, nous rapportons l'électrolyse de l'iodure de β-phényléthyle α-d_2, puis nous abordons l'étude de la transposition allylique. Enfin, nous décrivons, pour la première fois à notre connaissance, la stéréochimie de l'électrooxydation de la liaison C—I.



Nous avons précédemment ([2]) montré que l'iodure de β-phényléthyle donne un seul produit d'addition sur l'acétonitrile. En fait, lorsque nous électrolysons un iodure totalement deutérié en α, nous mettons en évidence

les amides α et β deutériés 3 et 4. Par dosage RMN, nous avons pu montrer que ces deux amides sont obtenus en *quantités égales*.

Nous avons vérifié sur l'iodure non électrolysé, isolé en fin de réaction, que cette transposition n'est pas due à un simple réarrangement de l'iodure lui-même [12].

Ce résultat nous laisse supposer qu'il y a, dans notre cas, un intermédiaire phénonium de structure (A) ou ses équivalents; ce qui permet d'expliquer à la fois le fait que nous n'ayons pas observé de produit résultant d'un réarrangement prototropique et le fait que nous ayons des rendements presque quantitatifs en addition sur l'acétonitrile puisque, selon Winstein [4] l'élimination à partir de la structure (A) n'est pas stéréoélectroniquement favorable en raison de la position géométrique des atomes d'hydrogène (ou de deutérium) sur les carbones C_α et C_β.

L'obtention des deux amides en proportions égales nous paraît intéressante à signaler car, s'il est bien connu qu'un groupement anisyle donne facilement lieu à la formation d'un ion phénonium au cours de réactions de solvolyse, il n'en est pas de même avec le groupe phényle. En effet, il faut utiliser un solvant peu nucléophile tel que l'acide trifluoracétique pour obtenir la formation exclusive d'un ion phénonium [10]. Avec des solvants tels que l'acide acétique ou l'acide formique (tableau), une assistance du phényle est constatée mais il y a aussi participation du solvant en tant que nucléophile.

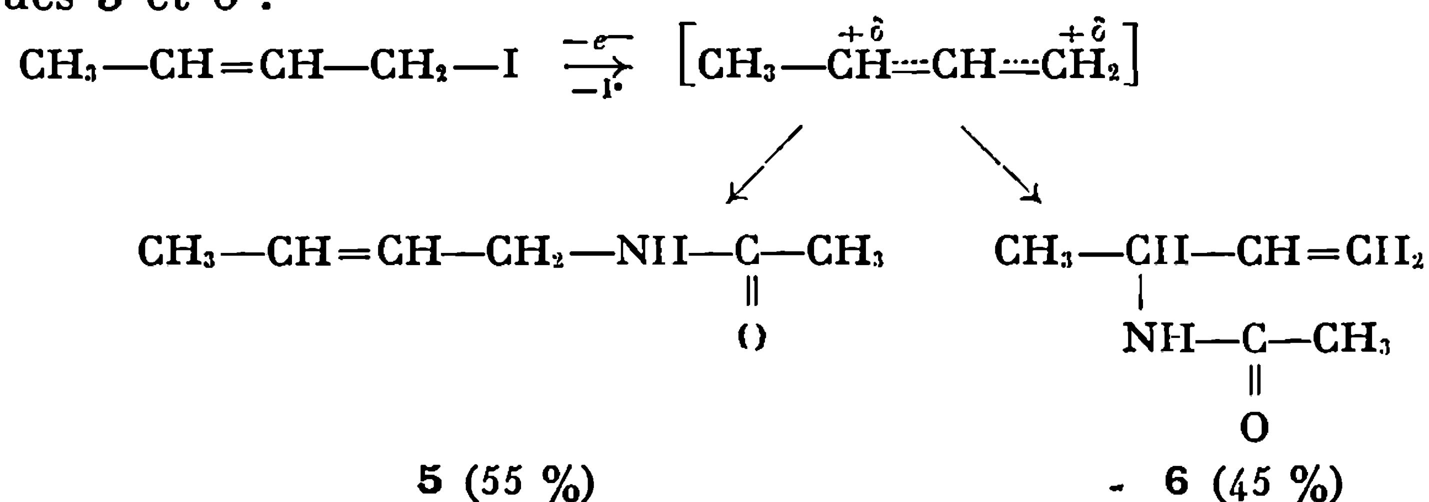
TABLEAU

Pourcentages de réarrangement dans les produits de solvolyse.

Solvant.	CH_3CO_2H.	Réf.	HCO_2H.	Réf.	CF_3CO_2H	Réf.
Nature du produit soumis à la solvolyse :						
Φ—CH_2—$^{14}CH_2OTs$	∼ 4,5	(5)	∼ 43	(5)	–	–
	24 à 33 (115°C)	(6)	44,2	(9)	–	–
Φ—CH_2—CD_2OTs	∼ 10	(7), (8)	37,1	(7)	50	(10)
Φ—CH_2—CD_2OBs	2,8 et 7	(8)	43,7	(1)	–	–

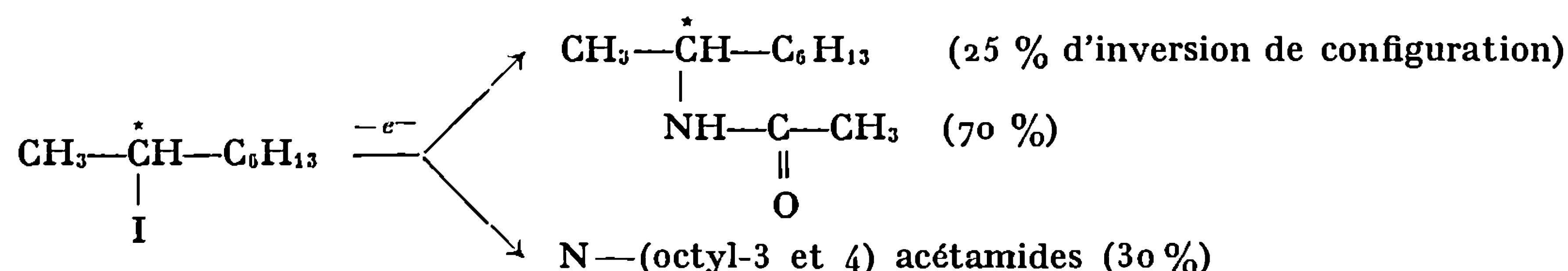
L'obtention des deux amides 3 et 4 en proportions identiques dans la réaction d'électrolyse suggère une assistance du phényle lors de la rupture de la liaison C—I˙.

Par électrolyse de l'iodure de crotyle, nous obtenons les deux amides allyliques 5 et 6 :



Signalons que l'amide 5 est majoritaire (55 %) contrairement à ce que nous avons observé dans la réaction de Ritter sur l'alcool crotylique où l'amide 5 n'intervient que pour 40 %.

Nous avons étudié la stéréochimie de l'électrooxydation sur l'iodure d'octyl-2 optiquement actif [13]. Le N-(octyl-2) acétamide se forme avec 25 % d'inversion de configuration alors que dans la réaction de Ritter sur l'octanol-2 dans le même solvant, l'inversion de configuration n'est que de 9 %.



La différence dans le déroulement de ces deux réactions se retrouve également dans l'importance relative des produits de transposition : on isole seulement 30 % de N-(octyl-3 et 4) acétamides dans la réaction d'électrolyse contre 60 % dans la réaction de Ritter.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 593.
(2) A. Laurent et R. Tardivel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 324.
(3) L. L. Miller, *Tetrahedron Letters*, 15, 1968, p. 1831.
(4) S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2071.
(5) C. C. Lee, R. Tkachuk et G. P. Slater, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 206.
(6) J. K. Coke, F. E. Mc Farlane, Mc Mourning et M. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1154.
(7) W. H. Saunders Jr., S. Aperger et D. H. Edison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2421.
(8) R. J. Jarlonski et E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4445.
(9) C. C. Lee, G. P. Slater et J. W. Spinks, *Can. J. chem.*, 35, 1957, p. 1417.
(10) J. E. Nordlander et W. Deadman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1590 et *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4409.
(11) N. Kornblum, L. Fishbein et R. A. Smiley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6261.
(12) L'iodure non oxydé est séparé des produits de la réaction par chromatographie sur colonne (SiO_2) en éluant à l'éther de pétrole. Cependant, d'après le spectre RMN, la fraction éluée à l'éther de pétrole ne correspond pas uniquement à l'iodure initial non électrolysé. La spectrographie de masse nous a permis de déterminer qu'il s'agissait d'un mélange d'iodure de β-phényléthyle α-d_2 et d'un dérivé diiodé qui, selon les données de la littérature [3], proviendrait d'une ioduration électrochimique du noyau aromatique de l'iodure non électrolysé.
(13) Le système octyle-2 a été choisi car ies relations de configuration entre les différents produits sont bien établies [11].

(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique III,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction polarographique de l'acide déhydracétique.* Note (*) de M. **Georges Le Guillanton** présentée par M. Henri Normant.

Au cours de la réduction polarographique de l'acide déhydracétique on observe une vague à 2 F correspondant à la formation d'alcool saturé; deux mécanismes sont possibles. En milieu faiblement basique la vague disparaît par suite de l'ouverture du cycle pyronique.

La réduction à l'échelle préparative sur nappe de mercure procède selon un mécanisme différent et seul le diol de duplication a été isolé. Ce diol peut se transposer avec ouverture d'un cycle pyronique. Le produit obtenu est identique à celui que l'on prépare par réduction directe de l'acide déhydracétique par KBH_4, dans certaines conditions.

Dans le cadre d'une étude sur la réduction polarographique de dérivés pyroniques nous publions dans cette Note les résultats obtenus avec l'acétyl-3 oxo-4 méthyl-6 pyrone-2 (1) ou acide déhydracétique (ADA).

O
CO—CH_3
CH_3 O O
(1)

O
CH_3 O O
(2)

O
CH_3 O CH_3
(3)

1. Étude polarographique. — Les polarogrammes sont enregistrés sur polarographe « Radiometer » PO 4 équipé du dispositif de polarographie « Tast », à 25° (1).

L'ADA étant peu soluble dans l'eau nous avons opéré dans un mélange eau-dioxanne (9 : 1) avec une concentration en dépolarisant de $2,5.10^{-3}$ M. On utilise des mélanges tampons de Britton-Robinson à force ionique constante ($\mu = 0,1$) préparés selon Coch-Frugoni (2).

Nous avons vérifié que les courants enregistrés sont bien diffusionnaires.

Les résultats rassemblés dans le tableau montrent que l'on observe une vague unique qui diminue nettement à partir de pH 7 et disparaît à pH 9 par suite de l'ouverture du cycle pyronique en milieu basique (pK 5,65) :

O
CO—CH_3
CH_3 O O

$\xrightarrow{NaOH}$ CH_3—CO—CH_2—CO—CH—CO_2Na
CO (sur CH)
CH_3

En milieu acide cette vague est très proche de la vague de décharge des protons et ceci explique les valeurs excédentaires obtenues pour le rapport I *d*/C.

TABLEAU.

Milieu.	$E_{1/2}$ (V).	I *d*/C (mA/M).	Nombre de faradays.	α (mV/u.log).
H_2SO_4 0,1 N........	—1,16	3,52	2,02	80
BR 2...............	—1,225	3,42	2,03	84
BR 3...............	—1,29	3,48	2,3	84
BR 4...............	—1,37	3,14	2,16	78
BR 5...............	—1,48	3,04	2,1	82
BR 6...............	—1,50	2,94	1,97	82
BR 7...............	—1,55	2,56	2,00	90
BR 8...............	—1,60	1,42	1,52	75
BR 9...............	—1,63	0,2	–	–

Les coulométries réalisées à différents pH indiquent la consommation de 2 F par molécule jusqu'à pH 7.

La pente de la transformée logarithmique (α) est caractéristique d'un mécanisme lent et irréversible.

La variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH se traduit par deux droites de pentes 80 et 40 mV/u.pH qui se coupent pour pH 5,65.

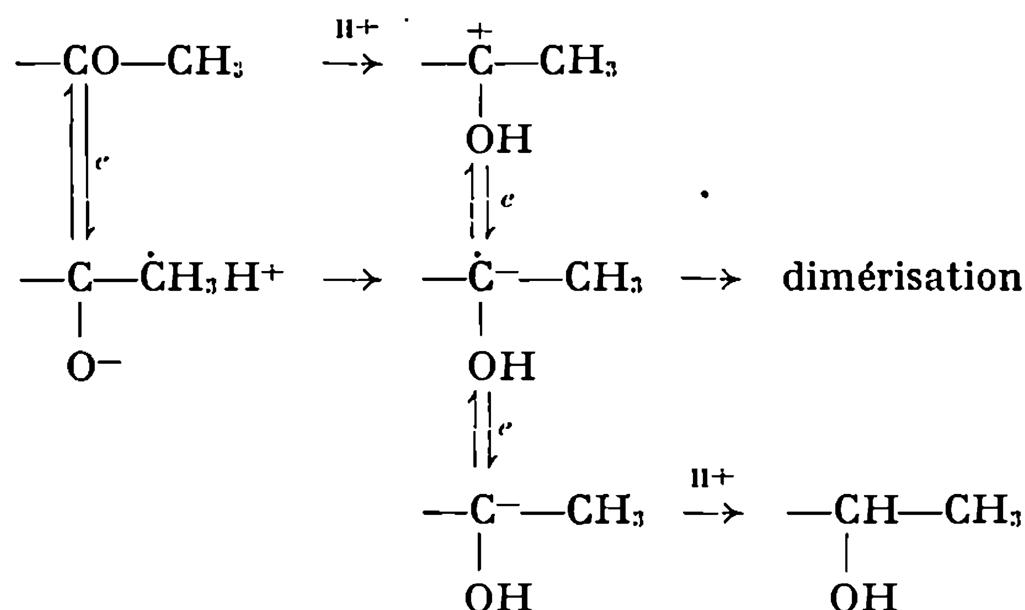
La variation de l'absorption ultraviolette, en fonction du pH, montre que le phénomène de réduction polarographique est lié à la présence de la forme acide : $\lambda_{max} = 223$ nm ($\varepsilon = 14\,000$) et 308 nm ($\varepsilon = 12\,000$). Pour la forme basique on note : $\lambda_{max} = 230$ nm ($\varepsilon = 20\,000$) et 292 nm ($\varepsilon = 9\,000$).

Nous avons vérifié que la réduction portait exclusivement sur le carbonyle extra-nucléaire car dans les mêmes conditions expérimentales l'oxo-4 méthyl-6 pyrone (2) et la diméthyl-2.6 pyrone-4 (3) ne donnent aucune vague.

2. Mécanismes. — Pour un pH inférieur à 5,65, la forte variation du potentiel de demi-vague en fonction du pH indique que la protonation du carbonyle précède la réaction électrochimique. Le potentiel de réduction du radical libre ayant une valeur voisine de celui de la réduction de la forme protonée du carbonyle, ce radical se trouve réduit dès sa formation en anion qui fixe un proton pour conduire à l'alcool saturé (mécanisme H^+, *e*, *e*, H^+) (3).

Lorsque le pH devient supérieur à 5,65 la réaction de protonation de la cétone n'est plus assez rapide et la réduction directe du carbonyle constitue

le premier stade. Les potentiels des deux réactions électrochimiques sont encore très voisins. Le stade final de la réduction est l'alcool saturé (mécanisme *e*, H^+, *e*, H^+).



3. Électrolyses préparatives. — Les résultats de l'étude polarographique laissaient prévoir que les réductions préparatives effectuées à un potentiel correspondant au sommet de la vague, conduiraient uniquement à l'alcool saturé; or le seul produit que nous ayions isolé est le diol (4) formé par duplication du radical —Ċ(OH)—CH_3. La variation du point de fusion, F 156-163° tient au fait que la réduction électrochimique fournit toujours un mélange de formes *dl* et méso ([1]). Analyse : $C_{16}H_{18}O_8$, calculé %, C 56,80; H 5,32; trouvé %, C 57,90; H 5,42. Spectre infrarouge : forte bande OH à 3 430 cm^{-1}. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 210$ nm ($\varepsilon = 19\ 500$) et 279 nm($\varepsilon = 10\ 000$).

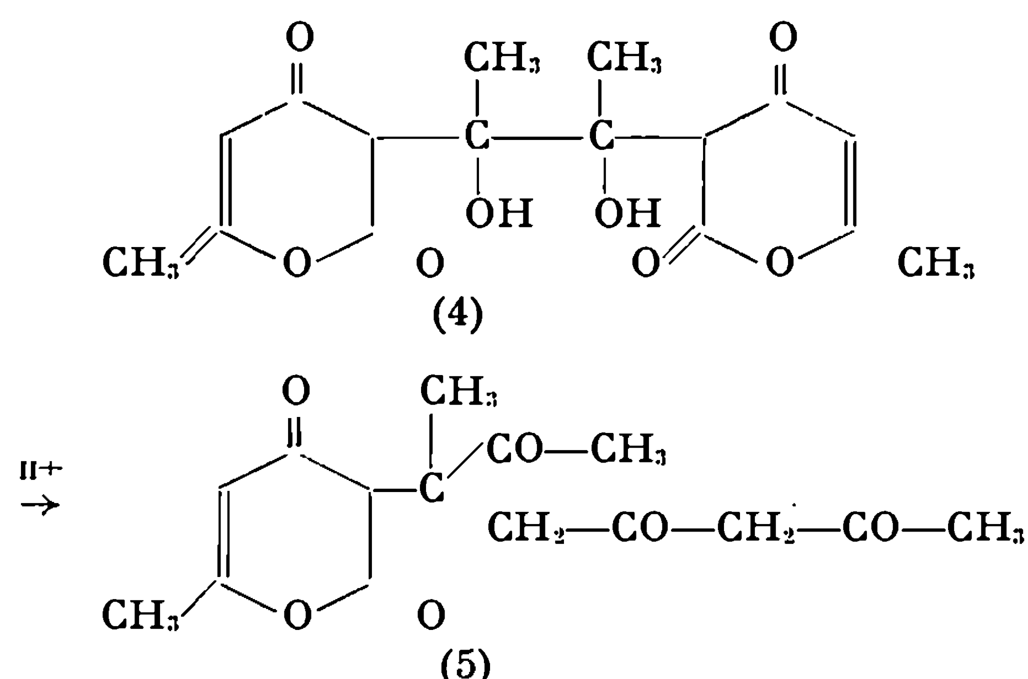
La chromatographie en phase gazeuse effectuée sur un produit brut obtenu après électrolyse indique la présence d'une faible quantité d'un second produit qui pourrait être l'alcool saturé.

Ce diol est toujours obtenu avec un excellent rendement, quels que soient le pH du mélange réactionnel et la concentration en ADA ($2,5.10^{-3}$ M à 7.10^{-2} M). Dans ces conditions le mécanisme de la réduction est différent et la grande vitesse de dimérisation du radical bloque la réaction à un stade intermédiaire. Les polarogrammes enregistrés sur nappe de mercure ne sont pas suffisamment définis pour pouvoir être interprétés.

Quand on opère en milieu acide, si on ne prend pas soin de concentrer les solutions à une température qui ne dépasse pas la température ambiante on obtient un produit qui semble être une tricétone pyronique (5), F 238° (eau). Analyse : $C_{15}H_{18}O_6$, calculé %, C 61,22; H 6,12 ; trouvé %, C 61,63; H 5,88. Masse molaire déterminée par pH-métrie (pK 6,25) et par cryométrie. Spectre infrarouge : bandes carbonyle à 1705 et 1670 cm^{-1}. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 216$ nm ($\varepsilon = 23\ 000$) et 286 nm ($\varepsilon = 15\ 600$).

Le produit (5) proviendrait de la déshydratation du diol avec transposition pinacolique complétée de l'hydrolyse et de la décarboxylation d'un cycle pyronique.

Ce produit (5) est obtenu au cours de la réduction de l'ADA par le borohydrure de potassium dans le dioxanne en présence d'acide sulfurique. Il a été montré ([5]) que la réduction de cétones par KBH_4 en présence de



peroxydes conduisait au diol de duplication; dans notre cas, les peroxydes qui se forment facilement au sein du dioxanne catalyseraient la formation du diol (4) et expliqueraient la nature du produit final.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) La hauteur de la colonne de mercure est de 50 cm. Les constantes du capillaire sont les suivantes : $m = 0{,}097$ g/mn, $t = 1$ s (capillaire plongeant dans l'eau distillée, en circuit ouvert). Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturée.

([2]) J. A. Coch-Frugoni, *Gazz. chim. Ital.*, 87, 1957, p. 403-407.

([3]) P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. comm.*, 33, 1968, p. 2548-2559.

([4]) J. H. Stocker et R. M. Jenevien, *J. Org. chem.*, 33, 1968, p. 294-297 et 2145-2146; 34, 1969, p. 2807-2813.

([5]) J. H. Stocker et D. H. Kern, *J. Org. chem.*, 35, 1970, p. 1708-1709.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. nº 14,*
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. nº 858,
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination expérimentale de la capacité calorifique et de fonctions thermodynamiques de l'alliage fer-cobalt équimoléculaire.* Note (*) de MM. **Robert Castanet** et **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La capacité calorifique vraie de l'alliage fer-cobalt équimoléculaire a été mesurée directement entre 520 et 1300°K. Cet alliage présente une transformation ordre-désordre et il a été décelé deux phénomènes partiellement superposés dont les maximums de capacité calorifique ont pour coordonnées :

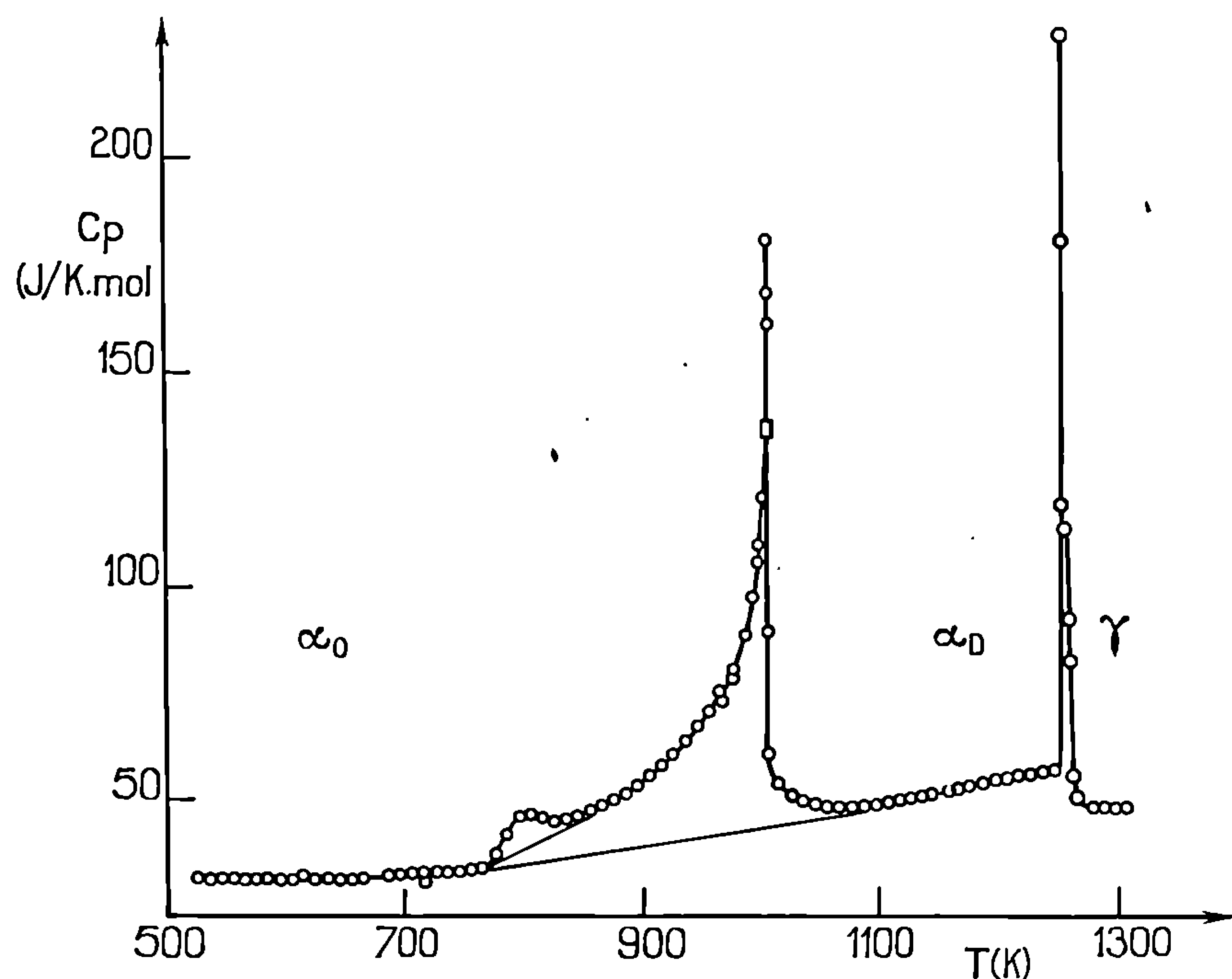
$$C_p = 45{,}6\ \mathrm{J.°K^{-1}.mole^{-1}}\ \text{à}\ 801\text{°K} \quad \text{et} \quad 184\ \mathrm{J.°K^{-1}.mole^{-1}}\ \text{à}\ 1002{,}5\text{°K}.$$

La transformation α-γ a également été étudiée :

$$\Delta C_p = 20{,}7\ \mathrm{J.°K^{-1}.mole^{-1}}.$$

Les auteurs donnent enfin les valeurs des enthalpies et des entropies de transformation.

Les alliages fer-cobalt présentant à la fois un intérêt pratique dû aux applications dans le domaine des matériaux magnétiques et théorique du fait de la transformation ordre-désordre à laquelle ils donnent lieu, nous en avons entrepris l'étude thermodynamique au moyen d'un calori-



Capacité calorifique de l'alliage équimoléculaire fer-cobalt.

Le maximum de la capacité calorifique à la température critique de transformation ordre-désordre a été mesuré avec différentes vitesses de chauffe. Les puissances de chauffage correspondant aux différents symboles sont les suivantes :

◐ P = 0,3 W; ⊙ P = 0,6 W; ○ P = 1,0 W; □ P = 2,0 W.

TABLEAU I.

Capacité calorifique
de l'alliage fer-cobalt équimoléculaire (M = 57,39).

T (°K).	C_p (J.mole^{-1}.K^{-1}).	T (°K).	C_p (J.mole^{-1}.K^{-1}).	T (°K).	C_p (J.mole^{-1}.K^{-1}).
523	30,0	793	44,5	1063	47,1
533	30,1	803	45,9	1073	47,2
543	30,1	813	44,6	1083	47,4
553	30,2	823	44,1	1093	47,6
563	30,2	833	44,7	1103	48,0
573	30,3	843	45,6	1113	48,4
583	30,4	853	46,6	1123	48,9
593	30,5	863	47,8	1133	49,5
603	30,5	873	49,0	1143	50,2
613	30,6	883	50,5	1153	50,9
623	30,7	893	52,5	1163	51,5
633	30,8	903	55,4	1173	52,1
643	30,8	913	57,2	1183	52,5
653	30,9	923	59,6	1193	53,0
663	30,9	933	62,6	1203	53,5
673	31,0	943	65,9	1213	54,0
683	31,1	953	70,0	1223	54,6
693	31,2	963	74,6	1233	55,2
703	31,2	973	79,8	1243	55,6
713	31,3	983	88,1	1253	126,3
723	31,4	993	101,0	1263	35,2
733	31,5	1003	53,4	1273	34,8
743	31,6	1013	52,6	1283	34,4
753	31,9	1023	49,8	1293	33,9
763	32,7	1033	48,4	1303	33,5
773	35,6	1043	–		
783	40,1	1053	–		

mètre adiabatique (1) déjà utilisé pour mesurer la capacité calorifique vraie de l'or entre 450 et 1220°K (2).

Un échantillon équimoléculaire a été étudié entre 520 et 1300°K (6). Les résultats sont consignés dans le tableau I et illustrés sur la figure. On voit que l'alliage présente deux maximums de capacité calorifique, à 801 et 1002,5°K, qui n'avaient encore jamais été mesurés bien que le second corresponde à une transformation ordre-désordre signalée par de nombreux auteurs. La discontinuité à 1249°K correspond à la transformation α-γ. L'étude a été effectuée à différentes vitesses de chauffe afin de vérifier l'importance de ce paramètre. On constate que la température critique de la transformation ordre-désordre est indépendante de cette vitesse, alors que le maximum observé de la capacité calorifique en est fonction et les valeurs citées ci-dessous sont des valeurs extrapolées à vitesse nulle : à 801°K :

$$C_p = 45,6 \text{ J.°K}^{-1}\text{.mole}^{-1}$$

et à 1002,5°K :

$$C_p = 184\ J.°K^{-1}.mole^{-1}.$$

Au point de transformation α-β, la capacité calorifique des deux phases prend les valeurs suivantes :

$$C_p = 56,0\ J.°K^{-1}.mole^{-1} \quad à\ 1248,6°K,$$
$$C_p = 35,3\ J.°K^{-1}.mole^{-1} \quad à\ 1253,2°K.$$

Nous avons observé cette transformation dans un intervalle de 4,6°K; W. B. Kendall et R. Hultgren ([3]), étudiant un échantillon de fer-cobalt à 69,1 % at. Fe avaient noté un intervalle de 5°K.

TABLEAU II.

Enthalpie et entropie de la transformation ordre-désordre en fonction de la température.

T (°K).	$\Delta H_{O.D}$ (J.mole⁻¹).	$\Delta S_{O.D}$ (J.°K⁻¹.mole⁻¹).	T (°K).	$\Delta H_{O.D}$ (J.mole⁻¹).	$\Delta S_{O.D}$ (J.°K⁻¹.mole⁻¹).
761.......	0	0	929.......	1 782	2,06
769.......	9,2	0,012	937.......	1 958	2,25
777.......	20,7	0,027	945.......	2 183	2,49
785.......	64,3	0,083	953.......	2 422	2,74
793.......	138	0,176	961.......	2 615	2,94
801.......	234	0,296	969.......	2 921	3,25
809.......	314	0,395	977.......	3 205	3,55
817.......	393	0,490	985.......	3 515	3,86
825.......	471	0,584	993.......	4 009	4,36
833.......	533	0,659	1001.......	4 601	4,95
841.......	597	0,735	1009.......	4 952	5,30
849.......	675	0,827	1017.......	5 042	5,38
857.......	751	0,915	1025.......	5 090	5,43
865.......	836	1,013	1033.......	5 120	5,46
873.......	918	1,108	1041.......	5 141	5,48
881.......	997	1,197	1049.......	5 155	5,49
889.......	1125	1,342	1057.......	5 164	5,50
897.......	1217	1,444	1065.......	5 171	5,51
905.......	1339	1,578	1073.......	5 175	5,51
913.......	1486	1,739	1081.......	5 177	5,52
921.......	1633	1,899	1089.......	5 177	5,52

Par intégration graphique fractionnée de la fonction $C_p = f(T)$, nous avons calculé les enthalpies et entropies, $\Delta H_{O.D}$ et $\Delta S_{O.D}$, de la transformation ordre-désordre en fonction de la température (tableau II). Les valeurs globales sont les suivantes :

$$\Delta H_{O.D} = 5,2°kJ.mole^{-1},$$
$$\Delta S_{O.D} = 5,5\ J.°K^{-1}.mole^{-1}.$$

Pour la transformation α-γ, nous avons trouvé :

$\Delta H_{\alpha\text{-}\gamma} = 5{,}59^{\circ} k\text{J.mole}^{-1}$ [écart type = $0{,}08^{\circ} k\text{J.mole}^{-1}$ (sur 5 déterminations)],
$\Delta S_{\alpha\text{-}\gamma} = 4{,}48\ \text{J.}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{.mole}^{-1}$.

Notre valeur de $\Delta H_{\alpha\text{-}\gamma}$ est donc supérieure à celle mesurée par Kendall et Hultgren (2) $4{,}65^{\circ} k\text{J.mole}^{-1}$, sur un échantillon à 69,1 % at. Fe, ne présentant pas de transformation ordre-désordre.

Signalons enfin que les températures de transformation observées sont en bon accord avec les travaux de W. C. Ellis et E. S. Greiner (4) d'une part, et avec ceux de Viting (5) d'autre part.

Dans un mémoire ultérieur, nous donnerons les fonctions $(H_T - H_{523})$ et $(S_T - S_{523})$ de l'alliage équimoléculaire fer-cobalt.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) A. Ferrier, I. R. S. I. D., demande de brevet, France 70/32.988.

(2) R. Castanet et A. Ferrier (à paraître).

(3) W. B. Kendall et R. Hultgren, *Trans. A. S. M.*, 53, 1961, p. 207-213.

(4) W. C. Ellis et E. S. Greiner, *Trans. A. S. M.*, 29, 1941, p. 415-431.

(5) L. M. Viting, *J. Neorg., Chim.*, II, 4, 1957, p. 845-851.

(6) Les températures sont exprimées en E. I. P. T. (1948).

*(Laboratoire
de Thermodynamique appliquée,
Institut de Recherches
de la Sidérurgie française, IRSID,
185, rue du Président-Roosevelt,
78-Saint-Germain-en-Laye,
Yvelines.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la diffusion de l'argent dans le fer α.* Note (*) de M[lles] **Anne Bondy** et **Viviane Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le coefficient de diffusion de l'argent 110 dans le fer α a été mesuré dans un domaine de température compris entre 748 et 888°C.

Ils peuvent être représentés par la relation

$$D = 1{,}95.10^{3} \exp - \frac{69\,000}{RT},$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Les coefficients de diffusion de l'argent dans le fer α ont été mesurés en utilisant l'isotope radioactif ^{110}Ag émetteur β-γ de 270 jours de période. Les échantillons utilisés dans notre étude sont constitués par des cylindres de 10 mm de diamètre de fer Armco à gros grain préparé par recristallisation

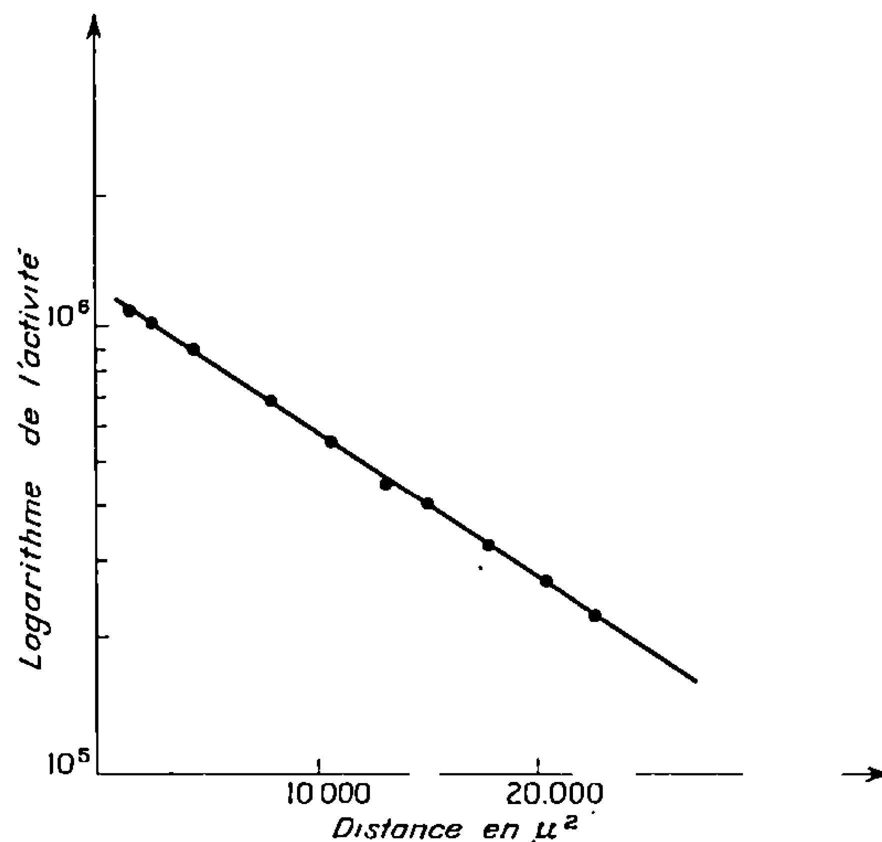


Fig. 1. — Diffusion en volume de l'argent dans le fer α.
Échantillon traité 15 jours à 880°C.

secondaire. Un dépôt d'isotope radioactif ^{110}Ag est réalisé sur une surface plane par évaporation sous un vide de 10^{-6} Torr. Les recuits de diffusion sont ensuite réalisés sous atmosphère d'argon purifié pour éviter l'évaporation du dépôt actif. Les températures de recuit comprises entre 748 et 888°C ont été maintenues pendant des durées variant de 7 à 29 jours.

Après le traitement thermique les échantillons sont sectionnés au tour parallèlement à la surface du dépôt et l'activité β des copeaux mesurée

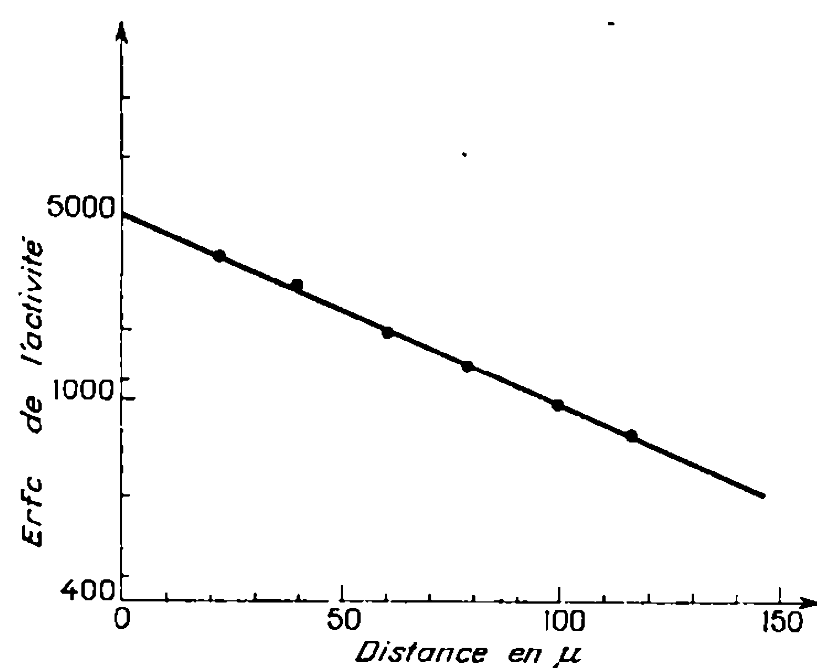


Fig. 2. — Diffusion en volume de l'argent dans le fer α.
Échantillon traité 15 jours à 846°C.

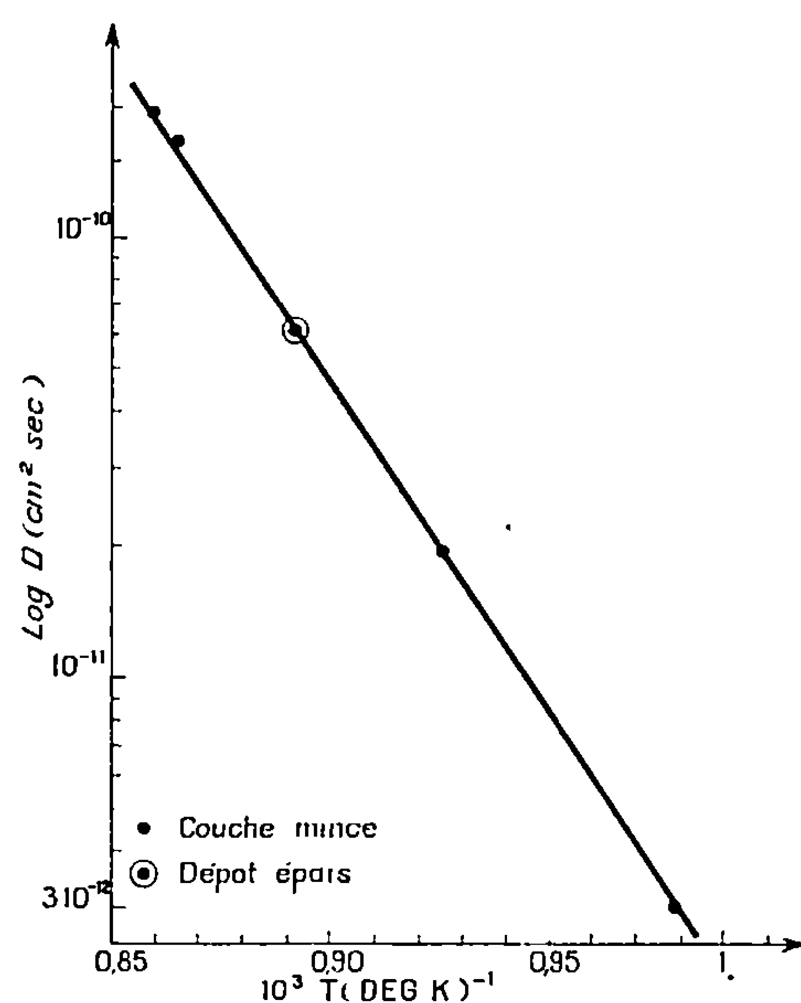


Fig. 3. — Diffusion en volume de l'argent dans le fer α.
Courbe D = $f(1/T)$.

après dissolution dans l'acide nitrique. La solution de l'équation de diffusion correspondant à nos conditions expérimentales est suivant l'épaisseur du dépôt de ^{110}Ag :

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp \frac{-x^2}{4 D t} \quad \text{pour un dépôt mince}$$

et

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D t}} \quad \text{si le dépôt est épais;}$$

C_0 est la concentration initiale d'isotope;

M, la quantité de matière déposée par évaporation par unité de surface; $C(x, t)$, la concentration en ^{110}Ag à la distance x pour un temps t de diffusion; D, le coefficient de diffusion.

Les courbes activité-pénétration (*fig.* 1 et 2) suivent bien les lois prévues par la solution de l'équation de Fick et semblent ainsi indiquer une contribution négligeable de la diffusion intergranulaire au transport des atomes de ^{110}Ag. Afin de le vérifier nous avons néanmoins effectué des autoradiographies sur des sections parallèles au front de diffusion qui ne mettent en évidence aucune diffusion préférentielle le long de courts-circuits.

Les coefficients de diffusion mesurés au cours de ces expériences sont portés dans le tableau suivant :

T (°C).....	888	883	846	808	748
D.........	$1,9.10^{-10}$	$1,7.10^{-10}$	6.10^{-11}	$1,9.10^{-11}$	$3,7.10^{-12}$.

Le logarithme du coefficient de diffusion variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 3) nous avons déterminé l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 caractérisant la diffusion du ^{110}Ag dans le fer α, on trouve

$$Q = 69\,000 \text{ cal/at.g},$$
$$D_0 = 1,95.10^{3} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(*Section de Recherches*
de Métallurgie physique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mécanismes et cinétique de la mise en ordre* DO_3 *en phase unique de type* Fe_3Al. Note (*) de M. **Lucien Rimlinger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce mécanisme a été étudié à la fois par dilatométrie isotherme et par microscopie électronique. Il débute par la germination de petites zones ordonnées 1/2 ⟨001⟩ qui obéit à la loi de Johnson et Mehl; la croissance ultérieure de ces zones se réduit au phénomène classique de grossissement de grain dans un métal pur.

Les alliages ont été préparés suivant la technique de fusion sous argon déjà décrite au cours de nos travaux sur le diagramme de transformation des alliages Fe-Al [(1), (2)].

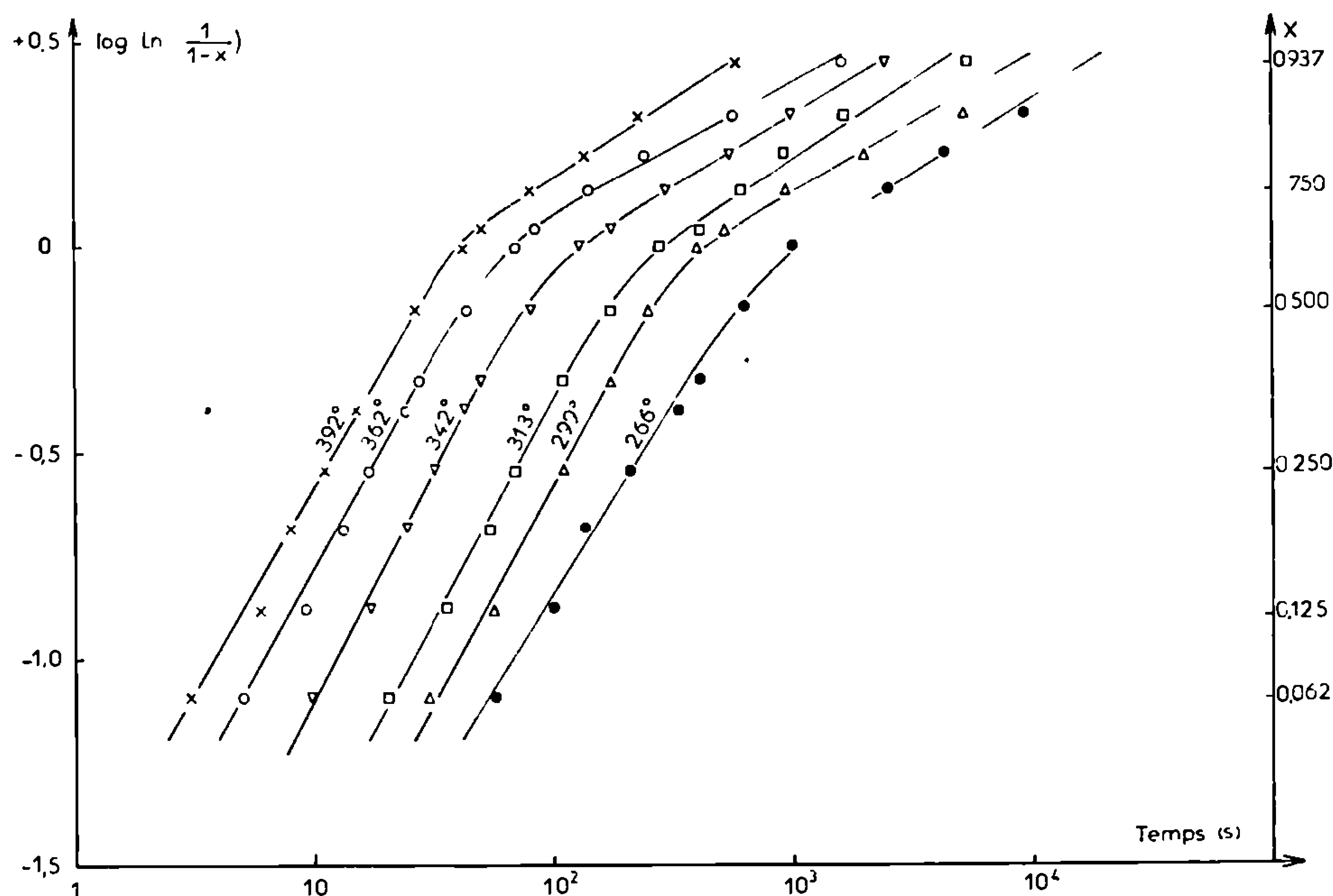


Fig. 1. — Représentation logarithmique des courbes dilatométriques isothermes de mise en ordre DO_3 d'un alliage à 25,6 at. Al %.
Pour des températures inférieures à 400°C, le degré d'ordre à grande distance de l'alliage est pratiquement indépendant de la température.

L'étude dilatométrique en condition isotherme a pu être menée à bien grâce au dilatomètre électronique à capteur inductif décrit par M. Degois (3). L'extrême sensibilité de cet appareil permet d'enregistrer, dans de bonnes conditions, des variations de longueur d'échantillon de l'ordre de 5.10^{-4}

en valeur relative entraînées par la transformation ordre-désordre. Cette méthode nous avait déjà permis d'établir les courbes TTT [3] de l'alliage de composition Fe_3Al. Elles ont bien l'allure classique de celles des transformations avec germination et croissance.

En microscopie électronique, l'emploi d'une platine chauffante nous a permis l'étude directe, sur lames minces, du premier stade de la transformation, c'est-à-dire l'apparition des domaines antiphases $1/2\langle 001\rangle$ de la structure ordonnée $DO_3(Fe_3Al)$. Tous les revenus isothermes sont effectués sur des échantillons d'alliages préalablement trempés dans une

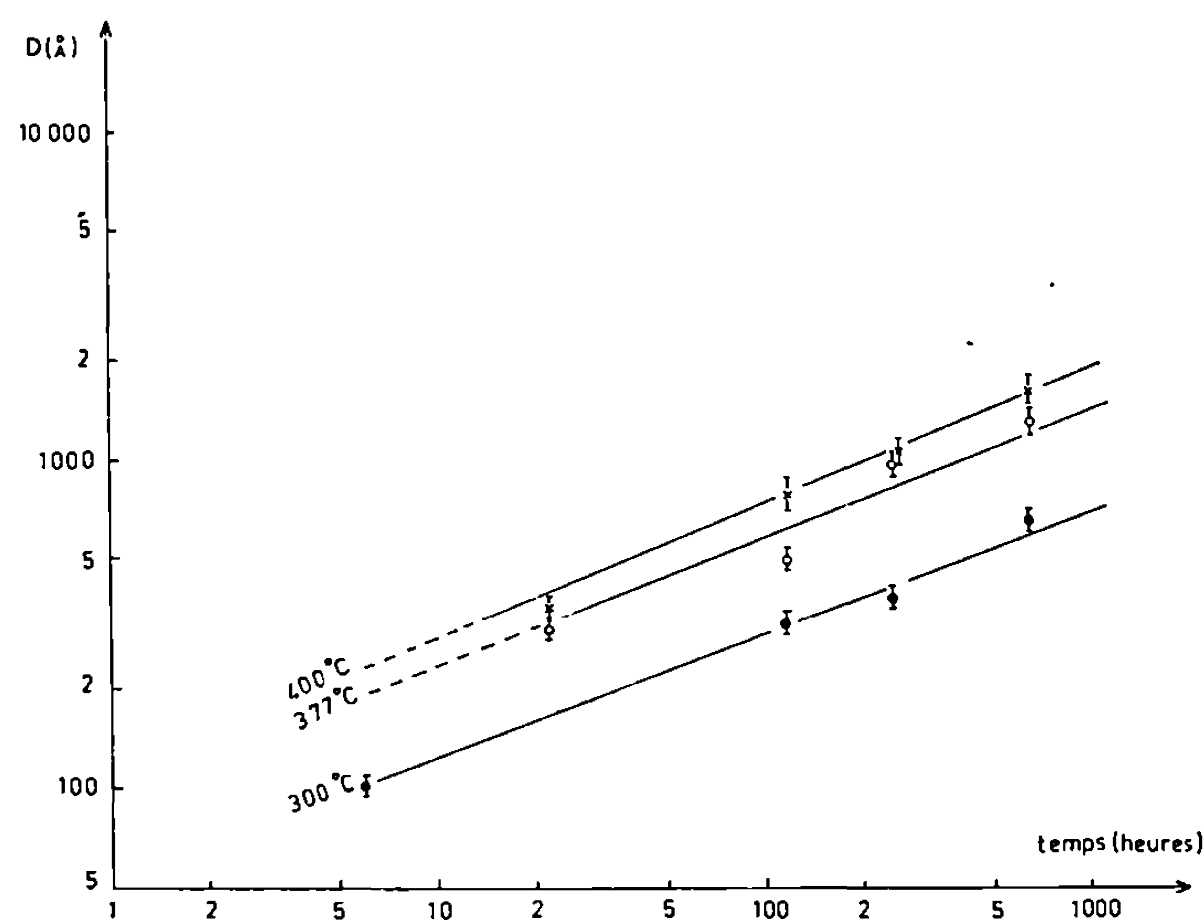


Fig. 2. — Représentation logarithmique, en fonction du temps, des variations isothermes de la taille moyenne des domaines antiphases $1/2\langle 001\rangle$. Alliage à 23,8 at. Al %.

solution aqueuse glacée à 10 % NaCl depuis la température de 600°C qui appartient au domaine de stabilité de la structure $B_2(FeAl)$.

La description la plus correcte des phénomènes dilatométriques est donnée par l'équation de Johnson et Mehl $1 - x = \exp - (Kt)^n$ qui s'applique bien aux transformations par germination et croissance. On voit sur la figure 1 que cette équation est parfaitement satisfaite jusqu'à un degré d'avancement $x = 0,65$, avec un exposant n très voisin de 1. Cette valeur de l'exposant traduirait, d'après Burgers et Groen [4], une cinétique de germination seule.

Si l'on suppose que la forme linéaire de l'expression de Johnson et Mehl est encore utilisable pour $0,65 < x < 0,93$, on obtient $n \simeq 0,4$, ce qui ne semble pas correspondre à un mécanisme de transformation bien connu.

Les examens au microscope électronique mettent en évidence une germination rapide de petites zones ordonnées $1/2\langle 001\rangle$. Ces zones,

parfaitement stables au cours de la période initiale, coalescent ensuite sous la forme de domaines antiphases classiques dont la taille tend vers une limite. La représentation de ce phénomène de coalescence conduit à une loi de la forme $D^2 = kt$ qui est identique à l'expression du grossissement du grain dans un métal pur (*fig.* 2). Dans le cas où les alliages présentent des structures partiellement écrouies, on constate que la germination des zones ordonnées se fait suivant le même mécanisme de germination suivie de croissance. Cette croissance peut être limitée par les conditions cinétiques de la recristallisation.

Ainsi, la mise en ordre DO_3 en phase unique Fe_3Al comprend trois périodes successives (*fig.* 3) :

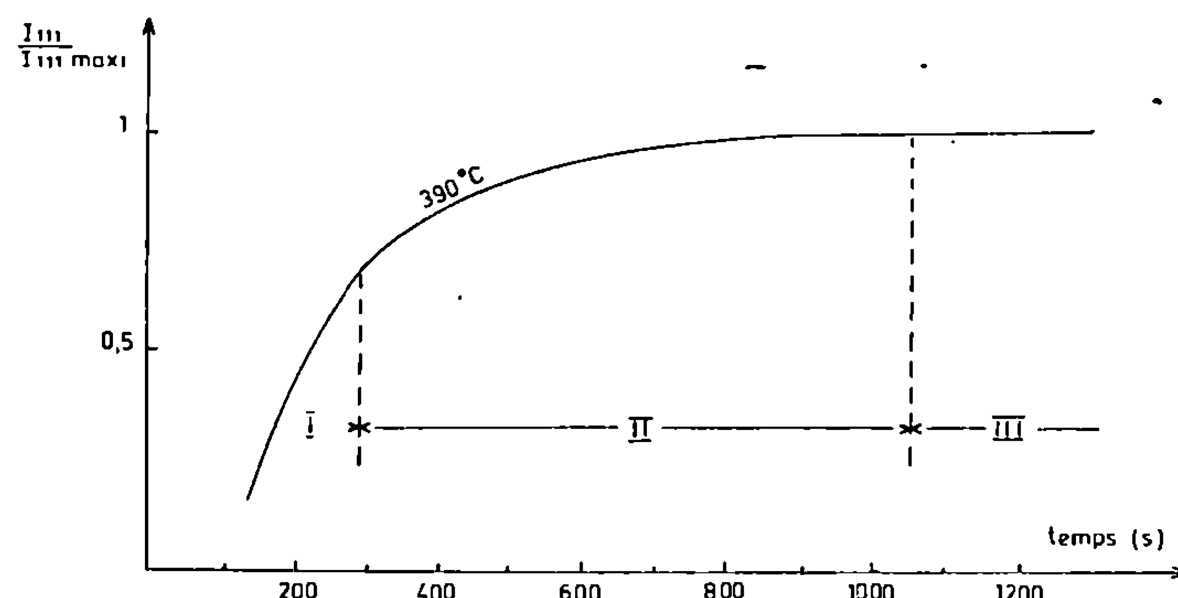


Fig. 3. — Isotherme 390°C de variations, en fonction du temps, du rapport des intensités de réflexion de surstructure $I_{111}/I_{111\,max}$. Alliage à 23,8 at. Al %.

Les parties I, II et III de la courbe correspondent aux trois périodes de la transformation isotherme de mise en ordre $DO_3(Fe_3Al)$.

I. Une germination rapide de petites zones ordonnées dont la taille ne croît sensiblement qu'au cours de la troisième période. Ce premier stade représente les 2/3 de l'amplitude de la transformation globale de mise en ordre.

II. Un perfectionnement de l'ordre à grande distance par croissance du degré d'ordre dans ces zones sans grossissement apparent.

III. Une coalescence des zones en domaines lorsque l'ordre à grande distance de l'alliage a pratiquement atteint sa valeur maximale. La taille finale de ces domaines dépend uniquement, pour un alliage donné, de la température de recuit.

Ces mécanismes de transformation impliquent des énergies d'activation voisines de 20 kcal/mole, ce qui est nettement inférieur aux énergies d'autodiffusion ou de diffusion des atomes formant l'alliage. Il semble

que le mécanisme de la croissance pourrait s'expliquer par de simples déplacements de défauts constituant les parois antiphases.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) L. RIMLINGER, A. PIANELLI et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148; L. RIMLINGER, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, n° 10, 1967, p. 847.

(2) L. RIMLINGER, *Thèses*, Nancy, 1969.

(3) M. DEGOIS et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 265, 1962, p. 3185; M. DEGOIS, *Thèses*, Nancy, 1962 et Rapport C. E. A., R 2340, 1963.

(4) W. G. BURGERS et L. J. GROEN, *Dis. Faraday Soc.* (G. B.), 23, 1957, p. 183.

(*Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n°* 26,
*Groupe de Métallurgie,
ENSMIM,
parc de Saurupt,*
54-*Nancy,
Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques du type* Cr 18/Ni 10 *et dérivés dans les solutions concentrées bouillantes de chlorure de magnésium.* Note (*) de MM. **André Desestret** et **Gerhard Hermann Wagner**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que certains détails du mode opératoire des essais de corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables austénitiques dans une solution de chlorure de magnésium concentrée bouillante affectent d'une manière très importante les résultats. C'est ainsi que le phénomène du « temps d'incubation » souvent observé, et qui se manifeste par une importante baisse du potentiel électrochimique au début de l'essai, semble surtout lié au fluage sous corrosion du métal, les très nombreuses marches de glissement débouchant à la surface causant une corrosion généralisée importante, mais empêchant aussi la fissuration. Les observations faites permettent également de mieux saisir l'importance des facteurs cristallographiques dans les processus de fissuration.

La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables est souvent étudiée en utilisant une solution concentrée bouillante de chlorure de magnésium, à 153°C, contenant environ 44 % en poids de sel sec. Ce milieu cause très rapidement des fissures, malheureusement les résultats sont souvent très différents de ceux que l'on peut obtenir dans des solutions diluées de chlorures, à des températures analogues [(1), (2), (3)]. En outre, les conditions expérimentales doivent être parfaitement précisées : non seulement l'état de surface des éprouvettes (4), ou le mode de mise en contrainte, mais aussi la manière de préparer la solution (7). Il reste cependant un point dont l'importance paraît souvent être négligée : la succession des opérations au début même des essais [(5), (6)]. Par exemple, les éprouvettes sont mises en charge à la température ambiante, disposées dans le récipient d'essai, puis la solution bouillante concentrée de chlorure de magnésium est versée dans ce récipient [(7), (8)]. On peut aussi verser la solution chaude et attendre plus ou moins longtemps avant d'appliquer la contrainte [(1), (2), (10)].

Avec un acier à 18 % de chrome et 10 % de nickel, lorsque la charge dépasse la limite élastique $E_{0,2}$ à 153°C, on observe, dans les deux cas, une baisse importante du potentiel électrochimique de l'échantillon, de — 300 mV (E. C. S.), jusqu'à — 400 mV, ou même — 420 mV si la contrainte est très élevée. (*fig* 1 *a*, courbe 1). Le potentiel reste ensuite compris entre — 400 et — 360 mV pendant quelques dizaines de minutes. On peut interpréter ces observations par l'existence de conditions électrochimiques qui correspondraient à une corrosion générale du type actif, causée fort probablement par la déformation plastique qui dépolarise la réaction anodique de dissolution [(1), (2), (9), (11), (12), (13)], sans modifier la réaction cathodique (13).

Pour les aciers contenant en plus du molybdène, ce phénomène apparaît seulement lorsque les charges sont assez élevées (*fig.* 1 *b*, courbe 1). Si la contrainte est peu supérieure à la limite élastique, le potentiel recommence immédiatement à croître, après la chute initiale au moment de la mise

Cr 18/Ni 10/C 0,03; Cr 18/Ni 12/Mo 2,2/C 0,03.
Contrainte $\sigma = 2\ E_{0,2}$ (150°C).

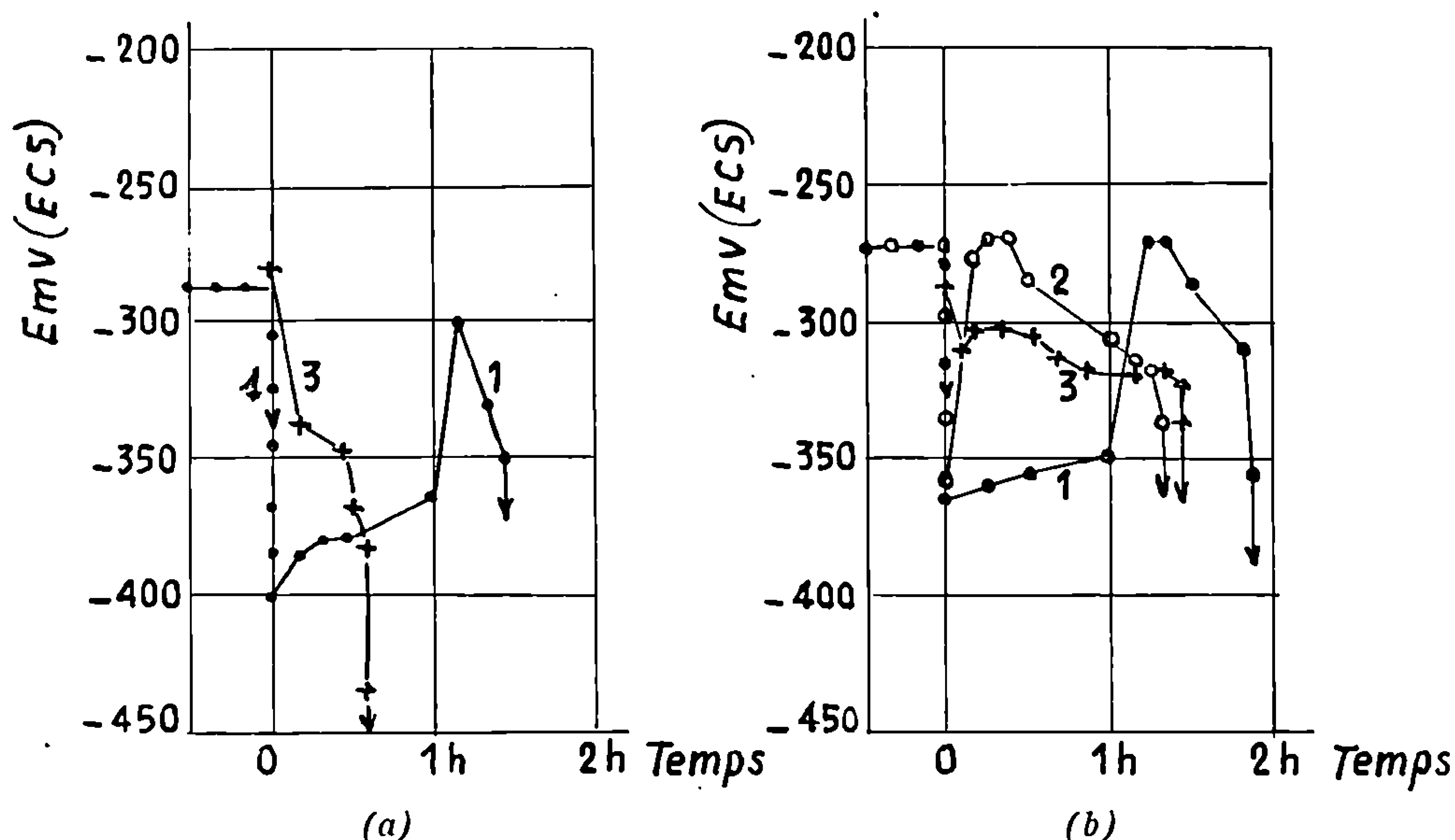


Fig. 1. — Variation du potentiel dans le temps.

1 ●——● } Fils chargés 20 h après avoir versé la solution chaude (1er mode opératoire).
2 ○——○ }
3 +——+ Fils chargés à froid, sous argon, maintien à 150°C pendant 24 h, la solution chaude étant ensuite versée (2e mode opératoire).

en charge (courbe 2). Nous avons proposé d'expliquer ces différences par une plus grande vitesse de repassivation des aciers au molybdène [9]. Or, cela est admis, la corrosion sous contrainte apparaît seulement sur du métal passif, et là serait la raison pour l'absence de fissurations lors du séjour à des potentiels bas, actifs, celles-ci se formant seulement après la repassivation, qui se manifeste par la remontée du potentiel [[6], [8], [9], [11]]. Dans ces conditions, la première partie de l'essai ne serait pas directement liée à la fissuration sous contrainte proprement dite. On pourrait alors comprendre pourquoi les aciers au molybdène ont, seulement dans certaines conditions opératoires, une durée de vie apparemment plus faible. Pour préciser tous ces points, nous avons effectué des essais en tentant d'éliminer la période initiale de déformation plastique, lors de la mise en charge, et aussi lors du fluage de l'échantillon pendant le chauffage : la cellule d'essai était d'abord remplie d'argon, l'éprouvette [en forme de fil poli par polissage électrolytique [18]] était chargée à froid, puis maintenue à 150°C, pendant environ une journée, avant de verser la solution de chlo-

rure de magnésium. Les variations de potentiel sont alors d'allure très différentes des précédentes, comme le montrent les courbes 3 des figures 1 *a* et 1 *b*; on note d'abord, au remplissage de la cellule, une chute encore assez rapide, mais moins importante, qui se ralentit après quelques minutes, pour s'accélérer à nouveau, juste avant la rupture. Remarquons que ces courbes 3 ressemblent à la partie finale des courbes 1 et 2 : la durée de la phase finale à ces dernières correspond avec une bonne approximation à la durée totale des premières, qui sont d'ailleurs beaucoup plus reproductibles. On observe alors une durée de vie plus longue pour l'acier au molybdène.

La première partie des courbes du type 1 ou 2 a souvent été décrite comme la « période d'incubation » du phénomène, et diverses explications en ont été données : rupture d'un film d'oxyde qui se reforme ensuite [(7), (8), (11)], formation et diffusion de dislocations (6), diffusion de l'azote et effet de vieillissement (5), enrichissement superficiel en nickel (14). Nous avons essayé d'étudier ce point en détail en effectuant des examens d'échantillons au microscope électronique à balayage (10). Un échantillon témoin ayant seulement flué sous argon à 150°C, sans subir l'essai de corrosion, montre très nettement sur sa surface les lignes de glissement (*fig.* 2). Avec le deuxième mode opératoire (courbe du type 3), l'aspect est tout à fait semblable, quelques lignes de glissement étant cependant attaquées (*fig.* 3 et 4). Par contre, sur un échantillon soumis au premier mode opératoire (courbes du type 1 et 2), on observe que toutes les lignes de glissement sont très nettement mises en évidence par la corrosion (*fig.* 5).

Il semble donc bien qu'une attaque généralisée des marches de glissement se produise pendant la période initiale de séjour à bas potentiel des courbes du type 1 ou même 2. La dépolarisation de la réaction anodique est causée par l'apparition continue de marches de glissement en mouvement, non protégées par un film passif [(11), (15), (10), (17)]. La fissuration par dissolution anodique localisée n'est alors pas possible, les sites de dissolution étant trop nombreux. Il faut attendre, le fluage devenant suffisamment lent, que la plupart des marches de glissement se repassivent, avec augmentation du potentiel, laquelle est liée à une diminution de la

EXPLICATION DE LA PLANCHE.
Surface de l'éprouvette.

Fig. 2. — Témoin maintenu chargé pendant 24 h, *sous argon, sans solution.*

Fig. 3. — Échantillon chargé à 150°C, sous argon, *avant* de verser la solution (courbes du type 3, *fig.* 1).

Fig. 4. — Idem. Fissurations selon trois directions, sur des piqûres.

Fig. 5. — Échantillon chargé 20 h *après* avoir versé la solution (courbes du type 2 ou 3, *fig.* 1).

Micrographies faites au Laboratoire d'émission électronique
de la Faculté des Sciences de Lyon.

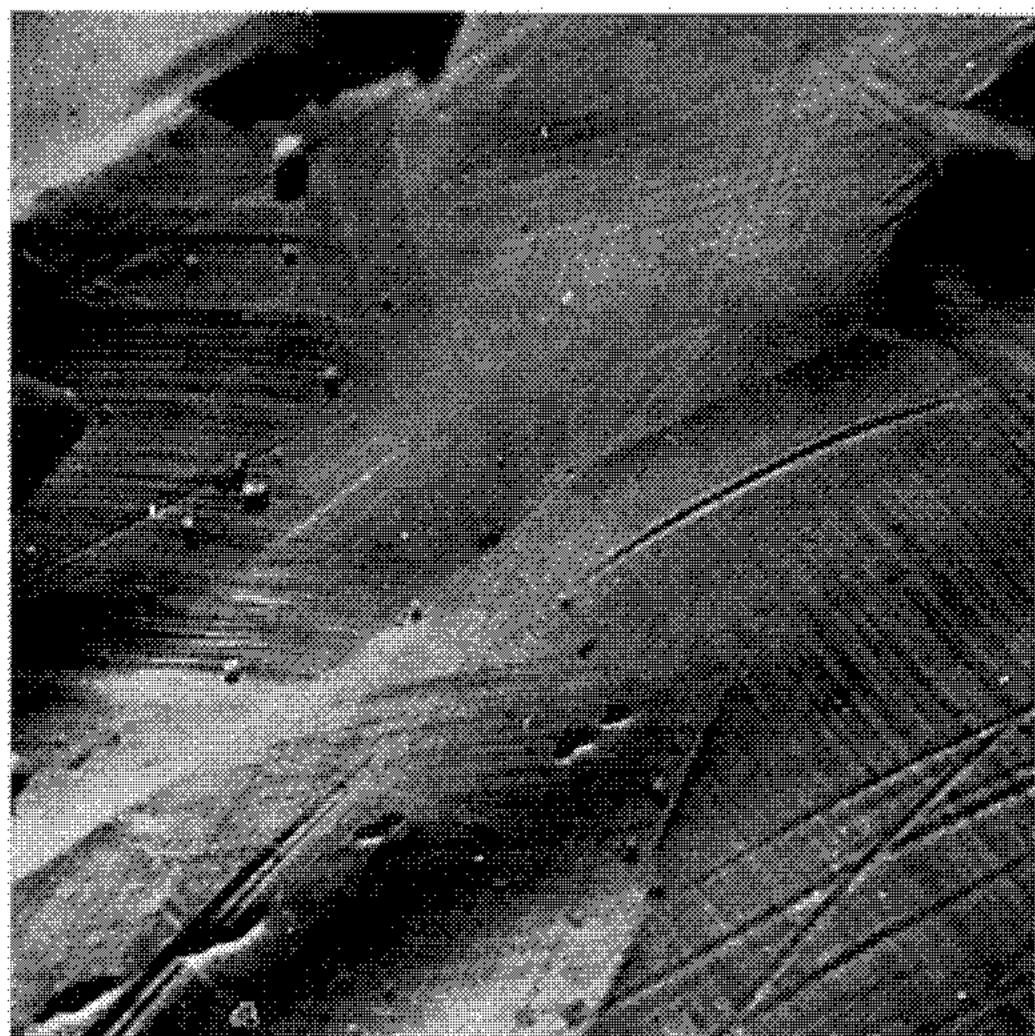


Fig. 2. — (G × 1300).



Fig. 3. — (G × 1300).

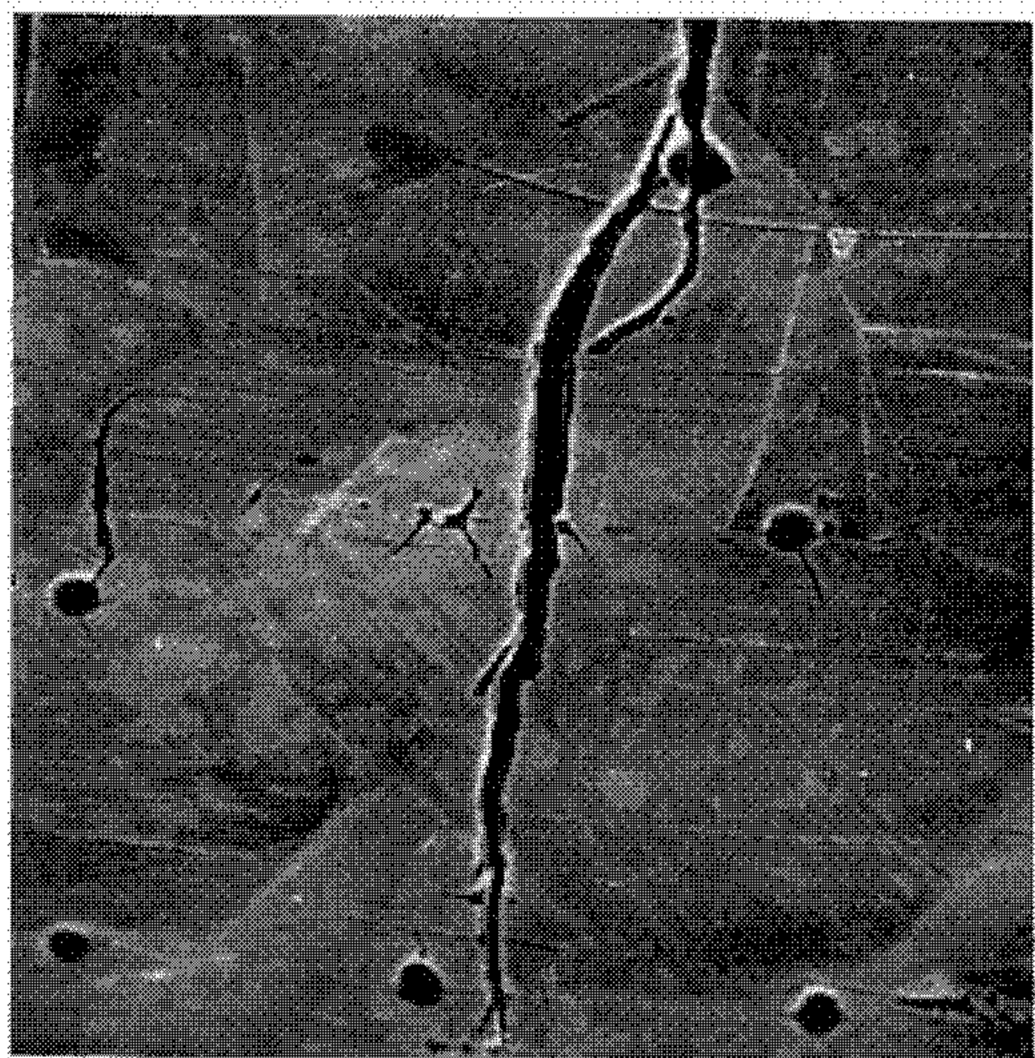


Fig. 4. — (G × 650).



Fig. 5. — (G × 1300).

vitesse de dissolution. Alors, en certains sites, la vitesse de glissement restant supérieure à la vitesse de repassivation, une forte dissolution anodique, très localisée maintenant, peut conduire à la fissuration ([17]). De tels sites pourraient être constitués par des intersections de plans de glissement orientés de façon favorable par rapport à la direction de la contrainte, ainsi qu'on peut le distinguer sur la figure 5 en bas à gauche.

Lorsqu'on utilise le deuxième mode opératoire (courbes du type 3), les sites anodiques sont, dès le début, peu nombreux et la dissolution anodique localisée immédiatement possible, d'où l'absence d'un « temps d'incubation ». Les figures 3 et 4 montrent que la fissuration commence sur certaines lignes de glissement, provoquées éventuellement par des piqûres lorsque l'orientation par rapport à la contrainte est favorable. Avec ce deuxième mode opératoire, le classement entre aciers au molybdène, plus résistants, et aciers sans molybdène, devient analogue à celui obtenu dans les solutions diluées de chlorures [(2), (15)]. On étudie alors véritablement les phénomènes d'incubation, très rapides dans les solutions concentrées, et de propagation, en éliminant les effets parasites dus au fluage qui cause une corrosion généralisée. Ces effets peuvent fausser les résultats surtout lorsque les dimensions de l'éprouvette sont faibles et la durée totale de l'essai assez courte.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) V. Cihal, A. Desestret et G. H. Wagner, *Métaux, Corrosion, Industries*, 45, 1970, n° 534, p. 41-60.

(2) Rapport EURATOM n° 3764 *f*, 1968 (CAFL-EURATOM), 1re partie; A. Desestret, G. H. Wagner et Ph. Berge, Communication au 4e Congrès international de la Corrosion métallique, Amsterdam, 7-14 septembre 1969, J. Hochmann et coll.

(3) H. Coriou, L. Grall, M. Pelras et H. Willermoz, 8e Colloque de Métallurgie du C. E. A., Cadarache, 25-26 juin 1964; Colloque EURATOM, Firminy, 22 septembre 1966; *Bulletin Inf. Scientifique et Technique du C. E. A.*, n° 107, septembre 1966, p. 1-10.

(4) J. Hochmann, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2999; J. Bourrat et J. Hochmann, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 60, juillet-août 1963, n° 218, p. 551-563.

(5) H. H. Uhlig et J. P. Sava, *Corrosion Science*, 5, 1965, p. 291-299.

(6) J. G. Hines, *Corrosion Science*, 5, 1965, p. 297-298.

(7) M. Lopes da Cunha Belo, *Thèse*, Paris, 1970.

(8) T. P. Hoar et J. G. Hines, *J. Iron Steel Inst.*, 182, 1956, p. 124.

(9) A. Desestret et G. H. Wagner, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 1969, p. 300-305.

(10) H. Spähn et U. Steinhoff, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 1969, p. 9733-9749.

(11) D. Colin, Ph. Berge, M. Cunha-Belo et J. Montuelle, C. I. T. C. E., Istanbul, 1968; Ph. Berge, *Thèse*, Paris, 1968.

(12) T. P. Hoar et J. M. West, *Nature*, 181, 1958, p. 835 et *Proc. Roy. Soc.*, A, 268. 1962, p. 304.

(13) T. P. Hoar et J. C. Scully, 2e *Congrès international de la Corrosion métallique*, 1963, New-York; *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, n° 3, p. 348-352.

(14) S. Barnartt et D. Van Rooyen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 222.

(15) K. W. Leu et J. N. Helle, *Corrosion* (N. A. C. E.), 14, 1958, 59 (249 *t*); 63 (254 *t*),

(16) A. Rönnquist, *Jerkont. Ann.*, 151, 1967, n° 10, p. 765-800.

(17) T. J. Smith et R. W. Staehle, *Corrosion* (N. A. C. E.), 23, 1967, n° 5, p. 117-129.

(18) Solution d'acide perchlorique dissous dans de l'éthylène-glycol-monobutyl-éther.

(19) Ces examens ont été effectués au Laboratoire d'émission électronique de la Faculté des Sciences de Lyon.

(Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, Centre de Recherches, 42-Unieux, Loire).

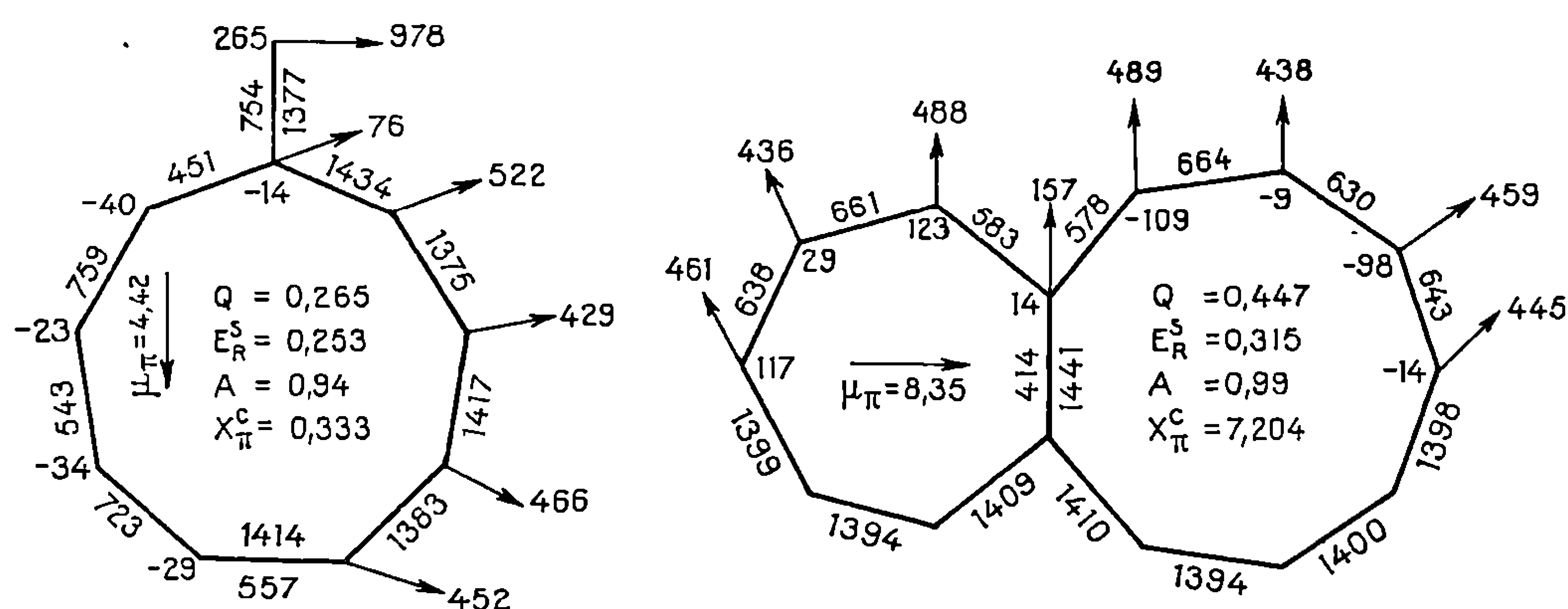
CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la possibilité d'existence d'hydrocarbures aromatiques contenant le cycle nonagonal. Structures électroniques π du méthylène cyclononatétraène et du bicyclo-*[7.5.0] *tétradécaheptaène.* Note (*) de M. **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

Les hydrocarbures non alternants constituent un domaine pour lequel chimistes organiciens et théoriciens ont de longue date manifesté un intérêt commun, et dans lequel travaux théoriques et synthèses ont souvent agi comme stimulants réciproques. Déjà richement diversifiée, la chimie de ces composés n'en continue pas moins d'éveiller un vif intérêt autant expérimental que théorique.

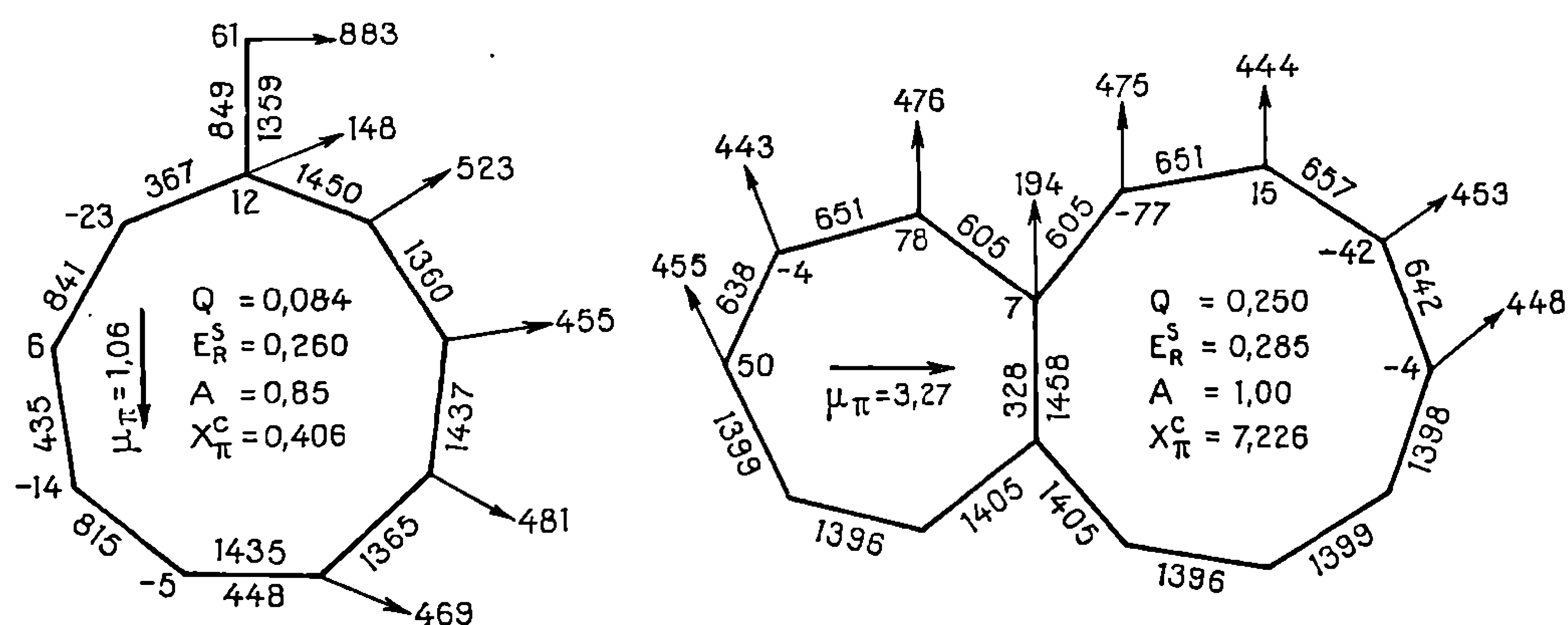
1. Bref historique des systèmes π nonagonaux. — En 1963 Katz et Garrat ([1]) d'une part, Lalancette et Benson ([2]) d'autre part, ont réussi indépendamment la synthèse de divers cyclononatétraénures ($C_9H_9^-M^+$). L'étude physicochimique des sels obtenus, et plus particulièrement l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire, a permis à ces auteurs d'établir la planéité de l'anion cyclononatétraénure. Tout récemment, et grâce au groupe Anastassiou, Gebrian, Cellura ([3]), la chimie des cycles nonagonaux s'est enrichie de deux nouvelles molécules, l'aza et l'oxacyclononatétraène qui sont des homologues supérieurs du pyrrolle et du furanne et dont la synthèse fait suite à celle des dibenzothia- et azacyclononatétraène obtenus par Bindra, Elix, Garrat et Mitchell ([4]). Sur le plan théorique, en dehors de quelques calculs donnés dans des articles [([5]), ([6]), ([7])] qui n'avaient pas pour sujet la structure des systèmes π nonagonaux, la seule étude est celle effectuée par Simmons, Chesnut et Lalancette ([8]) sur le spectre électronique de l'anion cyclononatétraénure. Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre une étude systématique des principaux hydrocarbures conjugués hypothétiques contenant le cycle nonagonal. Le méthylènecyclononatétraène et le bicyclo-(7.5.0) tétradécaheptaène qui font l'objet de ce travail sont des homologues supérieurs du fulvène et de l'azulène; les désignations nona-fulvène et nona-azulène nous permettront donc de les nommer, plus commodément, dans la suite de cet exposé.

2. Méthodes utilisées. — Les calculs d'abord effectués à l'aide de la méthode de Hückel puis de la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''$-β ([9]) ont ensuite été repris au moyen de la méthode semi-empirique de Pople ([10]). Dans cette dernière méthode, les intégrales biélectroniques ont été calculées selon la relation de Mataga et Nishimoto ([11]) avec le potentiel d'ionisation (I = 11,16 eV) et l'électroaffinité (A = — 0,33 eV) de Hinze ([12]). La valeur de — 2,39 eV a été affectée à toutes les intégrales de cœur correspondant à des carbones voisins. Quant aux géométries moléculaires, elles ont été idéalisées au moyen de polygones réguliers de 1,4 Å de côté.

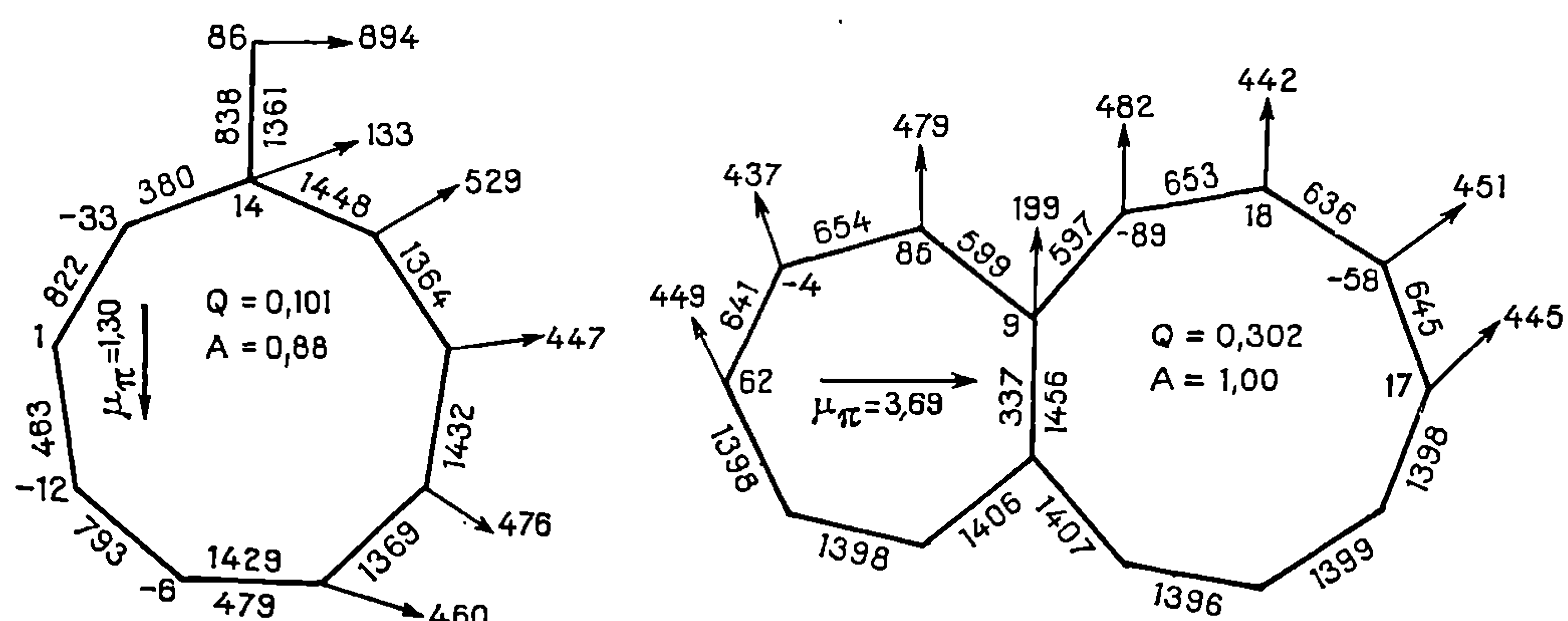
3. Examen de quelques caractéristiques de l'état fondamental. — Les diagrammes moléculaires des deux composés qui font l'objet de ce



Méthode de Hückel.



Méthode de Hückel autocohérente ω′ω″-β (MHAC ω′ω″-β).



Méthode de Pople.

Fig. 1. — Diagrammes moléculaires et diverses caractéristiques de structure-μ_π : Moments dipolaires (en debyes); Q et A : indice d'accumulation de charge et indice de Julg et François (nombres sans dimensions); E^s_0 : énergie spécifique de résonance (en unités β_0); χ^c_π : susceptibilité magnétique due à la présence de cycles (en unités $10^{-17}\beta_0$). Indices de structure en 10^{-3}; longueurs de liaison en 10^{-3} Å.

travail (*fig.* 1) ainsi que ceux obtenus pour le fulvène et l'azulène (*fig.* 2) indiquent un très bon accord entre la méthode de Pople et la M. H. A. C. $\omega'\omega''$-β. Les positions situées en α des carbones tertiaires sont les plus réactives. Les charges π et les indices de valence libre et d'accumulation de charge ([9]) permettent d'attribuer au nona-azulène une inertie chimique comparable à celle de l'azulène. Si l'on suppose que l'écart entre valeurs théoriques et expérimentales se conserve dans les deux couples de composése homologues, les moments dipolaires du nona-fulvène et du nona-azulène devraient se situer respectivement vers 0,5 et 1,5 Debyes. L'indice de Julg et François ([13]) attribue au nona-fulvène une aromaticité supérieure à celle du fulvène et prend pour le nona-azulène, qui possède des liaisons

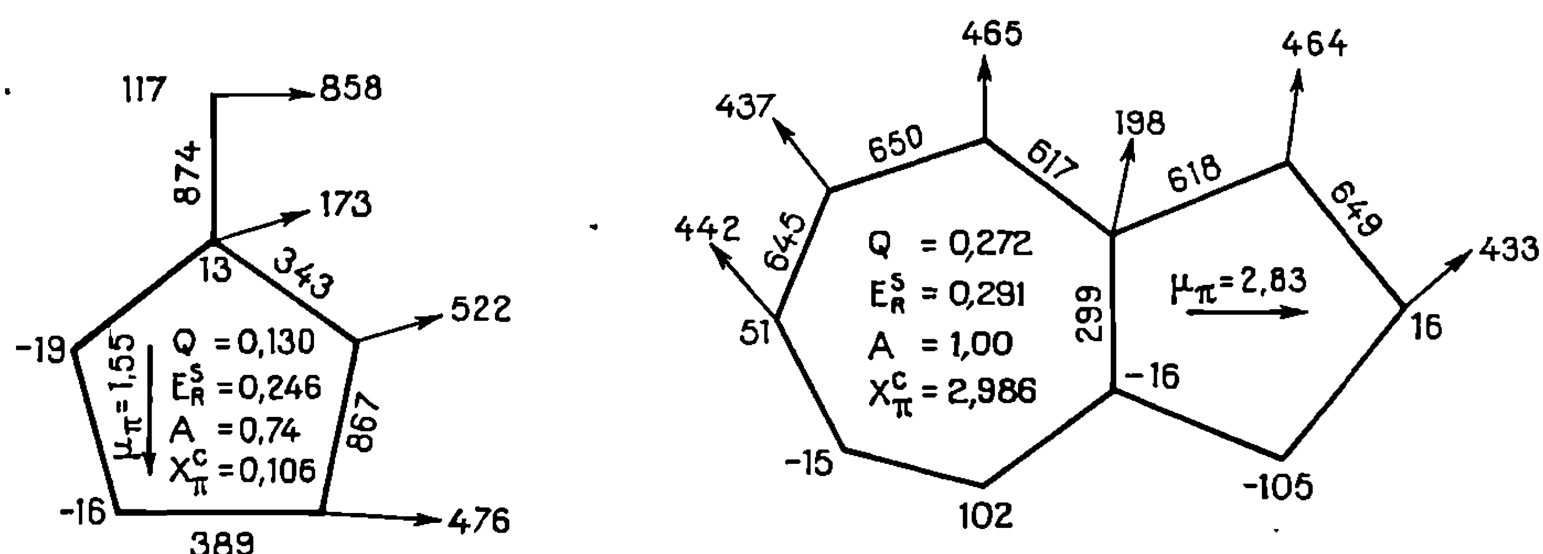


Fig. 2. — Diagrammes moléculaires et diverses caractéristiques de structure, notations et unités : voir *fig.* 1.

périphériques de longueur ([13]) égale, la valeur maximale. Nous avons enfin utilisé, comme critère d'aromaticité, la part qui, dans la susceptibilité π totale, provient de l'existence de cycles. La M. H. A. C. $\omega'\omega''$-β donne pour tous les homologues du fulvène une susceptibilité de cycle paramagnétique. Il est difficile de dire si ce résultat possède un sens physique ou s'il est une conséquence des approximations utilisées.

La susceptibilité de cycle du nona-azulène est très supérieure à celles du pyrène et de l'acépléiadylène, qui possèdent pourtant des nombres plus grands d'électrons π et de plus grandes surfaces. Des calculs, effectués sur d'autres hydrocarbures contenant le cycle à neuf, semblent indiquer qu'il s'agit là d'une caractéristique liée à la présence du cycle nonagonal.

4. Spectres électroniques. — Les transitions correspondant, par rapport au dernier niveau occupé m, aux sauts électroniques $m \rightarrow m+1$, $m-1 \rightarrow m+1$, $m \rightarrow m+2$, $m-1 \rightarrow m+2$, sont données dans le tableau ci-après. Les états excités $(m-1,\ m+1)$ et $(m, m+2)$ de l'azulène et du nona-azulène sont quasi dégénérés et de même symétrie. Nous les avons donc séparés au moyen d'une interaction de configuration au premier ordre ([14]). Les spectres de ces molécules qui, selon les notations de Clar, sont de type p, α, β, β', s'apparentent à ceux des polyacènes. Malgré l'emploi

de géométries approximatives, les résultats obtenus pour le fulvène et l'azulène sont en bon accord avec l'expérience.

TABLEAU.

		Fulvène. ΔE (eV).	Fulvène. (C.G.S).	Nona-fulvène. ΔE.	Nona-fulvène. F.		Azulène. ΔE (eV).	Azulène. (C.G.S).	Nona-azulène. ΔE.	Nona-azulène. F.
$m \longrightarrow m+1$:	${}^1B_1(\perp C_2)$.	2,5	0,04	2,0	0,11	${}^1B_1p$..	2,0	0,03	1,6	0,03
$m-1 \rightarrow m+1$:	${}^1A_1(\parallel C_2)$.	4,9	1,11	3,9	1,42	${}^1A_1\alpha$..	3,5	0,01	2,5	0,00
$m \longrightarrow m+2$:	${}^1A_1(\parallel C_2)$.	7,1	0,45	4,9	0,83	${}^1A_1\beta$..	4,8	2,04	3,9	2,87
$m-1 \rightarrow m+2$:	${}^1B_1(\perp C_2)$.	8,1	0,15	5,5	0,36	${}^1B_1\beta'$.	4,7	0,58	3,6	0,75

La présence du cycle nonagonal se traduit par un important effet bathochrome, si bien que la bande p se trouve, dans le nona-azulène, transportée à l'extrémité rouge du visible. Le spectre obtenu possède, par ailleurs, toutes les caractéristiques qui sont, habituellement, celles d'un composé aromatique.

5. CONCLUSIONS. — La structure du cyclononatétraène devrait s'apparenter à celle du fulvène, le caractère polyénique étant cependant moins marqué. Par contre, le bicyclo-(7.5.0) tétradécaheptaène apparaît comme un hydrocarbure fortement aromatique. Bien que de telles prévisions ignorent les propriétés du système σ, le fait que divers composés π nonagonaux aient déjà été synthétisés permet, en ce qui concerne ces deux molécules, d'accréditer l'hypothèse de leur possibilité d'existence. Le but de ce travail serait atteint s'il pouvait inciter des chimistes organiciens à tenter de telles synthèses.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) T. J. KATZ et P. J. GARRAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2852; 86, 1964, p. 5194.
(2) E. A. LALANCETTE et R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2853; 87, 1965, p. 1941.
(3) A. G. ANASTASSIOU, J. H. GEBRIAN et R. P. CELLURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4011; *Chem. Comm.*, 1969, p. 903; *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 825.
(4) A. P. BINDRA et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7372.
(5) G. V. BOYD, *Tetrahedron*, 22, 1965, p. 3409.
(6) P. HOCHMANN et coll., *Collection Czechoslov. Comm.*, 31, 1966, p. 2287.
(7) A. G. ANASTASSIOU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1527.
(8) H. E. SIMMONS, D. B. CHESNUT et E. A. LALANCETTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 982.
(9) J. GAYOSO, J. C. ANDRIEUX et V. HÉRAULT, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1631.
(10) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(11) N. MATAGA et K. NISHIMOTO, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
(12) J. HINZE, *voir* N. C. BAIRD et M. A. WHITEHEAD, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 1933.
(13) A. JULG et P. FRANÇOIS, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 249.
(14) L. SALÉM, *The M. O. Theory of conjugated systems*, New-York, 1966, p. 427.

(Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristallline de la quinacrine.* Note (*) de MM. Christian Courseille, Bernard Busetta et Michel Hospital, présentée par M. Jean Wyart.

La quinacrine ou bichlorhydrate de {[(diéthylamino-4')-méthyl-butyl-1'|-amino} 9-chloro-6 méthoxy-2 acridine est un colorant qui inhibe la synthèse des acides nucléiques. La connaissance de sa structure cristalline présente donc un grand intérêt pour essayer d'élucider le mode de fixation de cette molécule sur les acides.

La quinacrine cristallise avec 2 molécules d'eau, par lente évaporation de sa solution dans un mélange : méthanol, isopropanol (1/1).

Le cristal appartient à l'holoédrie triclinique $(P\bar{1})$ avec 2 molécules par maille.

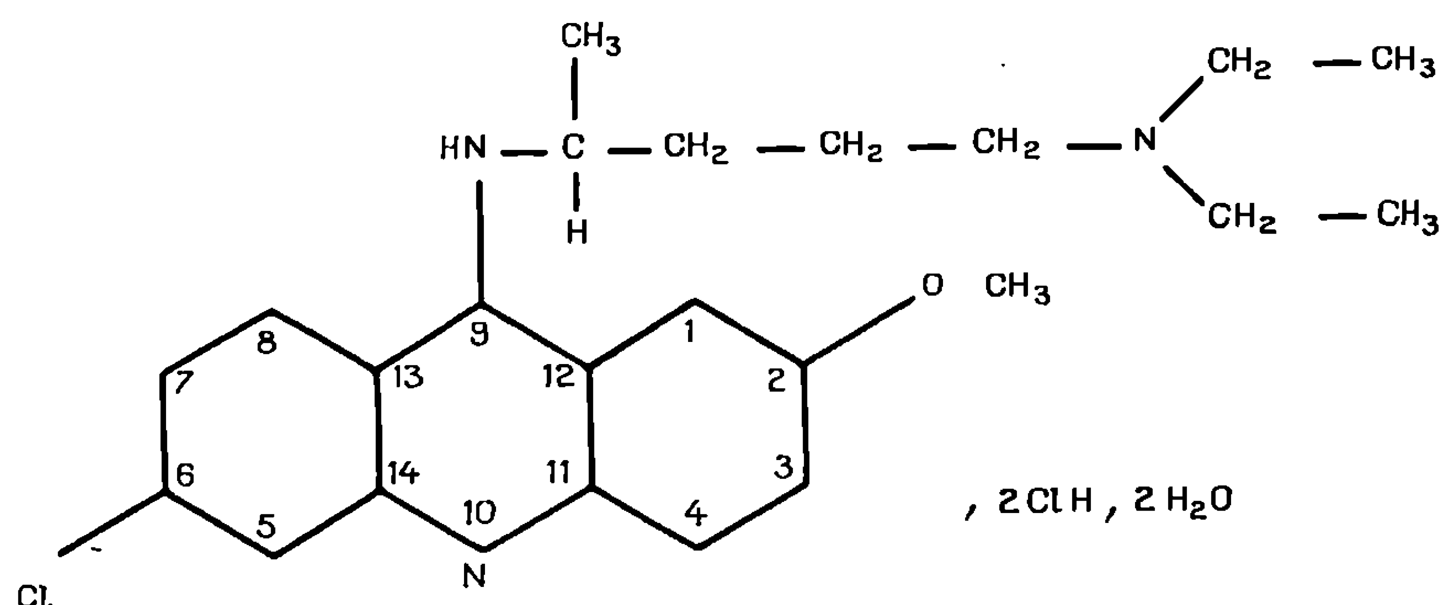


Fig. 1. — Quinacrine.

Les dimensions de la maille sont les suivantes :

$a = 15,884 \pm 0,003$ Å, $\alpha = 126°22' \pm 2'$,
$b = 10,783 \pm 0,002$ Å, $\beta = 85°58' \pm 2'$,
$c = 9,771 \pm 0,002$ Å, $\gamma = 99°10' \pm 2'$.

Les intensités des réflexions ont été mesurées au laboratoire d'électrostatique et de physique du métal (C. N. R. S., Grenoble) sur un goniomètre « Hilger » utilisé en temps réel en connection avec une calculatrice « C. A. E. 510 ».

L'étude de la fonction de Patterson a permis de placer le cycle acridine. Des sections de la densité électronique obtenues en utilisant les réflexions pour lesquelles l'intensité provenant de la contribution du cycle acridine était au moins égale à la moitié de l'intensité totale observée nous ont permis de placer successivement les autres atomes de la molécule : 1 Cl^-, 1 Cl^- puis la chaîne aminée et finalement 2 molécules d'eau.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope obtenus après affinement sont fournis par le tableau.

Le facteur de reliabilité est, à ce stade de l'affinement, de R = 0,10 pour les 1088 taches observées.

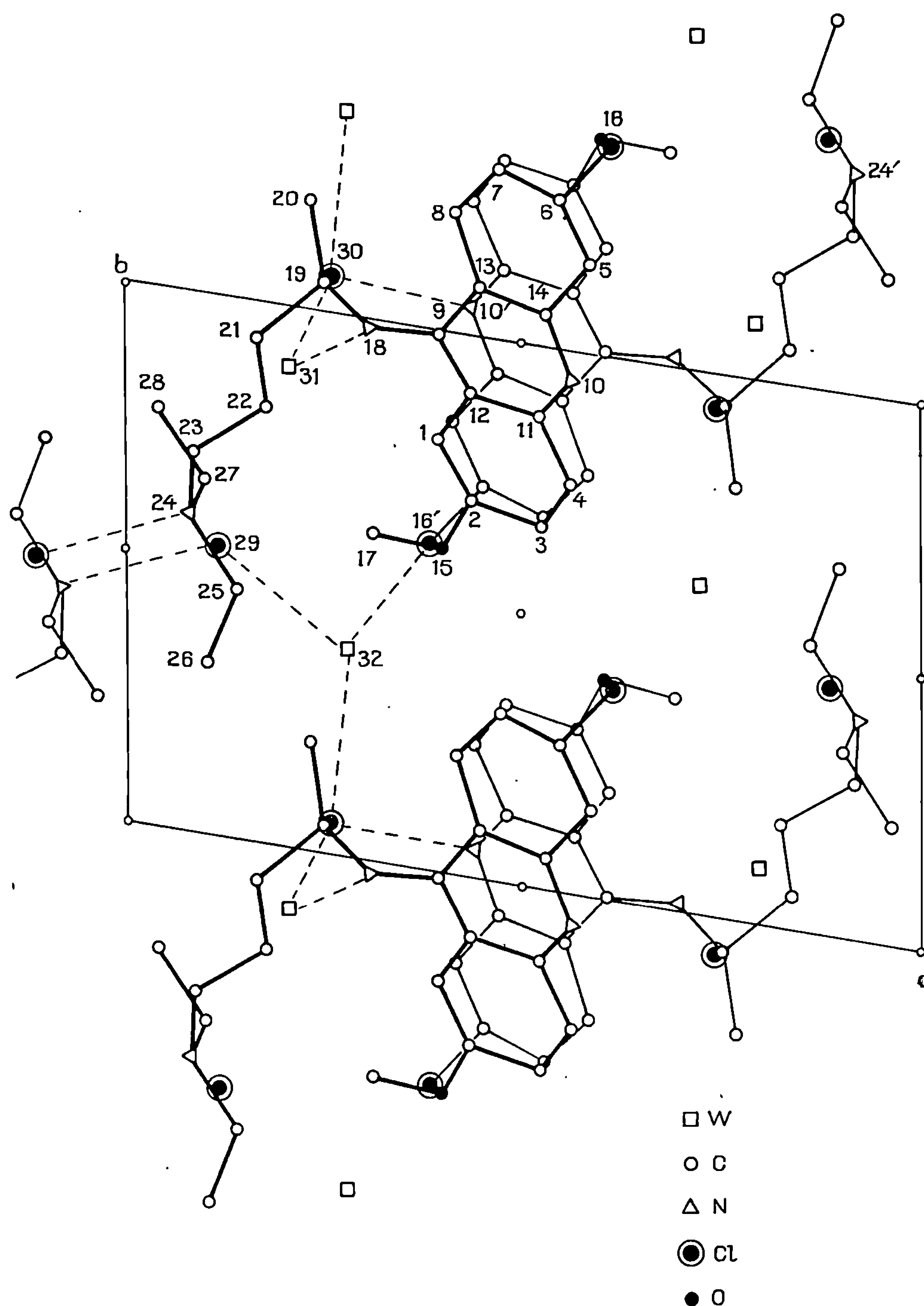


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Oz.

L'affinement se poursuit pour localiser les atomes d'hydrogène et préciser l'agitation thermique anisotrope des autres atomes, et en particulier de C(26) et W(32).

TABLEAU.

	x.	y.	z.	B (Å²).
C (1)	0,3965	0,8040	—0,0880	4,2
C (2)	0,4358	0,7027	—0,2254	3,7
C (3)	0,5186	0,6830	—0,2128	3,7
C (4)	0,5624	0,7682	—0,0644	3,3
C (5)	0,5832	1,1661	0,5296	3,4
C (6)	0,5509	1,2810	0,6737	3,0
C (7)	0,4714	1,3200	0,6863	3,2
C (8)	0,4193	1,2322	0,5449	3,5
C (9)	0,3939	0,9991	0,2297	3,0
N (10)	0,5626	0,9633	0,2397	3,1
C (11)	0,5180	0,8765	0,0856	3,8
C (12)	0,4333	0,8975	0,0812	2,9
C (13)	0,4469	1,1033	0,3864	3,0
C (14)	0,5279	1,0704	0,3815	2,4
O (15)	0,3998	0,6062	—0,3898	5,0
Cl (16)	0,6207	1,4034	0,8597	4,4
C (17)	0,3101	0,6186	—0,4015	5,4
N (18)	0,3092	0,9878	0,2173	4,6
C (19)	0,2493	1,0660	0,3464	6,1
C (20)	0,2289	1,2091	0,3680	6,2
C (21)	0,1615	0,9469	0,2918	6,4
C (22)	0,1728	0,8156	0,2932	4,2
C (23)	0,0838	0,7054	0,2450	6,7
N (24)	0,0764	0,5950	0,2882	5,3
C (25)	0,1338	0,4777	0,1742	8,9
C (26)	0,1009	0,3163	0,1150	12,3
C (27)	0,0957	0,6686	0,4790	7,5
C (28)	0,0315	0,7823	0,5872	8,8
Cl (29)	0,1099	0,5492	0,7836	5,8
Cl (30)	0,2455	1,0619	—0,2517	5,5
W (31)	0,2013	0,8973	—0,0607	7,1
W (32)	0,2701	0,3984	0,8084	11,7

On peut néanmoins déjà signaler l'empilement compact des noyaux acridines (3,4 Å) et les réseaux de liaisons hydrogène (Cl...H_2O...Cl...N et N...Cl...H_2O...N) qui assurent la cohésion du cristal.

W (31)...N (18)	2,8 Å	W (32)...Cl (30)-*b*	3,3 Å
W (31)...Cl (30)	3,3 »	W (32)...Cl (16')	3,1 »
Cl (30)...N (10')	3,1 »	W (32)...Cl (29)	3,3 »

Cl (29)...N (24')-*b*-*a* ..... 3,0 Å

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Modification du réseau cristallin de la phillipsite cubique en fonction de son degré d'hydratation.* Note (*) de M. JEAN CRUCHAUDET, Mmes MARIE-HÉLÈNE SIMONOT-GRANGE et ALINE THRIERR-SOREL, présentée par M. Georges Champetier.

La transformation du réseau cubique de la phillipsite NaP en un réseau quadratique, par déshydratation isobare en fonction de la température est suivie par diffractométrie X. Cette modification a pour conséquence de limiter le volume accessible aux molécules d'eau.

Dans un précédent travail (1), nous avons étudié la sorption de l'eau, par une phillipsite synthétique cubique NaP de formule chimique : $Na_{6,4}Si_{9,6}Al_{6,4}O_{32}$ [(2), (3)]. A la saturation à 25°C, une mole de cette zéolite contient 14,4 H_2O. Par déshydratation isobare, les courbes thermogravimétriques et les courbes d'analyse thermique différentielle accusent respectivement un brusque changement de pente et un important effet endothermique entre les degrés d'hydratation 11 H_2O et 4,6 H_2O (*fig.* 1).

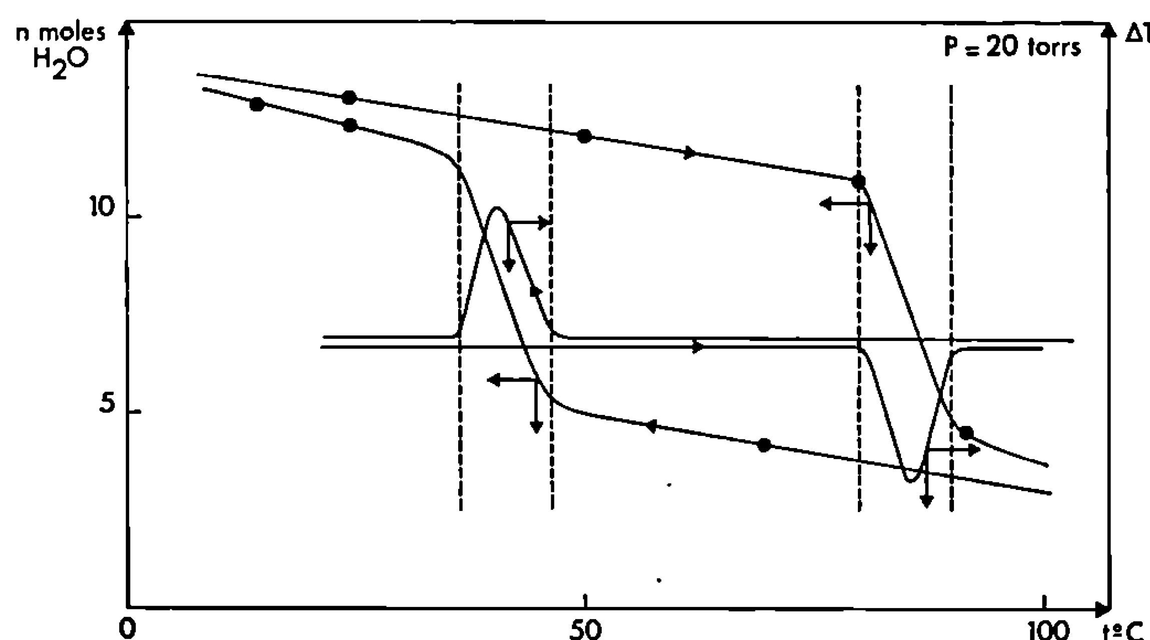


Fig. 1. — ATG, ATD et RX couplés.

Simultanément, le départ de ces 6,4 molécules d'eau provoque une modification structurale : le réseau cubique se transforme en un réseau quadratique, dont les paramètres absolus de la maille ont été déterminés par Taylor et Roy (4).

Dans cette Note, nous donnerons les résultats de l'étude de cette transformation suivie par diffractométrie X, dans une cellule chauffante spécialement conçue pour maintenir une pression de vapeur d'eau contrôlée au niveau de l'échantillon (c'est-à-dire dans des conditions analogues à celles utilisées en ATG et ATD). Puis nous comparerons les volumes géométriques intracristallins aux quantités de gaz adsorbé.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les expériences réalisées sous une pression d'eau constante de 20 Torrs en montée linéaire de tempéra-

ture (20°C/h), ont permis de suivre les variations d'intensité et de position des pics de diffraction du réseau initial par la méthode dite de balayage ([5]). Les résultats de cette étude montrent que le diffractogramme de la phillipsite cubique ne subit aucune modification jusqu'à 80°C, c'est-à-dire pendant le départ de l'eau du domaine $14,4\,H_2O$-$11\,H_2O$. Par contre, à partir de cette température, l'intensité des pics de diffraction diminue tandis qu'apparaissent de nouvelles raies, situées, pour des angles θ légèrement supérieurs, à la base des précédentes. A 90°C, le réseau cubique initial a entièrement disparu. Il s'est alors formé la phase en $4,6\,H_2O$ (*fig.* 1 et 2).

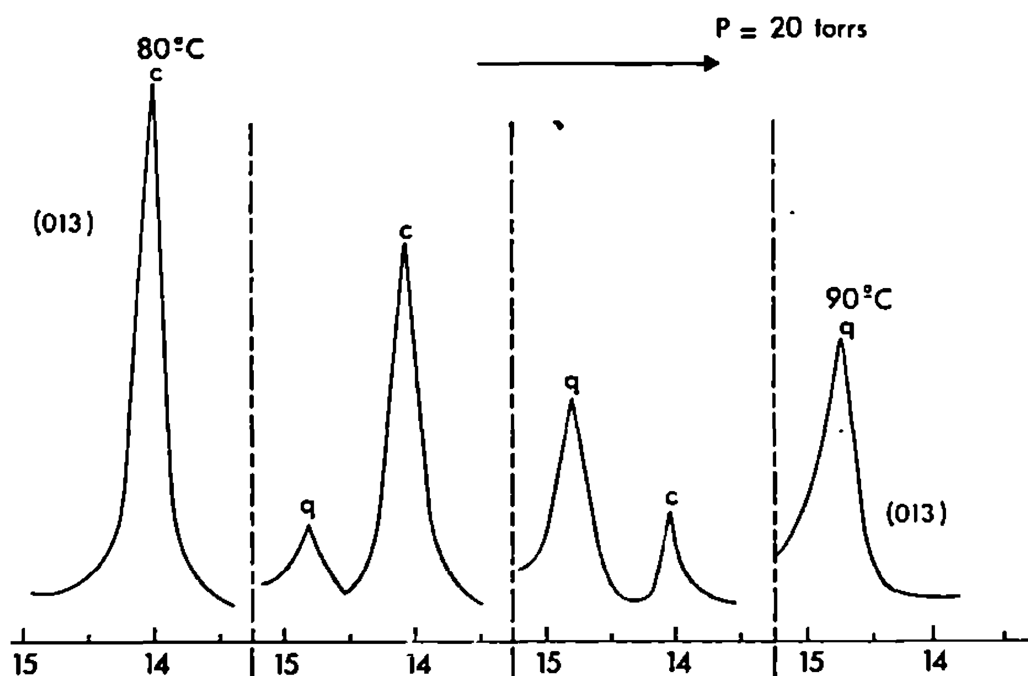


Fig. 2. — Transformation cubique (*c*) → quadratique (*q*) des plans (013).

Les espacements mesurés sur un diffractogramme complet, enregistré à cette dernière température diffèrent peu de ceux calculés à partir des paramètres de la maille quadratique donnés par Taylor et Roy à 360°C ($a = 9,58$ Å, $c = 9,10$ Å). Cette analogie nous a conduits à indexer dans ce système (tableau I) les plans observés et à déterminer les paramètres de notre échantillon : $a = 9,53$ Å, $c = 9,10$ Å. Ces valeurs deviennent à 300°C : $a = 9,47_5$ Å, $c = 9,06$ Å.

TABLEAU I.

Phillipsite cubique. (Im3m), a = 10,04 Å.				Phillipsite quadratique. a = 9,53 Å, c = 9,10 Å.		
$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs}.	d_{calc}.	Plan.	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs}.	d_{calc}.
35	7,12	7,10	011	100	6,58	6,58
30	5,03	5,02	020	37	4,77	$4,76_5$
46	4,11	4,10	121	74	3,86	3,86
100	3,17	$3,17_5$	031	70	3,00	3,00
8	2,90	2,90	222	15	$2,70_5$	2,71
52	$2,68_5$	2,68	123	5	2,45	2,47
9	$2,36_5$	2,37	033			
13	1,97	1,97	015			

Il est à noter que la succession des différents plans de la phase initiale cubique se retrouve dans la phase finale quadratique. Par réhydratation, cette modification structurale est parfaitement réversible, mais se produit avec un certain retard. Il s'ensuit que les courbes de déshydratation et de réhydratation isobares forment un cycle d'hystérésis.

RELATION ENTRE VOLUME GÉOMÉTRIQUE INTRACRISTALLIN ET QUANTITÉ DE GAZ ADSORBÉ. — A partir des paramètres absolus des mailles de la forme cubique et de la forme quadratique de la phillipsite, le volume intracristallin libre a été calculé [1] au moyen de la méthode géométrique de Kiselev et Lopatkin [6]. Par ailleurs, le volume effectivement occupé par la phase gazeuse a été évalué [1] par la méthode de Dubinin et coll. [7]. Par comparaison de ces valeurs (tableau II), on constate que :

TABLEAU II.

	nH_2O.	W (cm^3), Kiselev.	W_0 (cm^3), Dubinin.	V. $n \times 18$ cm^3.
Cubique.	14,4	250	253	259
	11,0	250	253	198
Quadratique :	4,6	150	89	83

— dans la phillipsite de symétrie cubique, le remplissage du volume intracristallin par l'eau adsorbée est total;

— dans la phillipsite de symétrie quadratique, seulement 60 % du volume intracristallin est accessible à l'eau.

La connaissance de la structure de la phillipsite quadratique permettrait d'expliquer ce phénomène consécutif à un affaissement du réseau (« collapse reaction » [4)], ou à une nouvelle disposition des ions Na^+ entraînant la fermeture de certaines cavités [3]. Ainsi, il est intéressant de remarquer que le passage de la forme quadratique en 4,6 H_2O à la forme cubique en 11 H_2O entraîne l'occupation de la totalité du volume intracristallin par l'eau adsorbée :

$$W_{\text{quadratique}} + V_{6,4\,H_2O} \simeq W_{\text{cubique}} \simeq W_{0\,\text{cubique}} \quad \text{(tableau II)}.$$

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M. H. SIMONOT-GRANGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 497.

(2) Échantillon synthétisé par J. L. Guth.

(3) R. M. BARRER, F. W. BULTITUDE et I. S. KERR, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1521.

(4) A. M. TAYLOR et R. ROY, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4028.

(5) N. GÉRARD, *Thèse Doctorat d'État*, Dijon, 1967.

(6) A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN, *Kinet. I. Kataliz S. S. S. R.*, 4, n° 5, 1963, p. 786.

(7) M. M. DUBININ, E. D. ZAVERINA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 72, 1950, p. 319.

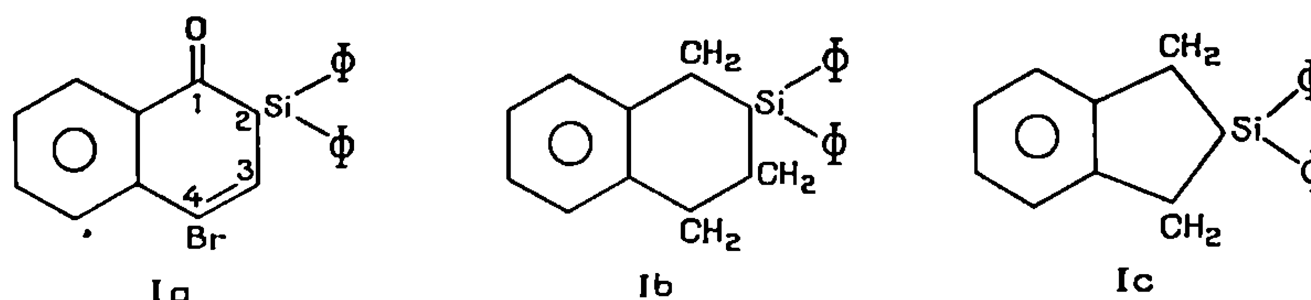
(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique d'un groupe d'organosilanes cycliques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vidal**, **Jean-Louis Galigné** et **Jean Falgueirettes**, transmise par M. Pierre Chatelain.

Les résultats cristallographiques préliminaires (paramètres de la maille et groupe spatial) concernant trois organosilanes cycliques, ont été obtenus à partir des données de diffraction des rayons X. Il s'agit des produits suivants :
— Diphényl-2.2-sila-2-Δ-3-bromo-4-tétralone-1 (*fig.* I *a*).
— Diphényl-2.2.sila-2-trihydro-1.3.4-naphtalène (*fig.* I *b*).
— Diphényl-2.2-sila-2-indane (*fig.* I *c*).

Introduction. — L'étude des structures cristallines de quelques organosilanes cycliques a été entreprise. Nous donnons ici les résultats cristallographiques préliminaires (paramètres et groupe spatiaux) pour trois de ces produits.

La synthèse et l'étude chimique de ces organosilanes ont été réalisées dans le laboratoire de M. le Professeur Corriu [(1), (2)].



Étude expérimentale. — Le produit I *a* est purifié par recristallisation dans un mélange benzène-hexane; les cristaux sont de couleur orange. Pour les produits I *b* et I *c*, nous avons obtenu les meilleurs résultats en utilisant pour solvant un mélange hexane-heptane; dans les deux cas, les cristaux sont incolores.

— La détermination des groupes spatiaux et la mesure des paramètres ont été effectuées par diffraction des rayons X, en utilisant la chambre de Weissenberg et le goniomètre à précession de Buerger. Ces mesures ont été faites en employant la radiation K_α du cuivre. En outre, les valeurs des paramètres ont été reprécisées par l'emploi du diffractomètre semi-automatique « Enraf-Nonius » puis affinées en utilisant un programme d'affinement écrit au laboratoire pour « I. B. M. 360-40 ».

— Les densités des différents produits ont été mesurées par flottation dans des solutions d'iodure de potassium. Les densités de ces solutions furent ensuite mesurées par pyenométrie.

RÉSULTATS :

Cristal I a.

$a = 15,543 \pm 0,004$ Å,
$b = 10,566 \pm 0,003$ Å,
$c = 11,486 \pm 0,003$ Å, V = 1787 Å^3,
$\beta = 107,58 \pm 0,05°$, M = 391.

Densité mesurée : $d_m = 1,456$.
Densité calculée : $d_c = 1,453$.
Nombre de molécules par maille : Z = 4.
Groupe spatial $P2_1/c$ d'après les extinctions systématiques.

Cristal I b.

$a = 13,594 \pm 0,005$ Å,
$b = 10,361 \pm 0,004$ Å,
$c = 12,439 \pm 0,004$ Å, V = 1676 Å^3,
$\beta = 106,87 \pm 0,05°$, M = 300.

Densité mesurée : $d_m = 1,193$.
Densité calculée : $d_c = 1,190$.
Nombre de molécules par maille : Z = 4.
Groupe spatial $P2_1/c$ d'après les extinctions systématiques.

Cristal I e.

$a = 8,379 \pm 0,004$ Å,
$b = 24,542 \pm 0,006$ Å,
$c = 7,938 \pm 0,004$ Å, V = 1616 Å^3,
$\beta = 98,00 \pm 0,05°$, M = 286.

Densité mesurée : $d_m = 1,18$.
Densité calculée : $d_c = 1,175$.
Nombre de molécules par maille : Z = 4.
Groupe spatial $P2_1/c$ d'après les extinctions systématiques.

Les mesures des intensités des réflexions ont été effectuées pour le composé I*a* et la structure cristalline est en cours de détermination.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) R. CORRIU, B. HENNER et J. MASSÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 3013-3023.
(2) R. CORRIU et J. P. MASSÉ, *J. Organ. Chem.*, 22, 1970, p. 321-332.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,
de la Faculté des Sciences,
place Eugène Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode polarographique de contrôle durant sa conservation, de l'évolution de l'hexamétapol* [6] *purifié.* Note [*] de MM. **Jean-Yves Gal** et **Théophile Yvernault**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons la méthode que nous avons utilisée lors de l'étude du comportement électrochimique de l'hexamétapol sur différents types d'électrodes, en présence de différents électrolytes supports [1], ce qui nous a permis, entre autres, de préciser le rôle de la lumière et les conditions de conservation.

Henry Brusset et coll. [2] ont récemment fait le point sur les différentes techniques d'obtention d'un solvant pur, ainsi que sur les différentes méthodes de contrôle utilisées. Ces dernières font le plus souvent appel à des techniques de chromatographie en phase gazeuse. H. Brusset et coll., quant à eux, utilisent la mesure de la résistivité du solvant.

En ce qui concerne la stabilité même du solvant, il ressort d'une façon quasi générale qu'il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte. Aucun des auteurs cités dans ce travail mentionne le rôle très important de la lumière R. Panaris et G. Pallas [3] sans donner de justification conservent l'hexamétapol sous argon et à l'abri de la lumière. C'est à cette même méthode de conservation que nous a conduit l'étude polarographique de l'hexamétapol.

Principe de la méthode de controle. — Nous considérons l'étude d'un solvant initialement purifié, de teneur en eau contrôlée, et ne renfermant que des traces non dosables de diméthylamine et de chlorures.

Nous avons travaillé avec un ensemble « Tacussel » à trois électrodes; l'électrode de référence utilisée est le système $Ag/Ag^{+}10^{-2}$ décrit par J. E. Dubois et coll. [4].

La dégradation de l'hexamétapol se traduit toujours par l'apparition d'une vague caractéristique sur les polarogrammes. Nous montrons par ailleurs [1] qu'il est possible de mettre en évidence la vague de dégradation de l'hexamétapol par polarographie sur de nombreux électrolytes support.

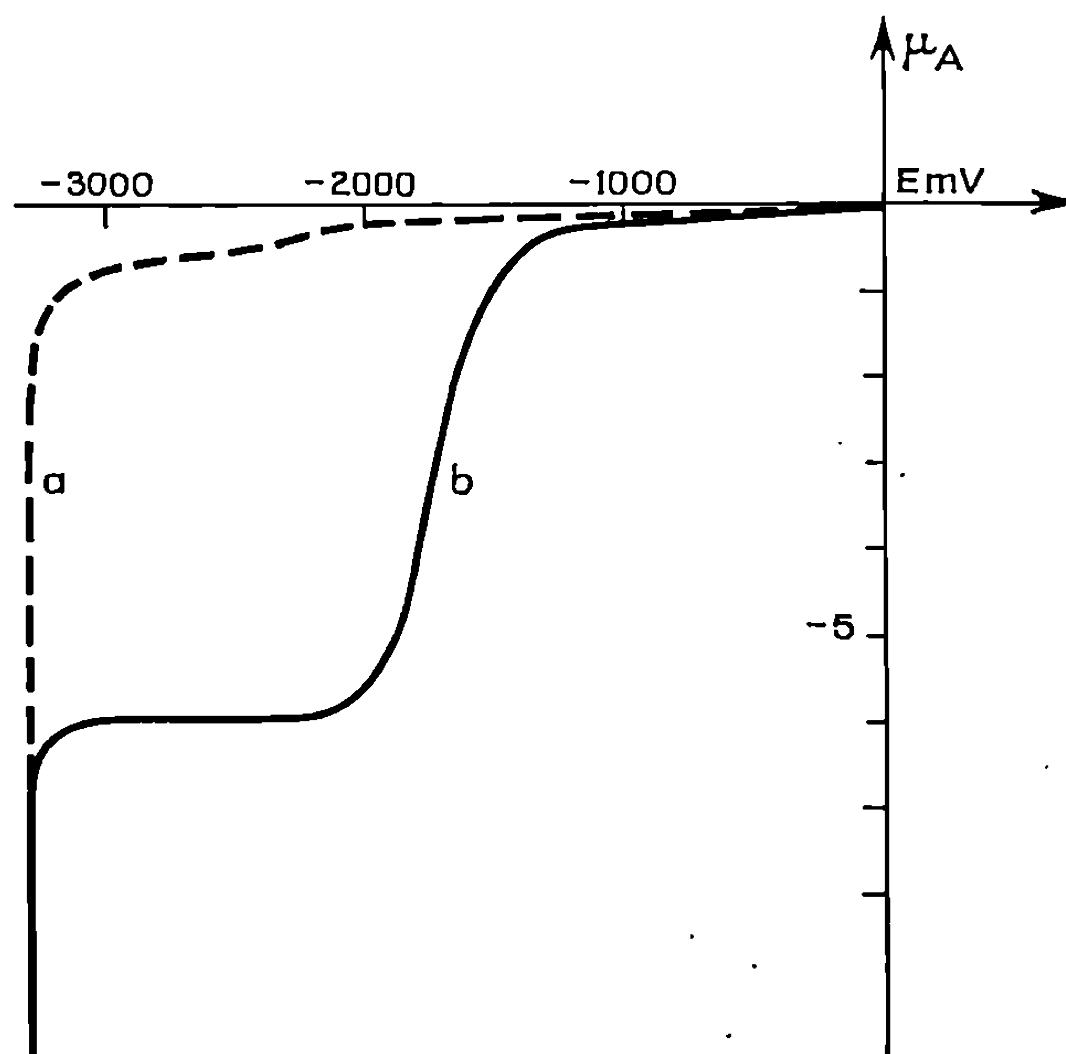
Par suite de leur réduction difficile [étudiée récemment par J. E. Dubois sur macroélectrode de platine [5]] les sels d'ammonium quaternaire conviennent particulièrement. Toutefois, si le travail impose de rechercher en même temps un cation alcalin, il est préférable d'utiliser un sel de lithium, l'électrode à goutte de mercure présentant dans l'hexamétapol la particularité de former difficilement des amalgames en présence de sels d'ammonium quaternaire. Le perchlorate de sodium ne convient pas, la vague de réduction des ions sodium est trop voisine de celle de l'impureté.

Nous nous bornerons dans cette Note à indiquer certains résultats obtenus en utilisant le perchlorate de tétraéthylammonium en solution 0,1 M.

Sur un solvant fraichement purifié [1] la réduction des ions tétraéthylamonium s'effectue au-delà de —3 000 mV et le courant résiduel est négli-

geable, même à partir de —2 400 mV où apparaît une vague cinétique de l'eau inférieure à 1 μA dans nos conditions de travail (teneur en eau de l'ordre de 200 mg/l) (courbe *a*).

Lorsque le solvant reste exposé à la lumière il apparaît rapidement une vague qui s'étend sur près d'un volt avec un potentiel de demi-vague voisin de —1750 mV. Cette vague possède les caractères d'une vague de



Réduction sur mercure, en solution Et_4NClO_4 0,1 M.
(*a*) HMPT fraîchement distillé;
(*b*) Même solvant conservé 4 jours à la lumière du jour.

diffusion et sa hauteur est indépendante de la teneur en eau du solvant lors de la mesure (courbe *b*). Elle dépend du temps de conservation du solvant. Nous avons donc adopté la mesure du courant de réduction au potentiel E = —2 000 mV, pour contrôler notre solvant purifié.

Application a la mise en évidence des facteurs agissant sur la dégradation de l'hexamétapol purifié. — La dégradation de l'hexamétapol s'effectue sous l'action conjuguée de l'oxygène et de la lumière.

Pour un solvant exempt d'oxygène et conservé plusieurs jours à l'abri de la lumière i_{-2000} reste inférieur à 1 μA.

Pour un solvant saturé d'oxygène et exposé 2 h 30 mn aux rayons d'une lampe à vapeur de mercure, i_{-2000} augmente de 19 μA contre 0,8 μA pour le témoin, conservé à l'obscurité.

Pour une même solution exposée 3 b 15 mn l'augmentation de i_{-2000} atteint 29,2 μA, ce qui vérifie bien le fait que la dégradation à la lumière est proportionnelle au temps de conservation.

En présence seulement de traces d'oxygène, la même solution exposée 3 h 15 mn (sous balayage d'argon U) présente seulement une dégradation de 1,8 μA.

Ces résultats montrent bien le rôle capital de la lumière sur la dégradation de l'hexamétapol ainsi que l'influence de la concentration en oxygène dissous. Par contre, si on opère en présence de diméthylamine, la dégradation est plus lente. Une solution saturée d'oxygène sous 1 atm renfermant 9.10^{-3} mole/l de diméthylamine exposée 2 h 30 mn, donne seulement une augmentation de i_{-2000} de 8 μA. Cela est conforme avec les connaissances établies sur les amines en ce qui concerne leur pouvoir anti-oxygène, et cela explique pourquoi le solvant brut — riche en amines — se dégrade beaucoup moins facilement. Nous n'avons pas identifié le produit de dégradation, qu'il est facile d'obtenir en exposant le solvant à la lampe à vapeur de mercure, sous barbotage d'oxygène. Cependant nos travaux permettent de penser à une forme polymère que nous tentons d'isoler.

En conclusion, nous pensons avoir apporté par nos mesures polarographiques, une justification de la technique intuitive de conservation de l'hexamétapol consistant à le placer sous argon à l'obscurité.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) A paraître.

(2) H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin et P. Rajaonera, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3800.

(3) R. Panaris et G. Pallas, *J. Polymer. Sci.*, B 8, (6), 1970, p. 441.

(4) J. E. Dubois, P. C. Lacaze et A. M. de Fiquelmont, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 181.

(5) J. E. Dubois, A. Monvernay et P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta*, 1970, p. 315.

(6) Hexamétapol = Hexaméthylphosphotriamide (HMPT).

(*Laboratoire de Chimie générale et analytique, Faculté des Sciences,* 123, *rue Albert-Thomas*, 87-*Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un phénomène d'ordre-désordre dans le réseau des carbonate-apatites strontiques.* Note (*) de MM. **Marcel Nadal, Jean-Pierre Legros, Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les carbonate-apatites strontiques dont la composition s'écarte peu de celle de l'apatite stœchiométrique $Sr_{10}(PO_4)_6CO_3$, subissent un changement de phase aux environs de 200°C : on montre que le passage de la symétrie hexagonale (phase haute température) à la symétrie monoclinique (phase basse température) découle de l'établissement d'un ordre entre les lacunes et les ions carbonate qui occupent les sites anioniques centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal.

Nous avons montré dans des publications antérieures [(1), (2), (3)] que l'action du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite strontique sensiblement stœchiométrique (4) conduit à une carbonate apatite, très proche de l'apatite $Sr_{10}(PO_4)_6CO_3$, qui contient 0,95 ion carbonate par maille. On sait que ces ions sont centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal. A l'encontre de la plupart des apatites, elle ne présente pas la symétrie hexagonale.

Afin d'étudier ce changement de symétrie, nous avons suivi l'évolution du spectre de rayons X de cette apatite lorsqu'on la porte à diverses températures, dans un domaine où aucune décomposition ne peut intervenir en atmosphère d'azote.

La figure 1 représente une partie du spectre de diffraction d'un échantillon porté, soit à 20°C, soit à 300°C. On voit que l'élévation de la température provoque une modification très sensible de ce spectre. En outre, l'apatite portée à 300°C présente la symétrie hexagonale normale des réseaux apatitiques; cette symétrie se conserve aux températures plus élevées.

La figure 2 met en évidence l'évolution du spectre de rayons X de la phase hexagonale au cours d'un refroidissement de l'échantillon entre 460°C et la température ordinaire. On constate que :

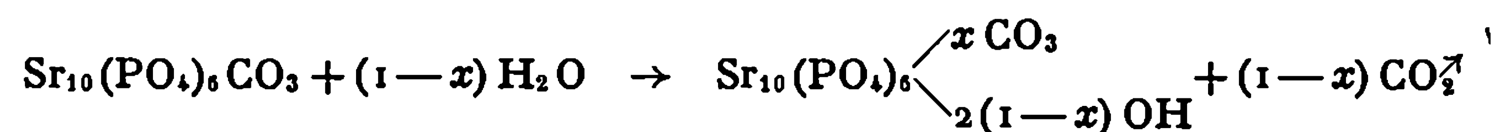
— l'aspect de la raie 30.0 reste identique entre 460 et 300°C;

— la raie précédente se dédouble immédiatement si on refroidit l'échantillon de 460 à 100°C;

— ce dédoublement apparaît de façon progressive entre 220 et 20°C.

On peut déduire de ces observations que l'évolution du spectre correspond non à un phénomène de contraction anisotrope de l'apatite qui provoquerait une évolution du spectre entre 460 et 300°C, mais à un changement de phase réversible et rapide. De plus, si l'on tient compte des précautions prises pour obtenir l'équilibre à chaque température avant l'enregistrement du spectre et de la rapidité avec laquelle la transformation se produit, on voit que le changement de phase intervient de façon continue dans un large domaine de températures. Il s'agit donc d'une transformation d'ordre élevé.

Si, d'autre part, on chauffe à 900°C et à l'air l'apatite carbonatée précédente de telle manière qu'il se produise une légère hydrolyse suivant la réaction



$$Sr_{10}(PO_4)_6CO_3 + (1-x)\,H_2O \rightarrow Sr_{10}(PO_4)_6\left\langle\begin{matrix} x\,CO_3 \\ 2(1-x)\,OH \end{matrix}\right. + (1-x)\,CO_2$$

on obtient une apatite qui reste héxagonale dans tout le domaine de températures exploré. On peut déduire de cette observation que la transformation étudiée ne concerne que les ions centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal puisqu'aussi bien le traitement d'hydrolyse n'altère en rien le reste du réseau. L'interprétation du phénomène peut donc être abordée en considérant l'occupation des sites centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal dans les diverses apatites étudiées.

On sait que les ions OH^- de l'hydroxyapatite se répartissent de façon statistique, soit légèrement au-dessus, soit légèrement au-dessous des plans formés par les ions strontium [5] (*fig.* 3). Chaque fois qu'on substitue deux ions OH^- par un ion CO_3^{2-}, il apparaît nécessairement une lacune dans un site OH^-. Lorsque tous les ions OH^- sont substitués, il existe sur l'axe sénaire hélicoïdal un nombre égal d'ions carbonate et de lacunes : dans ces conditions, un ordre a toutes les chances de s'établir entre ces ions et ces lacunes. Cette phase ordonnée peut se transformer en une phase désordonnée à une température suffisante pour que les ions CO_3^{2-} traversent les plans strontium qui s'interposent nécessairement entre les lacunes et les sites des ions CO_3^{2-}.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec cette conception. En effet, la transformation observée est continue et se développe comme la plupart des transformations ordre-désordre sur un assez large domaine de températures. D'autre part, l'inhibition de la transformation par de petites quantités d'ion OH^- s'explique en considérant que la régularité de l'arrangement des lacunes et des ions CO_3^{2-} est nécessairement perturbée par les ions OH^- et que, par conséquent, la présence de ces ions interdit la formation d'une structure ordonnée.

Nous avons complété cette interprétation en examinant les relations structurales possibles entre les deux phases ordonnée et désordonnée et en vérifiant ces relations expérimentalement.

Explication des Planches.

Fig. 1. — Spectre de diffraction des rayons X d'une apatite strontique carbonatée de type A (domaine compris entre 16 et 19° θ).

Les pics notés 3 correspondent au spectre de l'échantillon à 300°C.

Les pics notés 0 correspondent au spectre de l'échantillon à 20°C.

Fig. 2. — Évolution du spectre de diffraction des rayons X d'une apatite strontique carbonatée de type A en fonction de la température de l'échantillon (enregistrement effectué entre 17,6 et 18,6° θ).

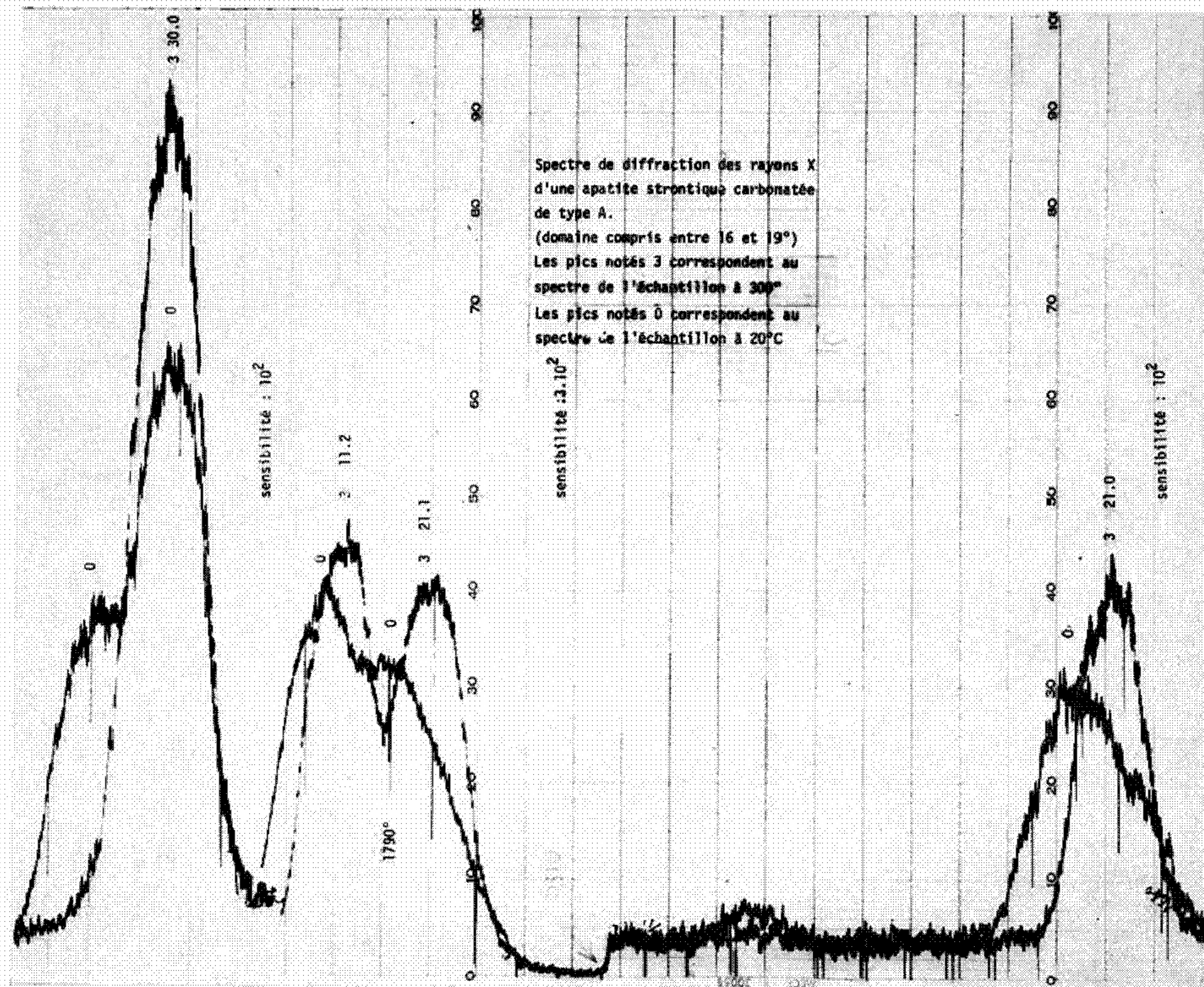

Spectre de diffraction des rayons X
d'une apatite strontique carbonatée
de type A.
(domaine compris entre 16 et 19°)
Les pics notés 3 correspondent au
spectre de l'échantillon à 300°
Les pics notés 0 correspondent au
spectre de l'échantillon à 20°C

Fig. 1.

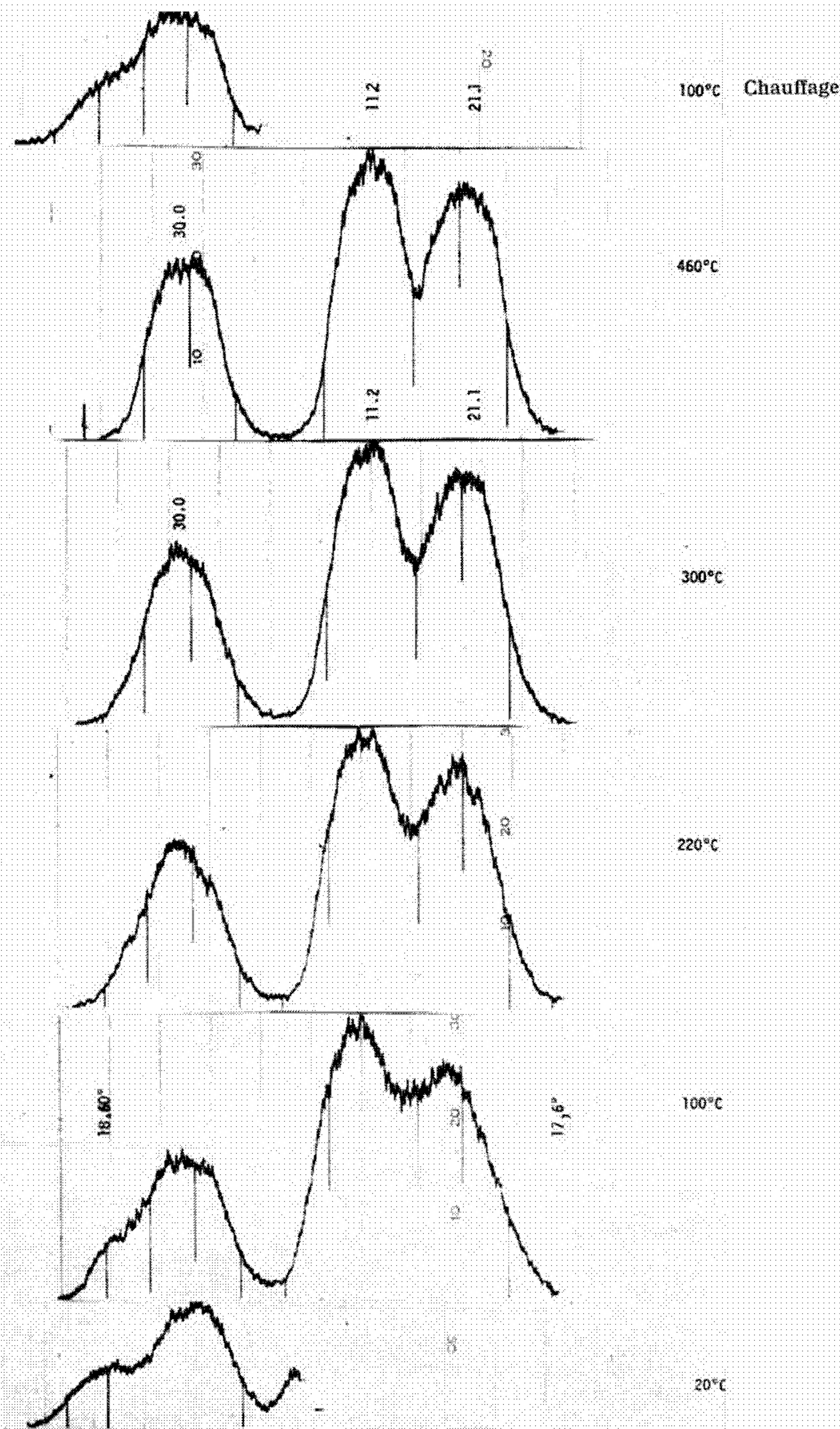
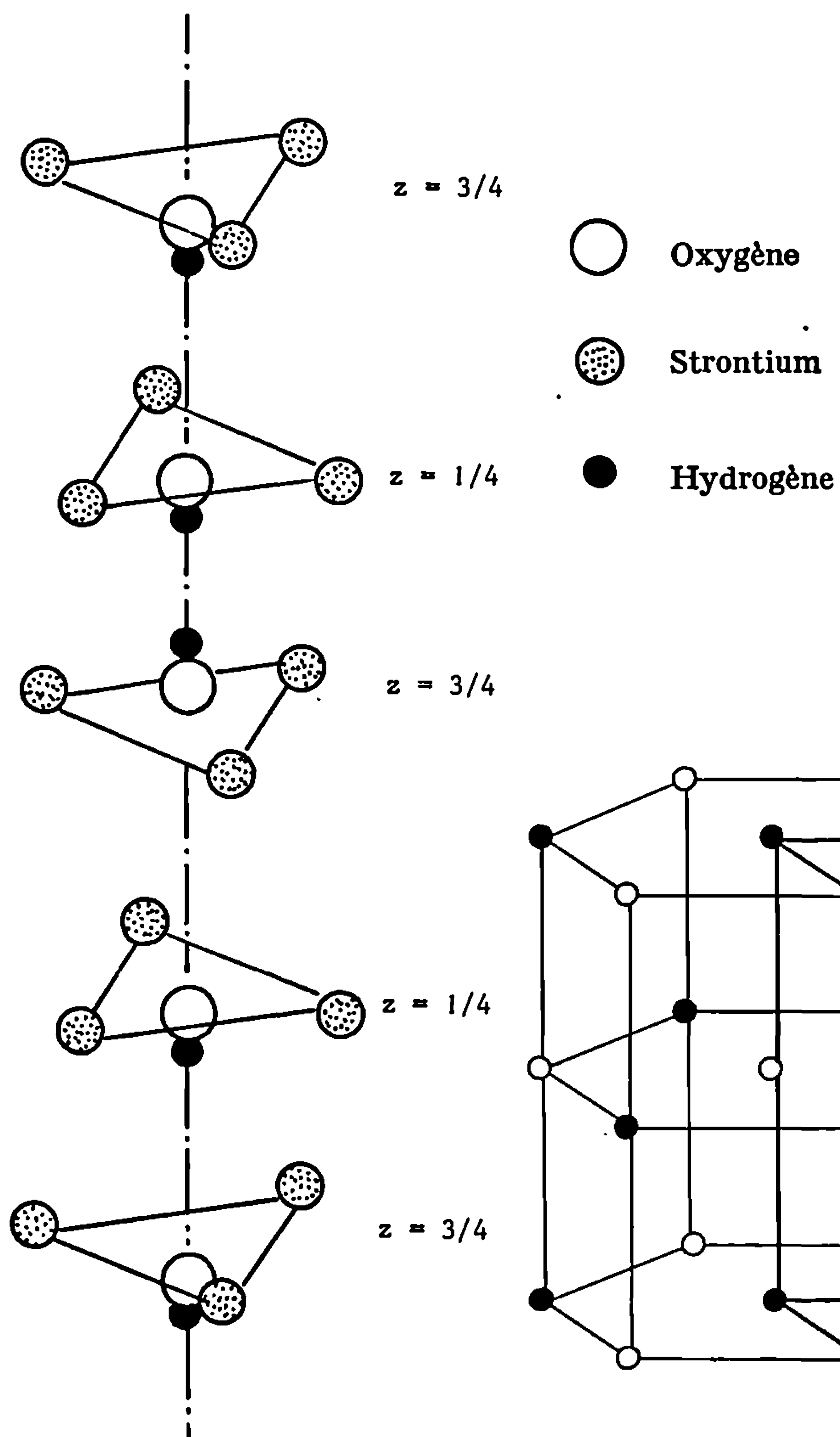


Fig. 2.



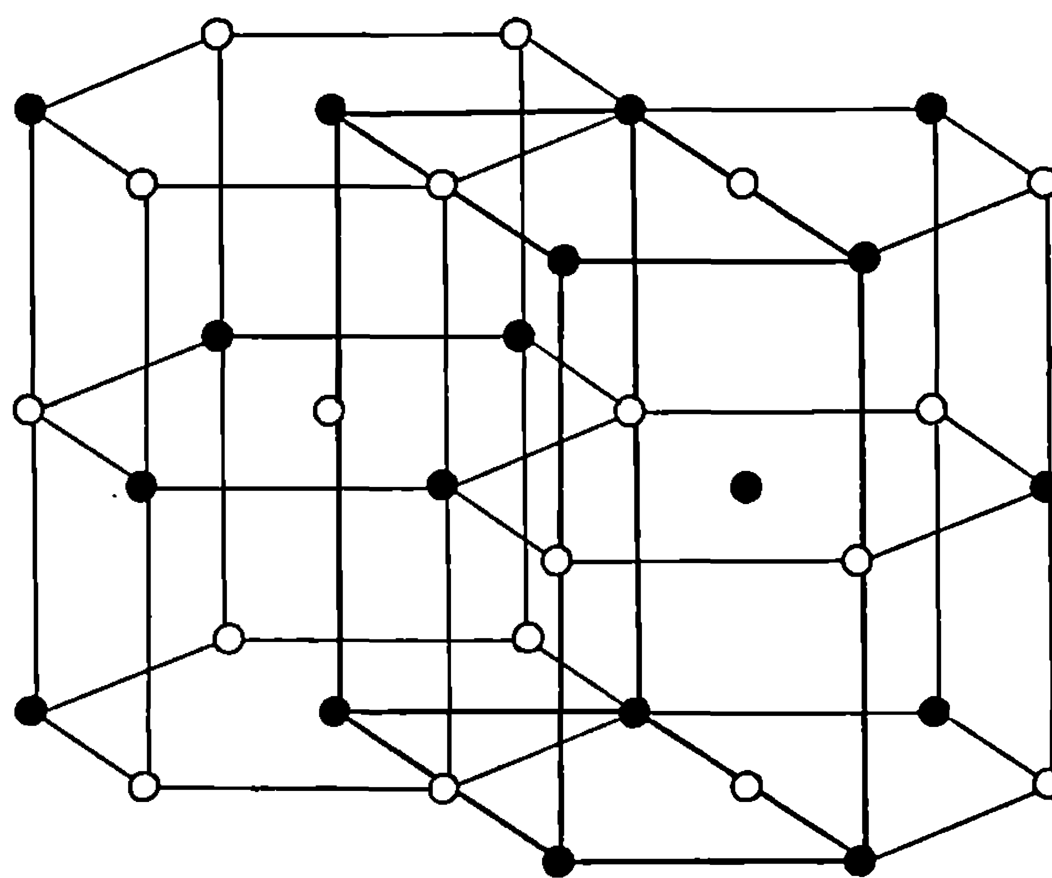


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Disposition relative des ions OH^- et des plans strontium dans une hydroxy-apatite strontique.

Fig. 4. — Disposition des ions carbonate et des lacunes dans le réseau ordonné des carbonate-apatites strontiques

○ ion CO_3^{2-}; ● lacune.

On sait qu'une structure ordonnée s'établit toujours de telle manière que l'ordre à courte distance soit le plus élevé possible. Si l'on admet que cette conception s'applique à un système d'ions et de lacunes séparés par un édifice non impliqué par les phénomènes, l'arrangement ordonné tridimensionnel des ions carbonate et des lacunes dans le réseau de l'apatite doit se faire de telle manière que chaque ion CO_3^{2-} soit entouré de deux ions identiques et de six lacunes (*fig.* 4).

De ce fait, l'axe sénaire hélicoïdal et le miroir du réseau hexagonal des apatites (groupe d'espace P $6_3/m$) sont remplacés respectivement par un axe binaire et un plan avec glissement : le réseau devient monoclinique (groupe d'espace P $2_1/b$).

Par contre, si les ions carbonate occupent indifféremment l'un ou l'autre des sites possibles, les éléments de symétrie du réseau hexagonal P $6_3/m$ sont conservés et on doit alors observer la symétrie hexagonale. Nous avons déjà signalé que la phase désordonnée est bien hexagonale.

Nous avons, par ailleurs, interprété dans le système monoclinique, le spectre de poudre de la phase ordonnée. Pour cela, nous avons admis que le passage de la symétrie hexagonale à la symétrie monoclinique se fait, d'une part, par le doublement de l'un des paramètres de la maille et, d'autre part, par de petites déformations du réseau qui ont pour conséquence une légère modification de l'angle β et des fluctuations dans le doublement de la maille. Le doublement de cette maille provoque l'apparition de raies de surstructure et les distorsions du réseau, l'« éclatement » en plusieurs raies très rapprochées de chaque raie du spectre de la phase hexagonale à l'exception des raies $00.l$: de ce fait, on peut prévoir les indices possibles de chaque raie du système monoclinique.

Nous avons, à l'aide d'une méthode mise au point au laboratoire, calculé les indices de chaque raie du spectre et vérifié qu'ils correspondent chaque fois à l'un des indices possibles. Par ailleurs, nous avons déterminé les paramètres cristallographiques de la maille. Ceux-ci ($a = 9,88_2$ Å ; $b = 7,23_0$ Å ; $\beta = 119^o4_3$) mettent bien en évidence les faibles déformations du réseau hexagonal initialement prévues.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) M. Nadal, *D. E. S.*, Toulouse, 1968.

(2) M. Nadal, *Thèse, Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1970.

(3) G. Bonel, *Thèse, Doctorat d'État*, Toulouse, 1970.

(4) M. Nadal, J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1236.

(5) M. I. Kay, R. A. Young et A. S. Posner, *Nature*, 204, 1964, p. 1050.

(*Université Paul Sabatier,*
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Chimie des Solides
et des Hautes températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse*, 04, *Haute-Garonne*,

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique de diphosphates* $M^IM^{III}P_2O_7$ (M^I=Na, K; M^{III}=Fe, Al) *et* $Na_{1-x}Fe_{1-y}H_{x+3y}P_2O_7$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Gamondès, Ferdinand d'Yvoire** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux groupes de diphosphates $M^IM^{III}P_2O_7$ sont étudiés : *a*. $KAlP_2O_7$, $KFeP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-I, isotypes; *b*. $NaAlP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-II également isotypes mais non isotypes avec les précédents. Tous cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$, Z = 4. Préparation de diphosphates $Na_{1-x}Fe_{1-y}H_{x+3y}P_2O_7$ de structure apparentée à $NaFeP_2O_7$-II; l'un d'eux a pour groupe spatial $P\,2_1/c$ avec Z = 2; la maille est reliée à celle de $NaFeP_2O_7$-II par $\vec{a}_1 = (1/2)(\vec{a} + \vec{c})$, $\vec{b}_1 = -\vec{b}$, $\vec{c}_1 = -\vec{a}$.

Nous avons précédemment étudié plusieurs hydrogéno-orthophosphates doubles de fer et sodium et montré que leur thermolyse conduit à la formation d'un diphosphate $NaFeP_2O_7$ [(1), (2)]. Selon la composition de l'orthophosphate de départ, $NaFeP_2O_7$ se forme seul ou est accompagné d'un autre phosphate [$NaPO_3$, $Fe(PO_3)_3$ ou $FePO_4$]. On l'obtient seul lorsqu'on part de $NaFeH_2(PO_4)_2.0{,}5\,H_2O$; il cristallise alors dans une forme I qui, vers 750°C, se transforme irréversiblement en une forme II.

La présente Note concerne l'étude radiocristallographique de $NaFeP_2O_7$-I et -II et d'autres diphosphates $M^IM^{III}P_2O_7$:

1° $KAlP_2O_7$ et $KFeP_2O_7$, isotypes avec $NaFeP_2O_7$-I;

2° $NaAlP_2O_7$ isotype avec $NaFeP_2O_7$-II.

Ces diphosphates sont obtenus :

— soit par thermolyse d'un triphosphate $M^IM^{III}P_3O_{10}$ (3);

— soit par réaction dans l'état solide vers 800°C entre 1 mole de $M^I_2CO_3$ et 1 mole de $H_2M^{III}P_3O_{10}$ ou d'un autre phosphate de rapport $M^{III}/P = 1/3$.

Dans les deux cas le produit obtenu est un mélange $M^IM^{III}P_2O_7 + M^IPO_3$. Un traitement par une solution de HCl $\sim$ 1 M dissout le méta - ou polyphosphate M^IPO_3 sans attaquer sensiblement le diphosphate

1. $KAlP_2O_7$ avait été caractérisé par l'un de nous (3), puis par Klyucharov et Skoblo (4). Ces derniers, utilisant la méthode du cristal tournant, lui ont attribué une maille monoclinique. Les paramètres qu'ils ont déterminés ($a_1 = 7{,}31$, $b_1 = 9{,}74$, $c_1 = 9{,}09$ kX, $\beta_1 = 122°5$), bien qu'approchés, nous ont permis d'indexer le diagramme de poudre. Nous avons opéré un changement des repères cristallographiques selon les transformations $\vec{a} = -\vec{a}_1$, $\vec{b} = -\vec{b}_1$, $\vec{c} = \vec{a}_1 + \vec{c}_1$ afin d'obtenir la maille réduite et procédé à un affinement des paramètres (*voir* tableau). Les extinctions systématiques observées caractérisent le groupe spatial $P2_1/c$. La densité mesurée est en excellent accord avec la valeur calculée si l'on attribue quatre groupements formulaires par maille.

Les paramètres cristallographiques de $KFeP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-I ont été calculés, en tenant compte de l'isotypie apparente avec $KAlP_2O_7$, à l'aide

d'un programme d'indexation des diagrammes de poudres mis au point par Taupin ([5]) sur calculateur « UNIVAC 1106 ». Les résultats confirment l'isotypie des trois composés (*voir* tableau).

2. $NaAlP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-II sont isotypes, mais non isotypes avec les diphosphates du groupe précédent. Nous avons déterminé leurs paramètres à partir des spectres X de poudres par une méthode d'essais successifs dérivée de celle de Lipson pour l'indexation des diagrammes de cristaux orthorhombiques ([6]). La maille est monoclinique et contient quatre groupements formulaires. Le groupe spatial est $P2_1/c$ (*voir* tableau).

TABLEAU.

	G.S	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å³)	d.calc.	d. mes.	Z
$KAlP_2O_7$	$P2_1/c$	$7,329_1$	$9,654_1$	$8,045_3$	$106,93_4$°	544,6	2,927	2,923	4
$KFeP_2O_7$	$P2_1/c$	$7,361_7$	$10,00_5$	$8,206_7$	$106,43_6$°	579,8	3,080	3,079	4
$NaFeP_2O_7$-I	$P2_1/c$	$7,11_1$	$10,03_1$	$8,08_6$	109,23°	544,6	3,08		4
$NaAlP_2O_7$	$P2_1/c$	$7,197_6$	$7,695_7$	$9,312_0$	$111,73_6$°	479,1	3,103		4
$NaFeP_2O_7$-II	$P2_1/c$	$7,325_7$	$7,901_9$	$9,573_5$	$111,81_3$°	514,5	3,265	3,262	4
	$P2_1/n$	9,654	7,902	7,326	112,98°				
D.N.S.1	$P2_1/c$	4,827	7,922	7,320	112,81°	258			2

Précision sur les paramètres : ~ 0,002 Å et 0,02° (0,006 Å et 0,06° pour $NaFeP_2O_7$-I)

Ces résultats suggèrent une parenté entre la structure de $NaAlP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-II et celle de $Cu_2P_2O_7$-α établie par Robertson et Calvo ([7]). $Cu_2P_2O_7$-α est monoclinique : $a = 6,876$, $b = 8,113$, $c = 9,162$ Å, $\beta = 109°54$, $Z = 4$, groupe spatial $C2/c$. $NaAlP_2O_7$ et $NaFeP_2O_7$-II ont donc des paramètres assez voisins; d'autre part, leur groupe spatial $P2_1/c$ est un sous-groupe de $C2/c$: l'abaissement de symétrie correspondant résulterait du remplacement de deux atomes de cuivre, occupant dans la structure de $Cu_2P_2O_7$-α des positions équivalentes, par un atome de sodium et un atome de fer ou d'aluminium.

3. En cherchant à préparer $NaFeP_2O_7$ par cristallisation à partir de solutions d'oxyde ferrique et de soude dans l'acide phosphorique, nous avons obtenu des phases cristallisées dont le spectre X montre d'étroites ressemblances avec celui de $NaFeP_2O_7$-II mais dont la composition s'écarte légèrement de celle de $NaFeP_2O_7$. Nous les désignerons par DNS (diphosphates non stœchiométriques).

Des solutions de Fe_2O_3 dans H_3PO_4, de rapport molaire Fe/P = 1/25, sont additionnées de soude dans un rapport Na/P = 0,2 puis évaporées pendant 15 h à une température comprise entre 200 et 280°C. Après refroidissement, un traitement par l'eau permet d'isoler les cristaux de DNS.

L'étude des DNS par chromatographie [3] montre qu'il s'agit bien de diphosphates. L'analyse chimique conduit à la formule



$$Na_{1-x}Fe_{1-y}H_{x+3y}P_2O_7$$

où x et y, variables selon les préparations, sont respectivement de l'ordre de 0,1 et 0,03.

L'étude de la thermolyse confirme la non-stœchiométrie. Les courbes d'ATG indiquent entre 300 et 700°C une perte de masse de 0,9 à 1,57 %; elle correspond à un départ d'eau et probablement d'un peu de P_2O_5. Les spectres X des produits trempés au cours du chauffage montrent une évolution conduisant vers 800°C à un mélange de $NaFeP_2O_7$-II et de petites quantités de $Fe(PO_3)_3$ (polyphosphate C). Sur les courbes d'ATD un léger pic endothermique apparaît à 920°C; au refroidissement, le pic inverse se situe vers 900°C. Ces pics traduisent la fusion et la recristallisation de l'eutectique $NaFeP_2O_7$-II—$Fe(PO_3)_3$-C, comme nous l'avons vérifié sur des mélanges synthétiques. Ainsi, la thermolyse des DNS aurait lieu selon le bilan :



$$Na_{1-x}Fe_{1-y}H_{x+3y}P_2O_7 \rightarrow (1-x)NaFeP_2O_7 + (x-y)Fe(PO_3)_3 + \frac{x+3y}{2}H_2O$$

impliquant l'égalité $x = 3y$.

Les spectres X de poudres des DNS diffèrent de celui de $NaFeP_2O_7$-II par l'absence de nombreuses raies faibles et par des déplacements des raies subsistantes. L'interprétation est relativement simple dans le cas des phases obtenues à 260-280°C, que nous désignons par DNS 1. Les raies absentes sont alors celles pour lesquelles $h + l$ est impair. Si l'on choisit pour $NaFeP_2O_7$-II la maille $P2_1/n$ déduite de la maille $P2_1/c$ par les transformations

$$\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c}', \quad \vec{b}' = -\vec{b}, \quad \vec{c}' = -\vec{a},$$

on voit que les raies qui subsistent dans le spectre de DNS 1 ont, avec les nouveaux repères, un indice $h' = h + l$ toujours pair. On peut donc attribuer à DNS 1 une maille dont les paramètres sont sensiblement $a'\sqrt{2}$, b', c' et β', avec $Z = 2$ (*voir* tableau). Les extinctions systématiques caractérisent le groupe d'espace $P\,2_1/c$.

Ces résultats appellent une remarque : la présence de deux groupements formulaires dans la maille $P2_1/c$ de DNS 1 implique que les atomes de fer et de sodium ainsi que l'atome d'oxygène médian du groupement P_2O_7 occupent des centres de symétrie et, en conséquence, que l'angle $\widehat{POP}$ égale 180°. Il est possible que cette valeur de 180° n'ait qu'un caractère statistique comme c'est le cas avec d'autres diphosphates, notamment avec la variété β de $Cu_2P_2O_7$ [7]. La structure de DNS 1 présenterait alors un certain désordre, vraisemblablement lié à la présence des atomes d'hydrogène remplaçant des atomes de fer et de sodium.

Notons que $NaFeP_2O_7$-II (pour lequel la valeur 180° de l'angle $\widehat{POP}$ ne s'impose pas et) DNS 1 ont des spectres d'absorption infrarouge différant très peu l'un de l'autre. Cependant dans l'ensemble les bandes du spectre de DNS 1 sont moins bien résolues, ce qui s'accorderait avec l'hypothèse d'une structure moins ordonnée.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) J. P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE et A. L. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1697.
(2) J. P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE et A. L. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1532.
(3) F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1224-1236.
(4) YA. V. KLYUCHAROV et L. I. SKOBLO, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 154, n° 3, 1964, p. 634-637.
(5) D. TAUPIN, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 178-181.
(6) H. LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43-45.
(7) B. E. ROBERTSON et C. CALVO, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 665-672.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines associé au C. N. R. S.,*
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e
et *Laboratoire de Chimie des Gaz et Combustibles,*
Université Paris-Sud,
91-Orsay, Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure de deux tellurates de type perovskite.* Note (*) de Mlle **Dominique Harari**, MM. **Jean-Claude Bernier**, **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les préparations et structures de deux nouveaux composés perovskite sont exposées. $Sr_3TeFe_2O_9$ est cubique avec $a = 3{,}947$ Å, $Ba_3TeFe_2O_9$ est hexagonal avec $a = 5{,}771$ et $c = 14{,}207$ Å.

Des composés de structure perovskite de formule $A_3^{II}N^{VI}M^{III}O_9$ pour lesquelles N^{VI} est Mo, W, U et M^{III} un métal de transition, ont déjà suscité un certain nombre de recherches [(1), (2), (3)]. Nous avons pensé que le tellure à l'état d'oxydation VI pourrait tenir le rôle du molybdène ou du tungstène, le métal M^{III} étant le fer.

Bien qu'instable sous l'état VI, puisque TeO_3 évolue facilement selon la réaction : $TeO_3 \rightarrow TeO_2 + 1/2\,O_2\nearrow$ [(4), (5)], le tellure a été stabilisé sous cet état d'oxydation dans des oxydes trirutiles [(6), (7)] : dans ces structures, la distance caractéristique $[Te—O]_6$ est très proche de celle du tungstène $[W—O]_6$ (8). C'est pourquoi nous avons pensé que des phases telles que $Sr_3TeFe_2O_9$ et $Ba_3TeFe_2O_9$ pouvaient exister, aussi avons-nous essayé d'en réaliser la synthèse.

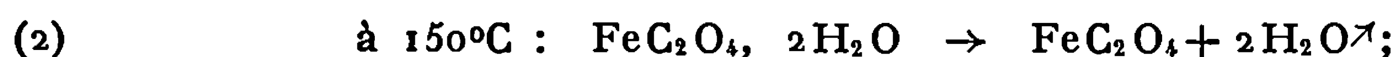
Ces phases ont été préparées par recuit à l'air des mélanges de $SrCO_3$ ou $BaCO_3$, d'acide tellurique $H_2TeO_4, 2H_2O$ et d'oxalate ferreux $FeC_2O_4, 2H_2O$, soit :

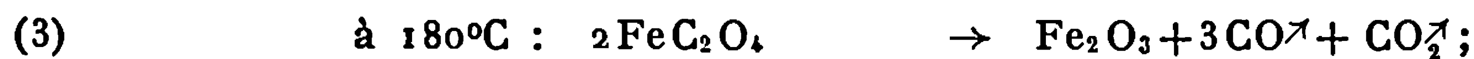

(I) $3\,SrCO_3 + 2[FeC_2O_4,\ 2\,H_2O] + TeO_4H_2,\ 2\,H_2O$


(II) $3\,BaCO_3 + 2[FeC_2O_4,\ 2\,H_2O] + TeO_4H_2,\ 2\,H_2O$

L'analyse thermopondérale de ces mélanges a mis en évidence les étapes successives de leur évolution thermique. La figure est relative à la formation de $Sr_3TeFe_2O_9$, elle montre les réactions successives suivantes :


(1) 120°C : $TeO_4H_2,\ 2H_2O \rightarrow TeO_3 + 3H_2O\nearrow$;

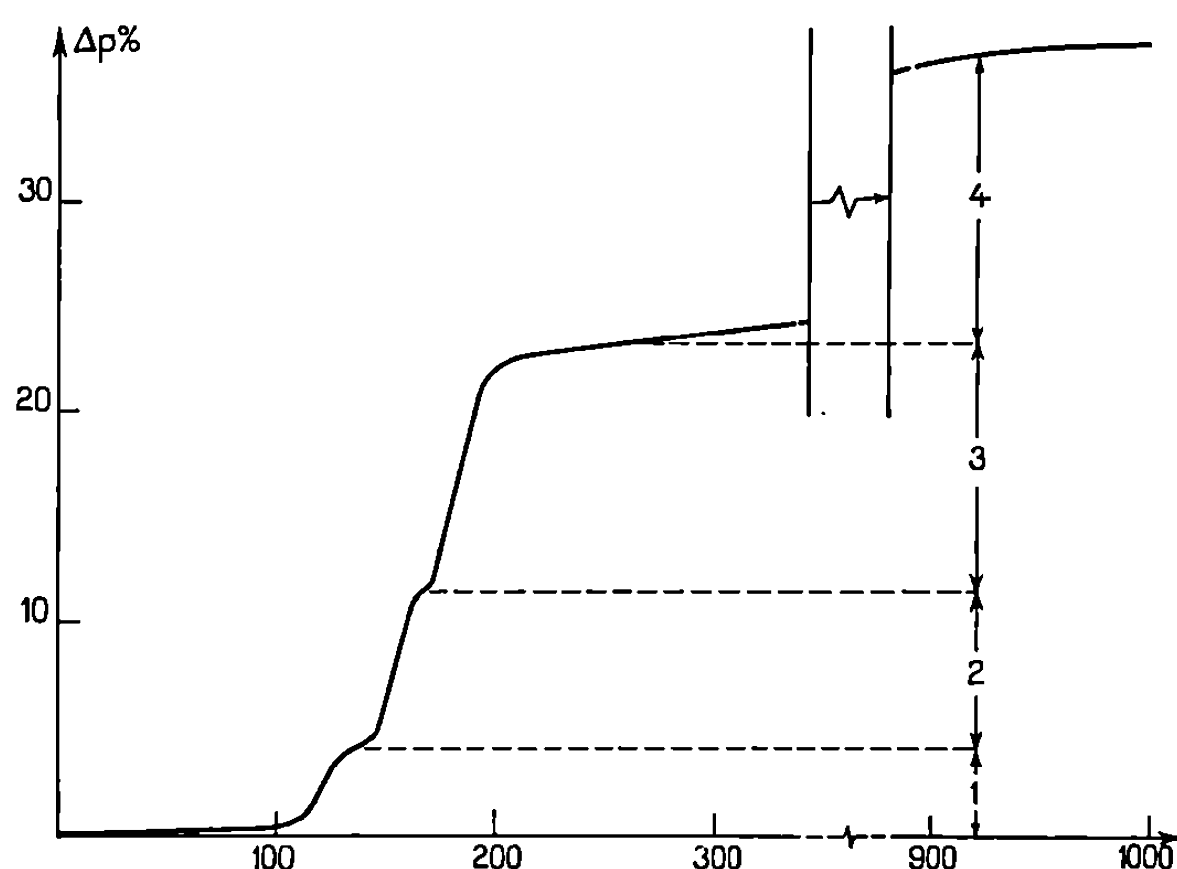

(2) à 150°C : $FeC_2O_4,\ 2H_2O \rightarrow FeC_2O_4 + 2H_2O\nearrow$;


(3) à 180°C : $2FeC_2O_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 3CO\nearrow + CO_2\nearrow$;


(4) de 400 à 800°C : $SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2\nearrow$.

L'analyse thermopondérale montre que, dès 400°C, le carbonate $SrCO_3$ se dissocie, ce fait indique qu'il entre, dès cette température, en réaction avec les autres oxydes Fe_2O_3 et TeO_3. Le contrôle aux rayons X montre qu'une phase perovskite apparaît à partir de 800°C. Au-delà de 1000°C apparaît une perte de poids supplémentaire qui peut être interprétée comme un début de décomposition de $Sr_3TeFe_2O_9$.

Compte tenu de ces premiers résultats, nous avons adopté le processus de préparation suivant : après un broyage des mélanges (I) ou (II), un premier recuit de 24 h est effectué à 450°C, puis à 500°C, afin de décomposer l'acide tellurique et l'oxalate. La température est ensuite progressivement portée à 800°C où plusieurs recuits successifs, entrecoupés de broyage, entraînent la décomposition totale du carbonate alcalino-terreux. Plusieurs recuits de 20 h entre 900 et 950°C améliorent la cristallisation des produits obtenus :



Analyse thermopondérale du mélange.
Acide tellurique-oxalate de fer-carbonate de strontium (vitesse : 1°/mn).
1, perte en eau de TeO_4H_2, $2H_2O$; 2, perte en eau de FeC_2O_4, $2H_2O$; 3, décomposition de FeC_2O_4; 4, décomposition de $SrCO_3$.

après chaque recuit, un contrôle par pesée confirme qu'il n'y a eu aucune perte de poids.

L'analyse radiocristallographique des composés obtenus ne montre, dans chacun des cas, que les raies de diffraction d'une phase exempte d'impuretés. Pour $Sr_3TeFe_2O_9$, les raies de diffraction s'indexent sur la base d'une maille cubique, et pour $Ba_3TeFe_2O_9$, sur la base d'une maille hexagonale. Les paramètres cristallins mesurés au moyen d'un diffractomètre enregistreur, ont les valeurs suivantes :

$Sr_3TeFe_2O_9$..............	$a = 3{,}947 \pm 0{,}001$ Å	Maille cubique
$Ba_3TeFe_2O_9$..............	$a = 5{,}771 \pm 0{,}001$ Å $c = 14{,}207 \pm 0{,}003$ Å	Maille hexagonale

Les densités mesurées conduisent à prendre une molécule $SrTe_{1/3}Fe_{2/3}O_3$ par maille cubique. Pour $Ba_3TeFe_2O_9$, le motif élémentaire est deux molécules de $Ba_3Fe_2TeO_9$.

	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$
$Sr_3TeFe_2O_9$..............	5,81	5,816
$Ba_3TeFe_2O_9$..............	6,16	6,44

En se basant sur l'hypothèse des états d'oxydation Te^{VI} et Fe^{III}, il est possible de calculer le facteur de tolérance de Goldschmidt suivant la formule proposée par Poix [(9), (10)] :

$$t=\frac{\theta}{\beta\sqrt{2}},$$

où θ est la distance caractéristique $[Me—O]_{12}$, et β la distance caractéristique $[Me—O]_6$. Nous adopterons pour $[Te^{VI}—O]_6$ une valeur voisine de celle calculée pour $[W^{VI}—O]_6$.

Pour $Sr_3TeFe_2O_9$:

$$\theta=[Sr—O]_{12}=2,775,$$

$$\beta=\frac{[Te—O]_6+2[Fe—O]_6}{3}=1,980,$$

d'où

$$t=\frac{2,775}{1,980\times 1,41}=0,993.$$

Le facteur t est inférieur à 1, ce qui doit entraîner l'existence d'une perovskite cubique : c'est bien ce que l'expérience a montré. Le paramètre a s'exprime en fonction de θ et β par

$$a=\frac{1}{1,207}(\beta+\theta),$$

soit

$$a=\frac{1,980+2,775}{1,207}=3,940\ \text{Å}.$$

Ce résultat est en bon accord avec le paramètre expérimental (3,947 Å).

Pour $Ba_3TeFe_2O_9$,

$$[Ba—O]_{12}=2,886$$

et

$$t=\frac{2,886}{2,779}=1,03.$$

Le facteur de tolérance supérieur à 1 indique que la forme perovskite cubique ne peut plus exister. Effectivement, nous trouvons pour ce composé une structure hexagonale. L'arête de la maille hexagonale $a=5,771$ Å correspond très exactement à deux fois la distance $[Ba—O]_{12}=2,886$ Å. Ce serait, semble-t-il, le baryum qui impose sa distance caractéristique dans le plan de l'hexagone. Ce fait est rencontré assez fréquemment dans les oxydes de type $Ba_3Me_2M'O_9$.

Les études cristallographiques et magnétiques menées sur les composés $Sr_3TeFe_2O_9$ et $Ba_3TeFe_2O_9$ devraient permettre la confirmation des états

d'oxydation envisagés et la détermination des groupes d'espace possibles : soit P*m*3*m*, F*m*3*m* ou P*a*3 pour le premier, et peut-être Pb_3*mmc* pour le second, comme pour $Ba_3Fe_2WO_9$ ([11]).

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) GALUSSO et J. PYLE, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 482.
([2]) BLASSE, *Inorg. Nuclear Chem.*, 24, 1965, p. 993-1003.
([3]) J. C. BERNIER, C. CHAUVEL et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 2085.
([4]) MONTIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 564.
([5]) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 13, 1961, p. 2015.
([6]) BANKS et coll., *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 1359.
([7]) MONTMAY et coll., *Solid State Communication*, 6, 1968, p. 317-321.
([8]) P. POIX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.
([9]) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1966, p. 763.
([10]) P. POIX, *Liaisons interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux*, 1, S. E. D. E. S., 1966-9167, p. 82-124.
([11]) F. SÉVÊQUE, P. DELAMOYE, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1536.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay,* Bât. 420, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un hydroxycarbonate de terres rares* $Ln(OH)CO_3$ (Ln = *Terres rares*) *isomorphe du fluorocarbonate bastnaesite* $LnFCO_3$. Note (*) de M. **Paul Caro**, Mme **Michèle Lemaitre-Blaise**, MM. **Hervé Dexpert** et **James Sawyer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouvel hydroxycarbonate de terre rare $Ln(OH)CO_3$ (Ln = terres rares) isomorphe de la bastnaesite $LnFCO_3$ a été préparé. S'ajoutant à l'hydroxycarbonate de type ancylite décrit auparavant, il permet de comparer la famille des hydroxycarbonates à celle des fluorocarbonates qui présentent des exemples très curieux de structures en « intercroissance syntaxique ».

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté un hydroxycarbonate de terre rare $Ln_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}.nH_2O$ ($2,3 > x > 1,0$) de structure pseudo-hexagonale, pouvant également se décrire par une maille orthorhombique proche de celle du minéral ancylite


$(Ce, La)_4(Sr, Ca)_3(CO_3)_7(OH)_4.3H_2O$ [2].

Cette phase de type ancylite est obtenue pour les terres rares cériques (La à Gd) par hydrolyse, à l'air ou sous argon, à la température ordinaire, des carbonates normaux (hydrates à 8 ou 2-3 H_2O). Par hydrolyse de ces mêmes carbonates à 250°C sous une pression de 400 bars, nous avons obtenu un composé de formule $Ln(OH)CO_3.0,1\ H_2O$ (rapports analytiques molaires : $C/Ln = 0,992$; $H/Ln = 1,2$) très bien cristallisé et dont le diagramme de rayons X de poudre est analogue à celui du minéral bastnaesite $(Ce, La)CO_3F$ [2]. Le tableau illustre la parenté étroite des deux diagrammes.

D'autre part, l'examen des diagrammes de diffraction X publiés par Shafer et Roy [3] montre que la phase appelée par ces auteurs « $La(OH)_3$ dense » et obtenue au cours d'une étude du système La_2O_3-H_2O à haute pression et haute température n'est autre que l'hydroxycarbonate $Ln(OH)CO_3$ du type bastnaesite. Il est probable que les phases « $Nd(OH)_3$ dense » et « $Sm(OH)_3$ dense » obtenues au cours de la même étude par ces auteurs sont également des hydroxycarbonates, mais de structures apparemment différentes.

Nous proposons de distinguer les deux types structuraux identifiés jusqu'à présent pour les hydroxycarbonates de terres rares par la lettre A pour le composé proche de l'ancylite et par la lettre B pour le composé isomorphe de la bastnaesite.

La structure de la bastnaesite est connue [4]. Elle est hexagonale et constituée de plans LnF, formés de triangles FLn_3 joints par leurs sommets, et séparés par des groupes CO_3 verticaux. La structure est ainsi très proche de celle des fluorures de terres rares de type tysonite où l'on retrouve des plans identiques LnF séparés entre eux par deux plans d'atomes de fluor plus éloignés des atomes de terres rares. Le fluorure de type tysonite peut

se formuler (LnF)F_2. Cette distinction des atomes de fluor entre eux est analogue à celle que nous avons introduite pour les atomes d'oxygène dans les oxydes A et B-Ln_2O_3 ([5]) et est d'ailleurs justifiée par des mesures de résonance magnétique sur les atomes de fluor ([6]).

La bastnaesite présente la curieuse propriété de « syncristalliser » avec le carbonate de calcium pour donner les minéraux parisite 2 $CeFCO_3$.$CaCO_3$,

TABLEAU.

Diagramme de poudre ($CuK\alpha_1$) *pour* Pr(OH)CO_3; 0,1 H_2O.

CeFCO₃.			Pr(OH)CO₃ ; 0,1H₂O.		
d(Å) (*).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(**)(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,88	40	0 0 2	4,95	4,931	42
3,564	70	1 1 0	3,58	3,578	95
2,879	100	1 1 2	2,90	2,896	100
2,610	1	2 0 2	2,62	2,624	4
2,445	9	0 0 4	2,47	2,466	12
2,273	3	1 0 4	2,28	2,291	6
2,238	3	2 0 3	–	–	–
–	–	2 1 2	2,12	2,116	2
2,057	40	3 0 0	2,07	2,066	43
2,016	40	1 1 4	2,03	2,030	50
1,898	40	3 0 2	1,902	1,905	44
1,783	9	2 2 0	1,788	1,789	16
1,674	21	2 2 2	1,680	1,682	28
1,629	1	0 0 6	1,645	1,644	1
1,573	15	3 0 4	1,583	1,583	20
1,481	9	1 1 6	1,498	1,493	10
1,439	11	2 2 4	1,449	1,448	16
–	–	2 3 2	1,365	1,366	1
1,347	7	4 1 0	1,350	1,352	13
1,298	15	4 1 2	1,303	1,304	18
1,277	7	3 0 6	1,288	1,286	5

(*) $CeFCO_3$ hexagonal, a = 7,129 Å, c = 9,774 Å (fiche ASTM).

(**) Pr (OH)CO_3; 0,1 H_2O hexagonal, a = 7,156 Å, c = 9,862 Å.

rœntgénite 3 $CeFCO_3$.2 $CaCO_3$ et synchisite $CeFCO_3$-$CaCO_3$, lesquels forment, entre eux, et avec la bastnaesite, des « monocristaux » mixtes. C'est un cas assez rare d'espèces de composition chimique différentes en continuité « épitaxique ». Le nom d' « intercroissance syntaxique » a été proposé par Donnay et Donnay ([4]) pour décrire ce phénomène. Les structures de ces composés sont en effet caractérisées par des plans $(LnF)^{2+}$ et Ca^{2+} séparés par des groupes CO_3^{2-} verticaux (entre plans LnF^{2+}) ou légèrement inclinés (entre plans LnF^{2+} et Ca^{2+}). Des groupes CO_3^{2-} disposés de cette façon se rencontrent aussi dans la structure de l'oxycarbonate $(LnO)_2CO_3$ de type hexagonal ([7]).

L'ancylite étant caractérisée par la présence de carbonate de strontium (ou de calcium), on peut se demander si sa structure (inconnue) n'est pas

proche de celle des minéraux $CeFCO_3.nCaCO_3$, avec OH substitué au fluor. D'autre part, A-Ln $(OH)CO_3$ est non stœchiométrique ([1]). Si la structure comporte le groupe plan $Ln(OH)^{2+}$ de B-Ln$(OH)CO_3$, on peut concevoir qu'entre ces plans, l'anion OH^- se substitue à CO_3^{2-}. Les structures sont certainement apparentées car *b* (orthorhombique) de A égale sensiblement *a* (hexagonal) de B et *c* (orthorhombique) de A égale 1/2 *c* (hexagonal) de B. Le paramètre de maille voisin de 7,15 Å en particulier est commun à tous les composés évoqués dans cette Note.

Il semble donc qu'une famille de composés $Ln(OH)CO_3.n(Ca, Sr)CO_3$ analogue à la famille de composés $LnFCO_3$ existe. Les groupes CO_3^{2-} pouvant éventuellement être remplacés par d'autres anions. Les structures de ces composés sont particulièrement intéressantes du point de vue théorique. En effet, il est évident que le groupe de minéraux du type bastnaesite offre un très bel exemple de « microdomaines », et on sait l'intérêt que présente actuellement cette notion pour l'interprétation des structures des composés non stœchiométriques, voire des « solutions solides ».

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) P. Caro et M. Lemaitre-Blaise, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 687.
(2) *Dana's System of Mineralogy*, II, John Wiley and Sons, New-York, 7th Edition, 1963.
(3) M. W. Shafer et Rustum Roy, *J. Amer. Ceramic Society*, 42, 1959, p. 563.
(4) G. Donnay et J. D. H. Donnay, *Amer. Mineralogist*, 38, 1953, p. 932.
(5) P. Caro, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367.
(6) M. Goldman et L. Shen, *Phys. Rev.*, 144, 1966, p. 321.
(7) L. Eyring, J. O. Sawyer et P. Caro (à paraître).

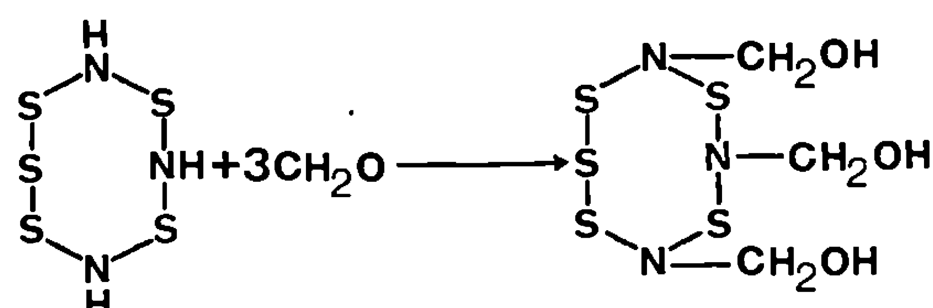
(*Laboratoire des Terres Rares*
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Sur un nouveau dérivé trialcool du cycle* S_5N_3, *et sur deux nouveaux sulfures d'azote bicycliques* $S_{17}N_2$ et $S_{19}N_2$. Note (*) de MM. **Henri Garcia-Fernandez, Henry G. Heal** et **M. S. Shahid**, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé $S_5N_3(CH_2OH)_3$, nouveau trialcool, dérivé de l'imine minérale cyclique $S_5(NH)$-1.3.5 est étudié.
De même, la synthèse et les propriétés des deux nouveaux sulfures d'azote $S_{17}N_2$ et $S_{19}N_2$, obtenus à partir de la monoimine cyclique S_7NH, sont décrites.

Dans les deux thioïmines minérales à cycles octogonaux gauches S_7NH et $S_5(NH)_3$-1.3.5, ainsi que dans les autres termes de la série homologue ([2]) on peut remplacer l'hydrogène mobile des groupes NH, par des radicaux ou des groupements les plus variés.

Ainsi la réaction entre le cyclopentathio-1.3.5 imine $S_5(NH)_3$ et l'aldéhyde formique, permet d'obtenir un trialcool primaire cyclique, d'après le schéma

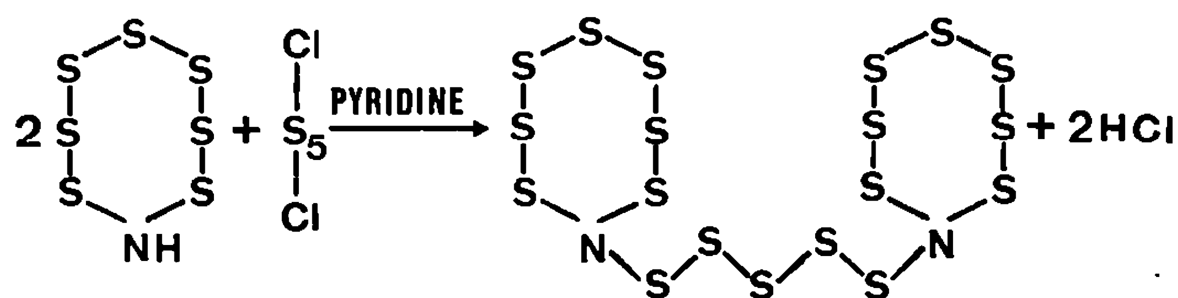


On opère en solution dans le benzène et en milieu légèrement alcalin.

Ce composé forme de beaux cristaux en prismes *o*-rhombiques qui fondent à 148°C sans décomposition. Le spectre infrarouge comporte trois bandes à 815, 1045 et 3 190 cm^{-1}, caractéristiques des liaisons S—N, C—OH, (alcool primaire) et O—H (groupement oxhydrile). La masse moléculaire a été déterminée par spectrographie de masse et par radiocristallographie et correspond, ainsi que les analyses élémentaires de soufre, d'azote et de carbone, au composé attendu.

Les paramètres physiques figurent dans le tableau ci-après, ainsi que ceux du composé de départ $S_5(NH)_3$.

En utilisant, de même, la mobilité de l'hydrogène du groupement NH, la réaction entre l'imine S_7NH et le chlorosulfane S_5Cl_2 permet la soudure de deux cycles par élimination de HCl, à l'aide de la pyridine, après l'équation



On obtient ainsi $S_{19}N_2$.

TABLEAU

formule	$S_5(NH)_3$ 1,3,5	$S_5(N\text{-}CH_2OH)_3$ 1,3,5
structure	(cycle : S–S–S–S–S, NH, NH, NH)	(cycle : S–S–S–S–S, N-CH₂OH, N-CH₂OH, N-CH₂OH)
nomenclature	cyclopentathio 1,3,5 imine	cyclopentathio 1,3,5 N-methylol
paramètres cristallins en Å	a = 7,86 ± 0,02 b = 12.50 ± 0,05 c = 7 05 ± 0,02	a = 15,12 ± 0,02 b = 20,81 ± 0,02 c = 7,76 ± 0,02
groupe de symétrie	D^{16}_{2h} Pnma	Pnma
volume de la maille Å³	692,7	2441,76
densité calculée	1,950	1,616
densité trouvée	1,921	1,590
Z	4	8
M calculée	205,3	295,44
M trouvée	200,3	292,09
paramètres moléculaires	S-S = 2,04 Å S-N = 1,67 Å S-S-S = 108° S-N-S = 121,5°	
spectre I.R. région NH	3342	
spectre I.R. région OH		1045 3190
spectre I.R. région SN	823 839	815
solubilité dans S_2C	0,01 mol	insoluble
F °C	123,5	148

Ce mécanisme, décrit précédemment [(1), (3)] permet, en utilisant le chlorosulfane S_3Cl_2, d'obtenir le composé homologue $S_{17}N_2$.

Leurs molécules sont donc constituées par deux cycles octogonaux S_7N-soudés par l'intermédiaire d'une chaîne, respectivement de 3 et de 5 atomes de soufre.

Les chlorosulfanes récemment purifiés et dissous dans le sulfure de carbone sont versés lentement sur une solution de S_7NH et de pyridine dans le même solvant, dans des rapports stœchiométriques. Après filtration, $S_{17}N_2$ ou $S_{19}N_2$ sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de polystyrène.

$S_{17}N_2$ est soluble (0,0346 mol) dans le sulfure de carbone; il cristallise bien d'un mélange de sulfure de carbone et de tétrachlorure de carbone, en aiguilles jaunes, allongées, groupées en rosettes, F 97°C.

$S_{19}N_2$ se présente comme une huile visqueuse qui n'a pas cristallisé.

Leurs masses moléculaires ont été déterminées par mesure de la pression osmotique de vapeur en utilisant les solutions sulfocarboniques et correspondent, ainsi que les analyses élémentaires de soufre et d'azote, aux deux composés attendus.

Le spectre infrarouge obtenu à l'aide d'un spectrographe dispersif, en cuve de 0,2 mm et en solution dans CS_2, est formé de deux bandes dans la région 800 cm^{-1} caractéristique de la liaison S—N.

$S_{17}N_2$: 775 cm^{-1} (TF); 800 cm^{-1} (f).
$S_{19}N_2$: 778 cm^{-1} (TF); 805 cm^{-1} (tf).

Nous continuons nos recherches dans le domaine des hétérocycles minéraux de la série soufre-azote et de ses dérivés.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) H. G. Heal, M. S. Shadid et H. Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1543.
(2) H. Garcia-Fernandez et H. G. Heal, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1449.
(3) M. Becke-Goehring, H. Jenne et V. Rekalic, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 855 et 1237.

(*Department of Chemistry,
Queen's University
of Belfast, Northern Ireland,
Grande-Bretagne*
et *C. N. R. S.,
Groupe des Laboratoires de Bellevue,
Molécules minérales cycliques,
1, place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les amidoaluminates* $SrAl_2(NH_2)_8$ *et* $BaAl_2(NH_2)_8$. Note (*) de MM. **Jean Rouxel** et **Pierre Palvadeau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés $SrAl_2(NH_2)_8$ et $BaAl_2(NH_2)_8$ sont obtenus, en tubes scellés à la température ordinaire, par attaque d'aluminium métallique par des solutions de strontium ou de baryum dans l'ammoniac liquide. Des monocristaux obtenus dans le cas de $SrAl_2(NH_2)_8$ permettent de caractériser une symétrie hexagonale : la maille de paramètres $a = 17{,}49 \pm 0{,}01$ Å et $c = 28{,}17 \pm 0{,}02$ Å apparaît comme une surstructure d'une cellule plus petite se référant à des paramètres $a' = a/2$ et $c' = c/3$.

Dans des publications antérieures nous avons signalé l'obtention d'amidoaluminates alcalins [1] et aussi d'un amidoaluminate de calcium [2] par attaque, en tubes scellés, à la température ordinaire, d'aluminium métallique par des solutions de calcium ou de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

Les solutions de strontium et de baryum réagissent également dans les mêmes conditions avec l'aluminium. Les différences notables vis-à-vis des systèmes alcalins, déjà signalées dans le cas du calcium [2], se présentent à nouveau :

— alors que la présence d'amidure alcalin $M(NH_2)$ n'a jamais été observée aux côtés de l'amidoaluminate $MAl(NH_2)_4$, pour le strontium et le baryum, au contraire un dépôt d'amidure est présent à chaque fois au fond des tubes réactionnels;

— les amidoaluminates alcalins, fortement solubles dans l'ammoniac liquide, étaient isolés par recristallisation à partir des solutions correspondantes; dans le cas du strontium ou du baryum on observe, au contraire, la croissance de cristaux translucides sur les copeaux d'aluminium utilisés.

Les analyses chimiques réalisées sur des cristaux triés à la pince permettent de leur attribuer la formule $MAl_2(NH_2)_8$: les valeurs expérimentales comparées aux valeurs théoriques sont en effet les suivantes :

		Sr.	Al.	N.
$SrAl_2(NH_2)_8$	% trouvé......	32,39	19,60	42,00
	% théorique...	32,50	20,03	41,54
		Ba.	Al.	N.
$BaAl_2(NH_2)_8$	% trouvé......	42,71	16,78	35,44
	% théorique...	42,90	16,91	35,16

La constante des rapports Ba/Al et Sr/Al pour des concentrations variables en baryum et strontium, l'analyse radiocristallographique, excluent la présence d'amidure alcalinoterreux.

Les cristaux du dérivé du strontium ont permis une étude structurale. Les diagrammes de Laue effectués par transmission permettent de caractériser un réseau hexagonal. Les paramètres déduits des clichés de Weissenberg, prennent après affinage sur spectres de poudre, les valeurs

$$a = 17,49 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 28,17 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

L'examen des clichés montre l'existence de plans de surstructure. Ces plans expliquent les valeurs élevées prises par les paramètres. La maille dérive, en fait, d'une cellule plus petite de paramètres $a' = a/2$ et $c' = c/3$.

TABLEAU.

$BaAl_2(NH_2)_8$		$SrAl_2(NH_2)_8$					
d_{mes}(Å).	I.	d_{mes}(Å).	d_{calc}(Å).	h	k	l.	I.
7,72	f	7,57	7,57	2	0	0	TF
6,577	f	5,90	5,90	2	0	3	TTF
4,691	f	4,74	4,75*	3	0	2	tf
2,256	f	4,37	4,37*	2	2	0	f
3,897	tf	4,04	4,09*	3	0	4	f
3,558	tf	3,74	3,75*	3	0	5	tf
3,450	tf	3,511	3,511	4	0	3	f
3,348	tf	3,200	3,200	2	2	6	M
3,102	tf	3,126	3,127	0	0	9	tf
3,025	tf	2,968	2,960	4	0	6	f
2,947	tf	2,880	2,890	2	0	9	tf
2,728	tf	2,730	2,736	4	2	3	M
2,619	tf	2,652	2,660	3	0	9	tf
2,492	tf	2,590	2,590	3	3	5	tf
2,415	tf	2,523	2,523	6	0	0	f
2,336	tf	2,445	2,443	4	2	6	tf
2,199	tf	2,408	2,410	4	0	9	tf
1,961	tf	2,345	2,347	0	0	12	tf
1,924	tf	2,228	2,225	6	0	6	m
1,868	tf	2,184	2,185	4	4	0	m
1,799	tf	2,110	2,111	4	2	9	m
1,741	tf	2,045	2,048	6	2	3	f
1,696	tf	1,979	1,980	4	4	6	tf
1,640	tf	1,918	1,917	6	2	6	tf
1,634	tf	1,880	1,879	0	0	15	tf

La densité mesurée ($d = 2,14$) implique la présence de 3 motifs dans la petite cellule, soit 36 pour la maille caractérisant la surstructure ($d_{calc} = 2,16$).

Sur les clichés les taches $00l$ n'existent que si $l = 3n$ et les taches hkl sont telles que si $h = 2n$ et $k = 2n$ on ait $l = 3n$. $SrAl_2(NH_2)_8$ doit appartenir à l'un des groupes d'espace suivants : $P6_2$, $P6_4$, $P6_222$, $P6_422$.

Le dérivé $BaAl_2(NH_2)_8$ est très instable et les cristaux se décomposent rapidement en l'absence d'une pression d'ammoniac. Pour cette raison, l'étude de ce dérivé n'a pu être menée aussi loin que celle de $SrAl_2(NH_2)_8$.

Nous donnons le spectre Debye-Scherrer dans le tableau. Les cristaux sont de forme hexagonale et le spectre Debye est effectivement indexable par référence à celui du dérivé du strontium : cependant en l'absence d'étude sur monocristal, les valeurs très grandes de ces paramètres ne revêtent pas une signification précise.

Sur le spectre infrarouge de $SrAl_2(NH_2)_8$ réalisé entre 4 000 et 1500 cm^{-1} sur une suspension dans le nujol on ne relève que trois bandes dont l'attribution est immédiate par référence aux travaux sur les amidoaluminates alcalins (3), les bandes à 3 395 et 3 330 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations antisymétrique de valence et symétrique de valence du groupement NH_2^-. La bande à 1540 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation. Les bandes sont fines, ce qui suppose l'absence d'interactions de type hydrogène. Mais le résultat essentiel concerne la simplicité du spectre qui implique la présence d'un seul type de groupement NH_2^- (3). Par référence à la formulation chimique ceci correspond à la présence dans l'édifice de tétraèdres isolés $Al(NH_2)_4^-$. La structure peut être rapprochée de celle de $CsAl(NH_2)_4$ (4) : la différence correspondrait à l'occupation incomplète des sites métalliques. L'ordre entre sites vides et sites occupés expliquerait la surstructure observée.

Chauffé sous vide, $SrAl_2(NH_2)_8$ mène tour à tour à un imidoamidoaluminate puis à un imidoaluminate :

à 60°C :



$$SrAl_2(NH_2)_8 \rightarrow SrAl_2(NH_2)_4(NH)_2 + 2\,NH_3,$$

à 100°C :



$$SrAl_2(NH_2)_4(NH)_2 \rightarrow SrAl_2(NH)_4 + 2\,NH_3.$$

Le terme ultime de la dégradation est constitué par le nitrure d'aluminium. Il n'y a pas, au cours de ce processus, formation de nitrure double.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) R. Brec et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2121.
(2) P. Palvadeau, A. M. Trelohan et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 126.
(3) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2432.
(4) R. Brec, *Thèse d'État*, 1970.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 1044,
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation de solvants minéraux pour la synthèse de chloroaluminates et chlorogallates alcalino-terreux* $M_{II}(M_{III}Cl_4)_2$ (M_{III} = Al, Ga—M_{II} = Ca, Sr, Ba). *Extension aux alcalins* $M_I M_{III} Cl_4$ (M_I = Li, Na, K). Note (*) de MM. **Pierre Barbier** et **Gaëtan Mairesse**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs indiquent une méthode générale simple et rapide de préparation des chloroaluminates et chlorogallates en utilisant les solvants $SOCl_2$ et SO_2. Les solutions peuvent aussi servir de milieu réactionnel et conduire, dans certains cas, à l'obtention de monocristaux.

La bibliographie sur les chloroaluminates ($M_{III}Cl_4^-$) alcalins est très importante. Elle est beaucoup plus discrète si l'on envisage d'autres cations.

Ce qui caractérise cette bibliographie dans son ensemble c'est que les auteurs utilisent pour préparer leurs produits, soit la fusion simple avec [([2]), ([6])] ou sans analyse thermique [([1]), ([4])], soit des réactions en solution : ces solutions servant directement à des déterminations physico-chimiques [([3]), ([5])].

Il semble bien, par contre, qu'aucun auteur ne se soit préoccupé de trouver une méthode générale simple de synthèse. Ce but précis, guidé essentiellement par des préoccupations chimiques, nous a conduits à combler cette lacune.

Éliminant délibérément les méthodes par fusion directe, en raison de l'instabilité thermique de certains de ces chlorométallates, nous avons aussi renoncé à l'emploi de $COCl_2$ trop toxique, et de CH_3CN dont les inconvénients — compte tenu de notre but — sont les suivants :

— passage par des solvates relativement stables (Ba);

— données analytiques peu satisfaisantes (Sr);

— parfois absence de réaction ($BaCl_2$-$AlCl_3$);

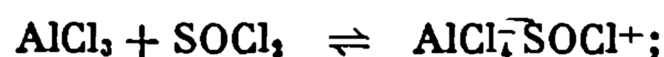
— difficulté d'obtenir le solvant anhydre.

Tout en gardant le principe de la méthode, qui a l'avantage de la souplesse, nous avons choisi deux autres solvants $SOCl_2$ et SO_2. Les trichlorures de gallium et d'aluminium ont été préparés respectivement suivant les méthodes décrites par ([8]) et ([7]).

Le premier solvant utilisé, le chlorure de thionyle, a été choisi pour les raisons suivantes :

— $SOCl_2$ peut être obtenu spectroscopiquement pur ([9]);

— c'est un excellent solvant des trichlorures $AlCl_3$ et $GaCl_3$ ([10]) qui y apparaissent comme acides :



$$AlCl_3 + SOCl_2 \rightleftharpoons AlCl_4^- SOCl^+;$$

— les chlorures divalents y sont pratiquement insolubles [10] alors que les chloroaluminates et chlorogallates sont solubles.

On introduit à l'abri de l'humidité dans un réacteur vertical, portant à sa base une plaque de verre fritté, un excès de chlorure MCl_2 par rapport à la quantité théorique. On ajoute ensuite progressivement la solution de MCl_3 (dans $SOCl_2$) préparée en boîte sèche. L'ensemble, maintenu sur la plaque frittée par une légère surpression d'azote sec, est soumis à une agitation magnétique. Tout l'appareillage est soigneusement protégé de l'humidité extérieure par des colonnes de P_2O_5 en amont et en aval. La majeure partie du MCl_2 passe en solution avec un effet exothermique. Au bout de 1 h de contact, on sépare la phase liquide de l'excès de chlorure par filtration. Le chlorure de thionyle est alors distillé sous pression réduite, d'abord à température ambiante, puis en élevant la température jusqu'à 100°C pour éliminer les dernières traces de solvant. Le résidu est un solide blanc, volumineux, cristallisé. Des exemples de dosages sont reportés dans le tableau.

Remarque :

— Al^{3+} et Ga^{3+} sont dosés sous forme d'oxinate $M_{III}(C_9H_6NO)_3$ par gravimétrie;

— Cl^- est dosé par mercurimétrie, l'indicateur de fin de réaction étant le nitroprussiate de sodium;

— Les métaux alcalinoterreux suivant les cas sont dosés par gravimétrie du sulfate ou par absorption atomique.

L'élimination du solvant $SOCl_2$ est en fait relativement longue, ce qui suggère le passage transitoire par le sel solvaté. L'identification de ces solvates est en cours.

Nous avons pensé que le fait d'utiliser un solvant dont le point d'ébullition serait nettement inférieur à celui de $SOCl_2$, nous permettrait d'éliminer cette étape gênante de la préparation. Notre choix, s'est porté sur l'anhydride sulfureux qui présente les mêmes propriétés de solvant que $SOCl_2$ vis-à-vis des chlorures trivalents et divalents.

Nous avons utilisé le même réacteur muni cette fois d'un système réfrigéré pour l'introduction de solvant. On prépare en boîte sèche le mélange des chlorures (avec toujours un léger excès de MCl_2) que l'on dépose sur la plaque frittée et l'on condense SO_2 sur ce mélange. Lorsque la réaction est terminée on sépare encore la solution de l'excès de chlorure et on élimine SO_2 à température et pression ordinaires. Dans ces conditions, il reste une solution visqueuse sursaturée qui cristallise par légère dépression. Les sels obtenus sont parfaitement blancs et cristallisés. Les résultats analytiques sont reportés dans le tableau.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de pouvoir étendre les deux méthodes décrites ci-dessus aux sels alcalins. En effet, chacune des méthodes classiques ne s'applique qu'à un nombre restreint de synthèses.

TABLEAU.

Solvant.	Composés.		Prise d'essai (mg).	$Cl \times 10^3$ théor.	$Cl \times 10^3$ trouv.	$M_{III} \times 10^3$ théor.	$M_{III} \times 10^3$ trouv.	$M_{(I\ ou\ II)} \times 10^3$ théor.	$M_{(I\ ou\ II)} \times 10^3$ trouv.	Bilan pondéral (mg).
$SOCl_2$.	$AlCl_4^-$.	Li^+	501,6	11,40	11,30	2,85	2,86	2,85	2,84	498
		Na^+	419,7	8,73	8,72	2,18	2,19	2,18	2,16	419
		K^+	578	11,12	11,05	2,78	2,76	2,78	2,77	574,5
	$(AlCl_4^-)_2$..	Ca^{++}	1076,4	22,77	22,50	5,68	5,63	2,815	2,80	1064
		Sr^{++}	738	13,88	13,87	3,47	3,46	1,73	1,72	737
		Ba^{++}	528,7	8,90	8,82	2,22	2,21	1,107	1,10	525
	$GaCl_4^-$.	Li^+	517,4	9,47	9,40	2,37	2,34	2,37	2,35	513,5
		Na^+	451,2	7,68	7,66	1,92	1,91	1,92	1,90	450,5
		K^+				Pas de réaction				
	$(GaCl_4^-)_2$..	Ca^{++}	1026	17,70	17,68	4,43	4,45	2,21	2,20	1025
		Sr^{++}	676	10,59	10,38	2,65	2,64	1,325	1,33	669,5
		Ba^{++}	1121,9	16,08	16,00	4,01	4,02	2,01	2,01	1123
SO_2.	$AlCl_4^-$.	Li^+	503	11,44	11,38	2,86	2,85	2,86	2,85	500
		Na^+	497,7	10,38	10,46	2,59	2,54	2,59	2,60	499,5
		K^+	787,9	15,15	15,10	3,78	3,75	3,78	3,77	784
	$(AlCl_4^-)_2$..	Ca^{++}	602,3	12,74	12,50	3,185	3,18	1,59	1,57	592,5
		Sr^{++}	718,6	13,52	13,35	3,38	3,39	1,69	1,66	711
		Ba^{++}	422,5	7,12	7,07	1,78	1,82	0,89	0,86	419,2
	$GaCl_4^-$.	Li^+	233,6	4,27	4,23	1,0675	1,058	1,0675	1,06	232,6
		Na^+	430,4	7,34	7,35	1,835	1,83	1,835	1,83	431,2
		K^+	566	9,04	9,05	2,26	2,25	2,26	2,24	565,5
	$(GaCl_4^-)_2$..	Ca^{++}	508	8,76	8,76	2,19	2,17	1,095	1,10	506
		Sr^{++}	472	7,40	7,37	1,85	1,84	0,925	0,91	470,5
		Ba^{++}	772,3	11,04	10,92	2,76	2,74	1,38	1,39	770

L'utilisation des deux solvants a permis d'obtenir chacun des sels alcalins (M_I= Li, Na, K), sauf le chlorogallate de potassium si le solvant est $SOCl_2$. Dans ce cas, en effet, aucune réaction n'a lieu même après plusieurs jours de contact.

Pour le système $AlCl_3$-KCl-$SOCl_2$ un autre inconvénient apparaît, qui nécessite de modifier légèrement la méthode générale. En effet, il y a bien réaction, mais le chloroaluminate correspondant est très peu soluble dans ce solvant. On opère alors en présence d'un excès d'$AlCl_3$ et l'on maintient l'ensemble en contact plusieurs heures. Après élimination de la phase liquide, on lave le résidu plusieurs fois à $SOCl_2$ et on obtient ainsi un produit pur. Les résultats des dosages sont reportés dans le tableau.

La solubilité élevée de $AlCl_3$ et $GaCl_3$ et des chlorométallates dans $SOCl_2$ et SO_2 (sauf le cas du sel de potassium mentionné ci-dessus) permet de préparer des quantités importantes de sels avec peu de solvant (de l'ordre de 20 g dans 50 ml).

Un autre intérêt de cette méthode est celui de pouvoir isoler, par évaporation contrôlée du solvant, des monocristaux de cette famille de sels ou de leurs solvates. Le résultat est déjà sûr dans certains cas.

Enfin, en raison de leur solubilité, leur étude chimique peut être entreprise directement en solution. Il n'est alors plus nécessaire de les isoler : il suffit de dissoudre dans le solvant, le mélange stœchiométrique des chlorures. Ceci est d'autant plus intéressant que ces sels, en particulier les chlorogallates, sont extrêmement hygroscopiques.

Dès à présent, la caractérisation de cette famille de sels est en cours et notamment l'étude radiocristallographique ([11]).

Remarque. — Cette méthode ne s'applique pas à la synthèse des chloroindates en raison de l'insolubilité du trichlorure d'indium.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) BAUD, *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 869; *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1, 1904, p. 45.

([2]) J. KENDALL, E. D. CRITTENDEN et H. K. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 963.

([3]) A. F. O. GERMANN et C. R. TIMPANY, *J. Phys. Chem.*, 29, 1925, p. 1423; A. F. O. GERMANN et D. M. BIROSEL, *Ibid.*, 29, 1925, p. 1469.

([4]) R. F. BELT et H. SCOTT, *Inorg. Chem.*, 3, n° 12, 1964, p. 1785.

([5]) J. REEDIJK et W. L. GROENEVELD, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 1968, p. 513.

([6]) P. I. FEDOROV, S. K. NEDEV et KUO YUAN LIU, *Zh. Neorg. Khim.*, 11, (2), 1966, p. 406; P. I. FEDOROV, G. A. LOVETSKAYA et O. U. SHARKADI, *Ibid.*, 14, (9), 1969, p. 2595.

([7]) P. BARBIER, *Thèse 3e cycle*, Lille, février 1970.

([8]) A. CHRÉTIEN et J. C. COUTURIER, *Rev. Chim. min.*, 2, (3), 1965, p. 487.

([9]) L. FRIEDMAN et W. P. WETTER, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 36.

([10]) H. SPANDAU et E. BRUNNECK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 270, 1952, p. 201.

([11]) Résultats non encore publiés.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Chimie minérale 1 *C*.8,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de phosphore sur les trioxydes d'arsenic, antimoine et bismuth.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont mis en évidence non seulement l'action réductrice de PF_3 qui conduit aux éléments, mais aussi des réactions complexes avec formation de composés ternaires : $4\ SbPO_3.Sb_2O_3$, $SbO_xF_{(3-2x)}$ et $BiO_xF_{(3-2x)}$.

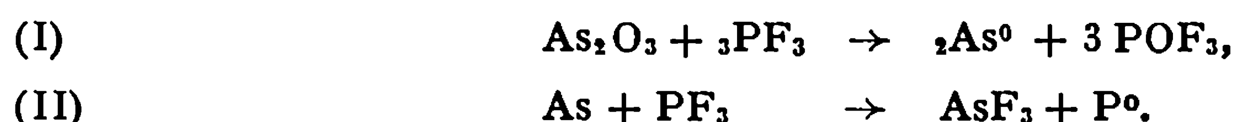
En poursuivant nos recherches sur les propriétés du trifluorure de phosphore [(1), (2)], nous avons été conduits à étudier son action sur des trioxydes du groupe VB et les résultats obtenus à partir de As_2O_3, Sb_2O_3 et Bi_2O_3 font l'objet de cette Note.

Contrairement aux expériences antérieures, les essais selon une méthode statique ont été abandonnés en raison de la volatilité de l'oxyde (As_2O_3) ou à cause des réactions secondaires qui prennent alors naissance à partir des composés gazeux formés. Précisons que la méthode dynamique qui permet de maintenir les oxydes dans un courant continu de trifluorure de phosphore à une température déterminée, a été appliquée à As_2O_3 en déplaçant le four tubulaire dans le sens contraire du courant gazeux, afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Trioxyde d'arsenic. — La réaction débute à partir de 300°C mais ne devient notable qu'à 400 ou 450°C. On observe alors la formation d'arsenic libre qui se dépose progressivement sur les parois du tube. La nacelle, même après 6 h de chauffage, contient un résidu compact et incolore dont l'analyse et le diagramme de rayons X correspondent à As_2O_3 vitreux. Il est accompagné de traces de phosphore.

D'autre part, l'examen de la phase gazeuse par spectrométrie de masse a révélé la formation de POF_3 et du trifluorure d'arsenic caractérisé par les pics correspondant aux masses suivantes : M^+ 132, *m/e* 113 (pic de base), *m/e* 94 et *m/e* 75. Ce dernier composé a également été identifié après isolement par condensation dans un piège refroidi à — 13°C.

On peut donc représenter l'ensemble des phénomènes observés selon la réaction primaire (I) suivie d'une réaction secondaire (II) :



(I) $As_2O_3 + 3PF_3 \rightarrow 2As^0 + 3\ POF_3,$

(II) $As + PF_3 \rightarrow AsF_3 + P^0.$

Nous avons d'ailleurs vérifié l'existence entre 300 et 450°C de cette dernière réaction.

Trioxyde d'antimoine. — Aux mêmes températures que précédemment, l'action de PF_3 se manifeste avec formation d'un corps sublimable incolore alors que la nacelle contient un résidu gris foncé fritté dont le poids

représente un pourcentage sensiblement constant par rapport à la prise d'essai de Sb_2O_3 (de 77,0 à 79,3 %).

Ce composé peut être débarrassé de traces d'impuretés (dont Sb^0) par chauffage sous vide. L'analyse montre qu'il est exempt de fluor et que ses teneurs en antimoine et en phosphore présentent peu de variations selon la température de réaction (Sb % : de 66 à 68; P % : de 10 à 12). Ce qui correspond sensiblement à la formule $4SbPO_3.Sb_2O_3$ (calculé % : Sb 66,75 et P 11,33). Les diagrammes de rayons X (K_α du Cu) sont caractérisés par les distances interréticulaires suivantes (en angströms) :

4,73 f; 4,05 m; 3,86 f; 3,59 mF; 3,37 m; 3,32 f; 3,02 F; 2,96 m; 2,52 f; 2,46 m; 2,36 F; 2,24 F; 2,14 F; 2,09 f; 2,05 f; 2,02 f; 1,92 m; 1,91 m; 1,79 f; 1,76 m; 1,69 mF; 1,61 m.

Cela montre que la structure du trioxyde ne s'y trouve pas représentée.

Au contraire, les cristaux blancs aciculaires d'assez grandes dimensions, sublimables, déliquescents et instables à l'air, renferment du fluor mais pas de phosphore. Les résultats analytiques sont légèrement discordants selon les essais, mais les écarts observés sont explicables par la présence d'antimoine libre difficilement séparable et par l'instabilité du composé (Sb % de 66 à 70 et F % de 27,4 à 31,2). Son diagramme de rayons X est caractérisé par les raies suivantes :

4,92 m; 4,37 f; 3,62 F; 3,43 mF; 3,14 m; 3,02 m; 2,88 m; 2,79 F; 2,63 f; 2,53 ff; 2,32 ff; 2,26 f; 2,16 m; 2,12 mF; 2,09 f; 2,03 f; 1,97 f; 1,92 F; 1,86 m; 1,80 F; 1,73 f; 1,71 f; 1,65 m; 1,63 f.

Nous avons vérifié que ce corps a une composition voisine de celle de l'oxyfluorure d'antimoine préparé selon la méthode de Flückiger [3] en dissolvant Sb_2O_3 dans l'acide fluorhydrique à 40 %, et en sublimant sous vide les cristaux obtenus par concentration à la température ordinaire (Sb % 68,8 et F % 24,7). L'identité entre ces composés est de plus confirmée par l'examen de leur diagramme de rayons X. Les analyses montrent qu'ils ne correspondent pas à la formule attendue SbOF mais à des oxyfluorures du type : $SbO_xF_{(3-2x)}$. Sans pouvoir apporter actuellement plus de précision, nous pouvons considérer qu'il existe une relation entre les deux mécanismes réactionnels car ils présentent un équilibre réciproque relatif à la répartition du fluor, du phosphore et de l'oxygène. Malgré cela, en raison de la nature non stœchiométrique de ces composés, il ne semble pas possible de représenter formellement les réactions.

Trioxyde de bismuth. — A 350°C, la réaction se manifeste par un dégagement de phosphore libre, d'oxyfluorure de phosphore et la formation d'un oxyfluorure de bismuth voisin de BiOF (trouvé %: Bi 84,4 et F 6,55) ou de composition variable répondant à $BiO_xF_{(3-2x)}$, c'est-à-dire tendant vers BiF_3. De tels oxyfluorures ont déjà été mentionnés par Aurivillius et Lundqvist [4] qui les ont préparés par hydrolyse partielle de BiF_3 et qui ont signalé leur fréquence en tant que composés à structure lacunaire quant à l'oxygène.

Les corps correspondant sensiblement à BiOF ont un diagramme de rayons X caractérisé par les raies suivantes [5] :

4,90 m; 4,71 m; 4,18 f; 4,01 m; 3,91 f; 3,53 F; 3,27 F; 3,07 m; 2,93 m; 2,87 m; 2,61 f; 2,52 mF; 2,45 f; 2,38 m; 2,30 m; 2,27 m; 2,12 m;, 2,03 f; 1,98 ff; 1,89 m; 1,87 m; 1,79 ff.

Ce diagramme est différent de celui qui a été établi par Aurivillius [6] et, de plus, on y remarque que quelques-unes des raies coïncident avec celles du bismuth libre.

A 450°C, la réaction conduit au bismuth métallique à condition de prolonger le chauffage pendant au moins 6 h.

En résumé, comme pour les recherches antérieures, des réactions strictement réductrices ont été mises en évidence à partir de ces trioxydes; mais, pour la première fois, nous avons constaté la formation de composés ternaires comprenant les éléments constitutifs de PF_3. L'étude de ce phénomène est poursuivie sur d'autres oxydes.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) M. Chaigneau et Mme M. Santarromana, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 825.
(2) M. Chaigneau et Mme M. Santarromana, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1643.
(3) F. A. Flückiger, *Pogg. Annalen*, 87, 1852, p. 245-267.
(4) B. Aurivillius et T. Lundqvist, *Acta Chem. Scand.*, 2, 1955, p. 1209-1212.
(5) Nous devons les diagrammes de rayons X à l'Équipe de recherche associée du C. N. R. S., Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie de Paris.
(6) B. Aurivillius, *Arch. Kemi Miner. Geol.*, 268, 1948, p. 2.

(*Équipe de Recherche* n° 42
et *Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.*,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases* K_2CaLnO_4 (Ln = Ce, Pr, Tb) *à structure* $NaFeO_2\alpha$. *Les solutions solides* $KPr^{III}_{1-x}Ca_{x/2}Pr^{IV}_{x/2}O_2$ *et* $K_{1+x/3}Pr^{III}_{1-x}Pr^{IV}_{2x/3}O_2$. Note (*) de MM. **Michel Devalette**, **Claude Fouassier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'oxyde de potassium K_2O sur un mélange de chaux et d'oxydes de lanthanides tétravalents permet d'obtenir des composés de formule K_2CaLnO_4 (Ln = Ce, Pr, Tb) isotypes des oxydes doubles $KLnO_2$. Les propriétés des solutions solides $KPr^{III}_{1-x}Ca_{x/2}Pr^{IV}_{x/2}O_2$ et $K_{1+x/3}Pr^{III}_{1-x}Pr^{IV}_{2x/3}O_2$ sont étudiées.

Nous avons étudié dans une Note antérieure [1] les phases de formule $KLnO_2$, à structure $NaFeO_2\alpha$, dans lesquelles Ln représentait un élément trivalent des terres rares.

On pouvait envisager l'existence de phases de même structure dans lesquelles la terre rare comporterait le degré d'oxydation 4^+. Le remplacement du lanthanide trivalent s'effectuerait alors selon la substitution couplée : $2Ln^{3+} = Ln^{4+} + M^{2+}$, dans laquelle M^{2+} représente un cation alcalino-terreux de taille intermédiaire ou voisine de celle des ions Ln^{3+} et Ln^{4+} d'un même lanthanide, le calcium par exemple.

L'action, à 600°C, de K_2O sur un mélange d'oxydes CaO et LnO_2 nous a permis d'obtenir des phases de formule K_2CaLnO_4 (Ln = Ce, Pr, Tb) :



$$LnO_2 + CaO + K_2O \rightarrow K_2CaLnO_4.$$

La réaction nécessite dans le cas du praséodyme et du terbium une pression d'oxygène d'un bar. Les produits obtenus sont hygroscopiques; en présence d'eau ils s'hydrolysent rapidement à froid.

La grande analogie des spectres X des phases obtenues avec ceux des phases $KLnO_2$ nous a permis de les indexer dans le système rhomboédrique. Les densités mesurées pyenométriquement dans le bromobenzène impliquent trois motifs $KCa_{1/2}Ln_{1/2}O_2$ par maille. Les paramètres des mailles multiples hexagonales sont rassemblés au tableau I.

Tableau I.

	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.	V (Å³).	d_{mes}.	d_{calc}.	Couleur.
K_2CaCeO_4...	3,51 ± 0,01	18,54 ± 0,03	5,28	197,8	4,04 ± 0,07	4,06	Blanc
K_2CaPrO_4...	3,49 ± 0,01	18,53 ± 0,03	5,31	195,5	4,00 ± 0,07	4,12	Marron
K_2CaTbO_4...	3,41 ± 0,01	18,59 ± 0,03	5,45	187,2	4,47 ± 0,07	4,53	»

Les spectres Debye-Scherrer ont été publiés par ailleurs [2].

Nous avons vérifié que la structure des phases K_2CaLnO_4 dérivait de celle des oxydes doubles $KLnO_2$. Nous avons effectué pour K_2CaPrO_4 les calculs d'intensité des raies de diffraction sur la base du groupe

d'espace $R\bar{3}m$, D^5_{3d} en admettant une distribution statistique des cations Ca^{2+} et Pr^{4+} dans les sites précédemment occupés par les ions Ln^{3+}. Le facteur de reliabilité obtenu pour 30 raies est $R = 0,08$.

Les coordonnées réduites dans la maille hexagonale sont les suivantes :

	x.	y.	z.
K (3 a)	0	0	0
Ca, Pr (3 b)	0	0	1/2
O (6 c)	0	0	0,230

Des recuits prolongés à plus basse température ne nous ont pas permis de mettre en évidence un ordre entre calcium et praséodyme tétravalent.

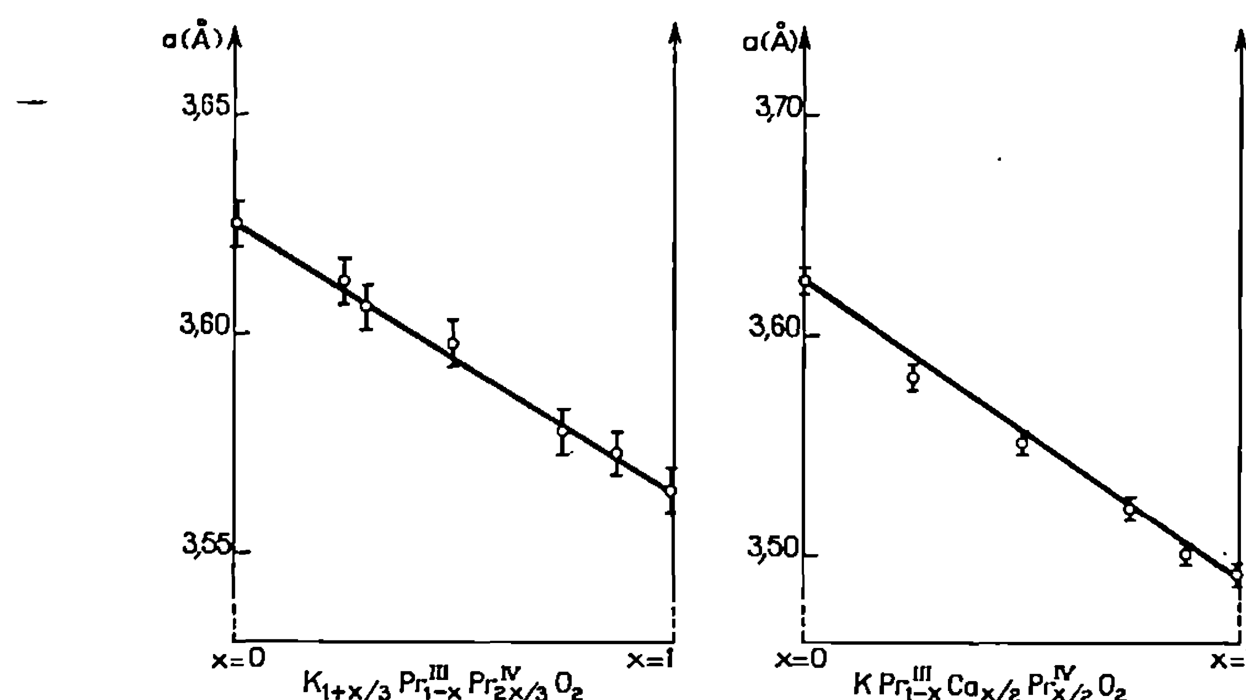


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* des solutions solides.

La similitude des structures permettait d'envisager l'existence de solutions solides entre les phases $KLnO_2$ et K_2CaLnO_4 dans lesquelles l'élément lanthanide Ln comporterait simultanément les degrés d'oxydation 3^+ et 4^+.

L'obtention de telles solutions solides s'avérait difficile dans le cas du cérium en raison de la réduction de K_2O par Ce_2O_3 [3], mais nous avons réussi à préparer entre $KPrO_2$ et K_2CaPrO_4 une solution solide sans lacune de miscibilité de formule $KPr^{III}_{1-x}Ca_{x/2}Pr^{IV}_{x/2}O_2$.

Les divers constituants s'obtiennent par action de K_2O sur un mélange d'oxydes de praséodyme et de calcium en proportions convenables. Pour éviter toute oxydation les réactions sont effectuées en tubes scellés sous vide.

Les paramètres des termes extrêmes sont les suivants :

$KPrO_2$.	$KCa_{1/2}Pr_{1/2}O_2$.
$a = 3,64 \pm 0,01$ Å	$a = 3,49 \pm 0,01$ Å
$c = 18,65 \pm 0,03$ Å	$c = 18,53 \pm 0,03$ Å

Nous avons suivi l'évolution de la solution solide en mesurant la variation du paramètre *a* calculé à partir de la raie d'indice (110) (*fig.* 1).

R. Hoppe et coll. [(4), (5)] avaient signalé que les phases K_2CeO_3, K_2PrO_3 et $K_2TbO_3\beta$ possédaient une structure analogue à celle des composés de formule $KLnO_2$. Les plans cationiques sont constitués alternativement de potassiums seuls et de lanthanides tétravalents et de potassiums distribués statistiquement dans le rapport de 2 à 1. Ces phases peuvent se formuler $K(K_{1/3}Ln_{2/3})O_2$.

Il était donc intéressant d'établir l'existence d'un domaine de solutions solides entre les phases $KLnO_2$ et K_2LnO_3 d'un même lanthanide. Nous

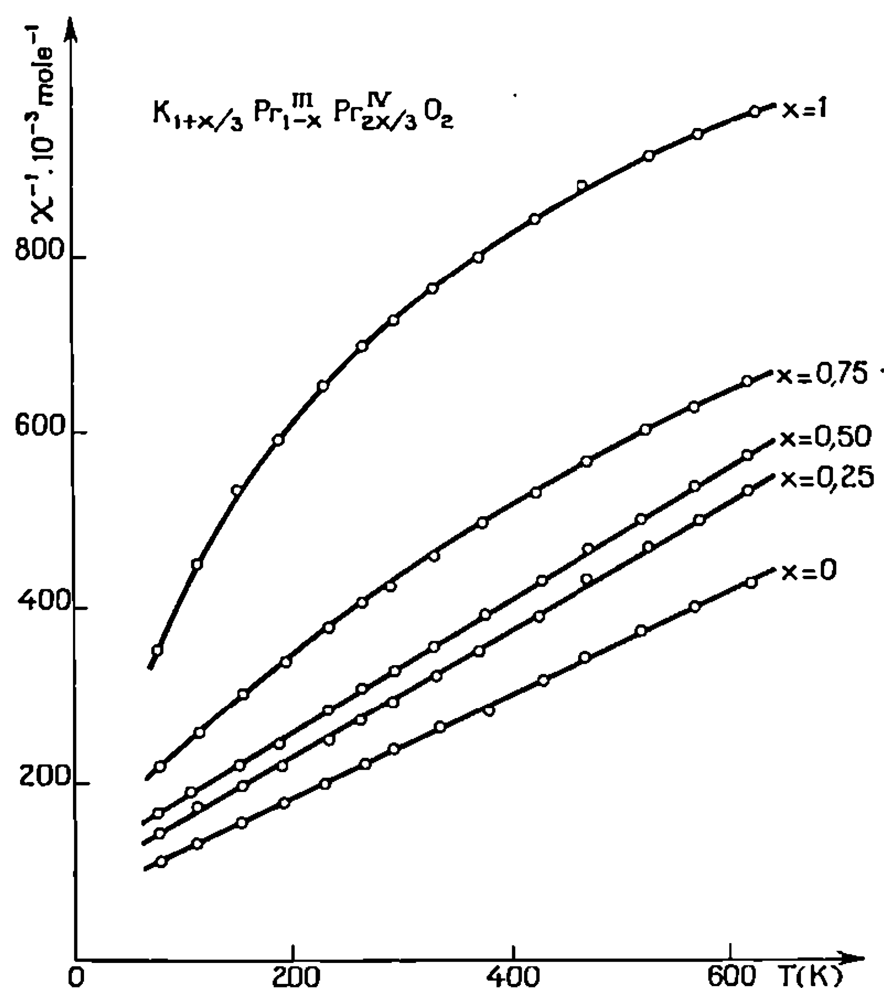


Fig. 2. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la solution solide avec la température.

avons obtenu entre $KPrO_2$ et K_2PrO_3 une solution solide de composition $K_{1+x/3}Pr^{III}_{1-x}Pr^{IV}_{2x/3}O_2$ ne comportant aucune lacune de miscibilité (*fig.* 1).

Les paramètres des termes extrêmes sont les suivants :

$KPrO_2$.	K_2PrO_3.
$a = 3,64 \pm 0,01$ Å	$a = 3,59 \pm 0,01$ Å
$c = 18,65 \pm 0,03$ Å	$c = 18,68 \pm 0,03$ Å

Le paramètre *a* varie linéairement avec la composition qui est caractérisée par la substitution



$$3Pr^{3+} = 2Pr^{4+} + K^+.$$

Nous avons déterminé la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour divers échantillons (*fig.* 2). De 77 à 600 K la variation est linéaire pour $x = 0$, 0,25 et 0,50, le moment magnétique obtenu est en bon accord avec celui calculé dans l'hypothèse de multiplets larges, hypothèse qu'il paraît raisonnable de retenir, compte tenu de la symétrie élevée des sites cationiques.

TABLEAU II.

x.	C_{mol}.	μ_{exp} (μ_B).	θ_p (°K).	$\mu_{théor}$ (μ_B).
0	1,714	3,70	—115	3,58
0,25	1,400	3,35	—120	3,39
0,50	1,335	3,27	—140	3,16

Pour $x = 0,75$ et 1, l'inverse de la susceptibilité magnétique ne varie plus linéairement avec la température, phénomène sans doute dû à l'influence de la température sur le couplage spin-orbite. Les courbes obtenues sont à rapprocher de celles publiées par S. Kern (6), J. B. Mac Chesney et coll. (7) pour les oxydes Pr_6O_{11} et PrO_2 et plus récemment par F. Kern et N. Perakis (8).

Des mesures de conductivité électrique portant sur un échantillon de composition $x = 0,75$ nous ont donné une énergie d'activation de l'ordre de 0,7 eV. Comme il était à prévoir, les électrons $4f$ des praséodymes sont donc localisés.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) R. CLOS, M. DEVALETTE, P. HAGENMULLER, R. HOPPE et E. PALETTA, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 801.

(2) M. DEVALETTE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1970.

(3) R. CLOS, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 179.

(4) R. HOPPE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1115.

(5) E. PALETTA et R. HOPPE, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 611.

(6) S. KERN, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 208.

(7) J. B. MAC CHESNEY, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD et J. F. POTTER, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3177.

(8) F. KERN et N. PERAKIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1583.

(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* NiO-TeO_2 *à* 700°C. Note (*) de

MM. **Guy Perez**, **Francis Lasserre**, **Jacques Moret** et **Bernard Frit**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système NiO-TeO_2 à 700°C a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles de formules $Ni_2Te_3O_8$ et $NiTe_2O_5$, dont les données cristallographiques ont été précisées.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude générale entreprise à Bordeaux sur l'environnement du tellure +IV dans les tellurites. A notre connaissance les seuls travaux d'ordre chimique effectués sur les composés oxygénés du tellure +IV avec les cations divalents de la première famille de transition sont ceux de K. Hanke [(1), (2)] sur le système ZnO-TeO_2 et de J. Moret sur le système CuO-TeO_2 (5).

Les réactions sont effectuées en tube scellé d'or porté à 700°C, puis trempé, à partir de mélanges d'oxydes NiO et TeO_2 en proportions variables.

TABLEAU I.

$Ni_2Te_3O_8$.

h k l.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2 0 0	6,124	6,124	7
1 1 0	4,787	4,787	51
1 1 $\bar{1}$	4,510	4,508	32
1 1 1	4,321	4,321	5
2 0 2	3,883	3,882	46
3 1 $\bar{1}$	3,191	3,191	84
4 0 0	3,061	3,062	5
1 1 $\bar{3}$		3,059	
3 1 1	2,995	2,998	4
3 1 $\bar{2}$	2,951	2,951	3
1 1 3	2,886	2,888	100
4 0 $\bar{2}$		2,884	
2 0 $\bar{4}$	2,740	2,740	40
3 1 $\bar{2}$	2,663	2,662	16
0 2 0	2,599	2,600	18
4 0 2	2,540	2,539	19
1 1 $\bar{4}$	2,510	2,509	12
1 1 4	2,384	2,381	6
2 2 $\bar{1}$	2,372	2,370	25
5 1 $\bar{1}$	2,233	2,233	7
5 1 $\bar{2}$	2,168	2,168	10
2 2 2	2,160	2,160	9
0 2 3	2,144	2,143	20
0 2 3			
5 1 1	2,121	2,121	26
6 0 $\bar{2}$	2,023	2,021	10
2 2 3	1,972	1,973	16
4 2 $\bar{2}$	1,931	1,931	9
2 2 $\bar{4}$	1,887	1,886	21
4 2 2	1,817	1,817	8
3 1 5	1,758	1,758	17
2 0 6	1,737	1,736	10
1 3 0	1,717	1,716	13
7 1 $\bar{2}$	1,659	1,657	3
1 3 $\bar{2}$	1,653	1,653	2
7 1 $\bar{3}$	1,606	1,606	20
6 2 0		1,606	
4 2 $\bar{5}$	1,572	1,572	21
1 1 $\bar{7}$	1,566	1,565	26
1 3 3	1,550	1,551	5
6 0 4		1,550	
6 2 $\bar{3}$	1,546	1,546	6
7 1 4	1,531	1,531	9
8 0 0		1,530	
0 2 6		1,530	
0 2 $\bar{6}$		1,530	
3 3 2	1,513	1,513	24
1 3 $\bar{4}$	1,484	1,484	10

L'analyse radiocristallographique a permis d'isoler deux nouvelles phases correspondant aux titres molaires $x = \text{NiO}/\text{NiO} + \text{TeO}_2$), 0,33 et 0,40.

1. Étude de la phase $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (tableau I). — $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ se présente sous forme de poudre verte; le point de fusion congruente se place vers 850°C. Une étude radiocristallographique a été réalisée sur monocristal obtenu par fusion et refroidissement lent. La symétrie est monoclinique. Les paramètres sont : $a = 12{,}393 \pm 0{,}007$ Å; $b = 5{,}200 \pm 0{,}003$ Å; $c = 11{,}495 \pm 0{,}006$ Å; $\beta = 98°73' \pm 0°09'$.

L'examen des diagrammes de Weissenberg des strates $h0l$, $h1l$, $h2l$ conduit aux règles d'existence : hkl, $h + k = 2n$; $h0l$, $l = 2n$ $(h = 2n)$. Ces conditions sont compatibles avec le groupe spatial C_s^4, Cc, ou C_{2h}^6, $C\,2/c$. La densité ($d_{exp} = 5{,}73 \pm 0{,}05$) implique quatre motifs $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ par maille ($d_{calc} = 5{,}69$).

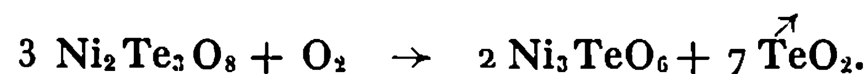
Tableau II.

NiTe_2O_5.

h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 1......	5,460	5,460	6	3 1 3......	2,297	2,296	2
0 2 0......	4,226	4,226	10	3 2 2......	2,249	2,249	5
1 2 0......	3,813	3,814	3	4 0 0......	2,217	2,217	6
2 1 1......	3,735	3,735	7	4 0 1......	2,180	2,180	4
1 2 1......	3,642	3,639	5	2 2 4......	2 152	2,153	3
2 0 2......	3,577	3,579	2	3 1 4......	2,052	2,052	2
0 2 2......	3,468	3,467	4	3 3 0......	2,038	2,039	2
2 1 2......	3,298	3,295	100	4 1 2......	2,021	2,021	3
1 2 2......	3,229	3,229	48	0 0 6......		2,021	
2 2 0......	3,058	3,059	9	1 3 4......	2,008	2,010	6
0 0 4......	3,034	3,031	13	4 2 0......	1,962	1,963	8
2 1 3......	2,820	2,816	6	4 0 3......	1,943	1,943	17
3 1 0......	2,792	2,790	10	2 1 6......	1,797	1,797	15
3 1 1......	2,719	2,719	13	4 0 4......	1,789	1,789	11
1 3 0......	2,684	2,685	8	1 2 6......	1,785	1,785	13
2 0 4......	2,503	2,502	4	0 4 4......	1,732	1,733	2
0 2 4......	2,464	2,463	19	3 3 4......	1,691	1,692	24
2 2 3......	2,441	2,439	2	5 2 2......	1,578	1,578	8
2 3 0......	2,376	2,378	6	4 2 5......	1,526	1,526	6
3 2 1......		2,375		5 2 3......	1,515	1,516	6
2 3 1......	2,332	2,333	2	0 0 8......		1,515	
0 1 5......		2,331					

Nous avons préparé par ailleurs la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8 . \text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ est isotype de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$: les deux phases forment une solution solide sans lacune de miscibilité. Ce résultat confirme d'ailleurs celui obtenu par Hanke [1].

L'action de l'oxygène sur $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ à 900°C conduit au tellurate de nickel Ni_3TeO_6 [4] avec volatilisation de TeO_2 :



$$3\,\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8 + \text{O}_2 \rightarrow 2\,\text{Ni}_3\text{TeO}_6 + 7\,\text{TeO}_2\nearrow.$$

2. Étude de la phase $NiTe_2O_5$ (tableau II). — $NiTe_2O_5$ est une poudre de couleur vert-jaune, qui fond de manière non congruente vers 850°C. Un monocristal a cependant pu être isolé.

L'étude radiocristallographique effectuée sur monocristal montre que $NiTe_2O_5$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 8{,}868 \pm 0{,}005$ Å; $b = 8{,}452 \pm 0{,}005$ Å; $c = 12{,}126 \pm 0{,}006$ Å.

L'examen des diagrammes obtenus au goniomètre de précession de Buerger pour les plans $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $h0l$ permet de relever les règles d'existence : $0kl$, $k + l = 2n$; $h0l$, $h = 2n$. Elles sont compatibles avec le groupe spatial $Pna2_1$, C_{2v}^9 ou Pnam, D_{2h}^{16}. La densité expérimentale ($d_{exp} = 5{,}71 \pm 0{,}05$) implique huit motifs $NiTe_2O_5$ par maille ($d_{calc} = 5{,}75$).

$NiTe_2O_5$, dont les paramètres a et b sont voisins, peut être considérée comme une déformation orthorhombique d'un réseau quadratique. Sa structure pourrait alors dériver de celle de la denningite naturelle de formule (Mn, Ca, Zn)Te_2O_5 déterminée par J. A. Mandarino, S. J. Williams, R. S. Mitchell (3). Celle-ci cristallise dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 8{,}82 \pm 0{,}05$ Å; $c = 13{,}04 \pm 0{,}05$ Å.

Son groupe spatial est $P\,4_2/nbc$, D_{4h}^{11}. La maille contient huit motifs élémentaires. L'étude de la structure de $NiTe_2O_5$, qui permettra de confirmer éventuellement cette hypothèse, est actuellement en cours.

L'action de l'oxygène conduit comme dans le cas de $Ni_2Te_3O_8$ au tellurate Ni_3TeO_6.

L'étude du système NiO-TeO_2 effectuée à 700°C permet donc de mettre en évidence les phases originales $Ni_2Te_3O_8$ et $NiTe_2O_5$. Ces composés ont été également préparés à l'état monocristallin par voie hydrothermale.

L'extension aux composés du cobalt est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) K. Hanke, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 273.
(2) K. Hanke, *Naturwiss.*, 54, 1967, p. 199.
(3) J. A. Mandarino, S. J. Williams et R. S. Mitchell, *Canad. Mineralogist*, 7, 1963, p. 443.
(4) G. Bayer, *Z. Kristall.*, 124, 1967, p. 131.
(5) J. Moret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 830.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault
et *Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Isolement et caractérisation de quelques nouveaux halogénoborates.* Note (*) de MM. Alain Levasseur et Claude Fouassier, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MX_2 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br) a permis d'isoler une série de phases de formule $M_2B_5O_9X$ dont les caractères cristallographiques ont été précisés.

De nombreux travaux ont été consacrés au cours des dernières années aux boracites, composés de formule $M_3B_7O_{13}X$, dans lesquels M est un élément divalent : Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Cd et X un halogène : Cl, Br, I. Ces phases présentent pour la plupart la particularité d'être simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques à basse température. Des boracites de plomb et de baryum ayant également été signalées ([1]), on pouvait, en raison de la proximité des rayons cationiques, envisager l'existence de boracites d'europium, dont il pouvait être intéressant d'étudier les propriétés magnétiques.

Une étude des systèmes B_2O_3-MO-MX_2(M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br) nous a permis effectivement de mettre en évidence une phase ternaire dans chacun de ces systèmes. Les dosages révèlent cependant une composition différente de celle des boracites : ils conduisent à attribuer aux phases obtenues la formule $M_2B_5O_9X$.

Les réactions ont été effectuées en tubes scellés de verre « vycor » à des températures légèrement supérieures aux points de fusion des halogénures introduits en léger excès. L'oxyde d'europium EuO était préparé selon la méthode de H. Bärnighausen [([2]), ([3])] par réduction de l'oxybromure EuOBr par l'hydrure de lithium à 700°C, le chlorure et le bromure par réduction du chlorure trivalent $EuCl_3$ respectivement par l'hydrogène à 650°C et par le gaz bromhydrique à 600°C. L'excès d'halogénure est éliminé après réaction par lavage à l'eau.

Au cours de ce travail une publication de T. E. Peters et J. Baglio ([4]) est venue apporter une confirmation à la formule que nous avions adoptée. Ces auteurs ont préparé à partir de mélanges MCO_3, B_2O_3, MCl_2 portés à 1000°C sous courant d'azote des chloroborates dont la composition la plus probable leur paraît être $M_2B_5O_9Cl$ (M = Ca, Sr, Ba) ainsi qu'un bromoborate $Sr_2B_5O_9Br$. Ils sont parvenus à doper ces matériaux par l'europium divalent en ajoutant aux produits de départ de l'oxyde d'europium Eu_2O_3 aisément réduit à l'état divalent en présence d'une matrice comportant les cations alcalino-terreux.

Nous avons obtenu des monocristaux du chloroborate de plomb $Pb_2B_5O_9Cl$ par sublimation à 700°C. Une étude cristallographique a été entreprise sur une fine aiguille. Les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés sur des diagrammes de Bragg et de Weissenberg, puis affinés par indexation du spectre de poudre :

$$a \neq b = 11{,}32 \pm 0{,}02 \text{ Å}, \qquad c \neq \frac{a}{\sqrt{3}} = 6{,}53 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

L'examen des diagrammes de Weissenberg relatifs aux plans $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $hk3$ révèle les règles d'existence $h0l$: $h+l=2n$ et $0kl$: $k+l=2n$. On note des différences d'intensité entre les taches hkl et khl qui excluent le groupe d'espace quadratique $P\bar{4}n2$, celui-ci appartenant en effet au groupe de Laue $P4/mmm$ caractérisé par l'égalité des facteurs de structure $F(hkl)$ et $F(khl)$. $Pb_2B_5O_9Cl$ possède donc la symétrie orthorhombique : les règles d'existence correspondent à l'un des groupes d'espace $Pnn2$ ou $Pnnm$. La densité expérimentale, déterminée sur monocristaux ($d_{exp} = 5{,}07 \pm 0{,}03$) implique quatre motifs par maille ($d_x = 5{,}04$). La concordance entre ces valeurs apporte une nouvelle confirmation de la formule adoptée.

TABLEAU.

Paramètres des phases $M_2B_5O_9X$.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
$Ca_2B_5O_9Cl$	11,13	11,26	6,30
$Sr_2B_5O_9Cl$	11,28	11,37	6,46
$Ba_2B_5O_9Cl$	11,35	11,35	6,50
$Eu_2B_5O_9Cl$	11,26	11,35	6,42
$Pb_2B_5O_9Cl$	11,32	11,32	6,53
$Ca_2B_5O_9Br$	11,25	11,35	6,27
$Sr_2B_5O_9Br$	11,38	11,50	6,48
$Ba_2B_5O_9Br$	11,59	11,68	6,64
$Eu_2B_5O_9Br$	11,34	11,43	6,44
$Pb_2B_5O_9Br$	11,30	11,30	6,62

Les spectres des phases homologues $M_2B_5O_9X$ sont caractérisés par un éclatement des raies résultant d'un écart à la relation observée entre les paramètres de $Pb_2B_5O_9Cl$. L'utilisation d'une chambre de Guinier permet une indexation sur la base du groupe d'espace $Pnn2$ ou $Pnnm$. Les paramètres obtenus sont rassemblés au tableau. Une étude sur monocristal avait conduit T. E. Peters et J. Baglio à attribuer le groupe d'espace quadratique $P4_22_12_1$ à la phase $Sr_2B_5O_9Cl$. Une étude du spectre de poudre révèle en fait un léger écart entre les paramètres a et b. Nous n'avons d'ailleurs observé aucune des raies $h0l$: $h+l=2n+1$ et $0kl$: $k+l=2n+1$ autorisées par ce groupe d'espace.

Les spectres des phases obtenues présentent une très grande analogie avec ceux de la hilgardite $Ca_2B_5O_9Cl$, H_2O (minéral souvent associé à la boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$ [(5), (6), (7)]) dans laquelle l'eau ne serait donc pas indispensable à la stabilité du réseau.

Une étude structurale de la phase $Pb_2B_5O_9Cl$ est en cours (8).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) F. Jona, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1750.

(2) H. Bärnighausen, G. Brauer et N. Schultz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 338, 1965, p. 250.

(3) H. Bärnighausen, *J. Prakt. Chem.*, 1, 1966, p. 14.

(4) T. E. Peters et J. Baglio, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 1089.

(5) O. Braitsh, *Beit. Mineral. U. Petrog.*, 6, 1959, p. 233.

(6) V. V. Kondrat'eva, *Isvestc. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 4, 1964, p. 10.

(7) V. M. Kulgina, G. M. Drugov et Y. Y. Yarzhemskit, *Dokl. Acad. Nauk. S. S. S. R.* 171, 1966, p. 710.

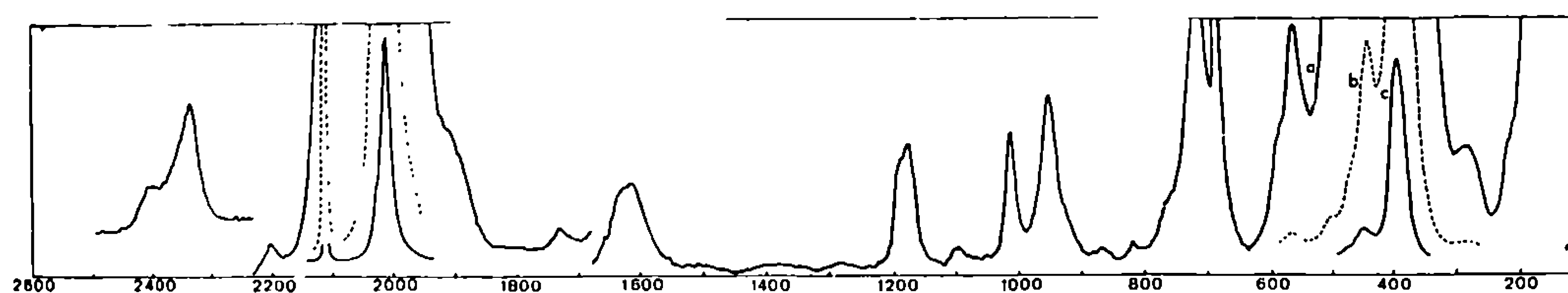
(8) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrographie Raman du molybdène hexacarbonyle liquide.* Note (*) de MM. **Robert Pince** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Il a été possible d'obtenir des échantillons de molybdène hexacarbonyle fondu dont les spectres Raman se caractérisent par la présence d'un grand nombre de fréquences harmoniques et de combinaisons; ces données ont permis de déterminer toutes les fréquences de vibration fondamentales de la molécule, en particulier les fréquences des vibrations inactives N (5), N (12) et N (13). A partir de ces fréquences fondamentales un ensemble de constantes de forces valable pour le molybdène hexacarbonyle liquide a été calculé.

Les spectres Raman de produits liquides présentant généralement une intensité sans commune mesure avec celle des spectres des mêmes substances en solution [1], nous avons étudié la possibilité d'obtenir le molybdène hexacarbonyle à l'état fondu, dans des conditions qui le préservent de



Fréquences en abscisse, en cm⁻¹.

la décomposition thermique ou photochimique lors de l'examen spectrographique.

Il a été possible de réaliser ces conditions en maintenant au-dessus du liquide une atmosphère d'oxyde de carbone sous pression, à l'intérieur d'un simple tube échantillon en « pyrex ». Pour ce faire, on a utilisé l'artifice suivant : après mise en place des cristaux de molybdène hexacarbonyle au fond du tube, on dispose dans la partie supérieure de celui-ci un tampon de laine de verre qui permet d'isoler de l'échantillon un petit cristal du même complexe. La masse de ce cristal est déterminée afin de fournir par décomposition thermique une quantité d'oxyde de carbone correspondant à une élévation de pression de quelques 20 kg/cm² dans le volume disponible du tube.

Il suffit alors de provoquer cette décomposition thermique en faisant tomber le petit cristal sur la paroi chaude du tube échantillon venant d'être scellé sous vide.

Le molybdène hexacarbonyle fond, dans les conditions de nos expériences, aux alentours de 170°C.

L'étude spectrographique de l'échantillon a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'un laser à argon ionisé (140 mW à 4 880 A).

Le spectre observé (*fig.*) comportant trente données, dont six fréquences de vibration fondamentale, nous fournit l'occasion d'appliquer un « procédé automatique d'attribution des fréquences observées ».

Les résultats de la mise en œuvre de ce procédé sont donnés dans les tableaux I et II qui fournissent respectivement les attributions des fréquences observées et la détermination des valeurs de fréquences fondamentales non observables (fréquences inactives ou actives en infrarouge seulement).

TABLEAU I.

Fréquence.	Attribution.	Fréquence.	Attribution.	Fréquence.	Attribution.
86,0...	N(11)	717,6...	N(4) + N(5)	1430,0...	N(6) — N(12)
226,5...	N(8) — N(7)	770,7...	2 N(4)	1617,6...	N(3) — N(2)
292,0...	N(7) — N(13)	823,8...	N(4) + N(10)	1732,5...	N(1) — N(4)
384,7...	N(4)	869,8...	N(7) + N(12)	1890,4...	N(6) — N(13)
397,6...	N(2)	953,0...	N(7) + N(8)	2013,7...	N(3)
448,3...	N(10)	1013,0...	2 N(12)	2114,7...	N(1)
507,5...	N(8) — N(9)	1092,0...	N(8) + N(12)	2195,5...	N(1) + N(11)
568,0...	N(12) + N(13)	1175,0...	?	2327,5...	N(6) + N(7)
595,6...	N(9) + N(12)	1182,6...	2 N(8)	2399,0...	N(3) + N(4)
689,0...	N(8) + N(9)	1289,0...	N(6) — N(8)	2551,8...	N(6) + N(8)

Toutes les fréquences du tableau sont exprimées en cm^{-1}.

TABLEAU II.

N(1).......	2114,7	N(6).......	1965,5	N(10).......	448,3
N(2).......	397,6	N(7).......	360,8	N(11).......	86,0
N(3).......	2013,7	N(8).......	591,5	N(12).......	506,3
N(4).......	384,7	N(9).......	97,3	N(13).......	62,5
N(5).......	332,9				

Toutes les fréquences du tableau sont exprimées en cm^{-1}.

Nous avons d'autre part, à partir de l'ensemble des fréquences fondamentales obtenues, calculé les constantes de forces de $Mo(CO)_6$ suivant une méthode de perturbation de premier ordre, dans l'approximation du champ de forces proposé par Jones [2].

Ce calcul a été effectué à partir des fréquences fondamentales du tableau II l'absence de données spectrographiques dans la région de 3 à 4000 cm^{-1} interdisant toute correction d'anharmonicité.

Les constantes de forces principales fournies par ce calcul (tableau III, ligne 1) peuvent être comparées à celles qu'on obtient à partir des fréquences de $Mo(CO)_6$ en solution [3] dans CCl_4 (tableau III, ligne 2).

TABLEAU III.

Constantes de forces de $Mo(CO)_6$ (en mdynes/A).

	F_{C-O}	F_{Mo-C}	F_{Mo-C-O}	F_{C-Mo-C}
État liquide..............	16,444	1,937	0,573	0,335
Solution dans CCl_4.........	16,529	2,00	0,607	0,285

Ces deux séries de constantes de forces principales sont, on le voit, peu différentes. On peut cependant remarquer un abaissement de F_{Mo-C-O} et une augmentation de F_{C-Mo-C}.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *J. Chem. Phys.*, 67, nº 1, 1970, p. 99; A. LOUTELLIER, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1969.

([2]) L. H. JONES, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 329.

([3]) L. H. JONES, R. S. MC DOWELL et M. GOLDBLATT, *Inorg. Chem.*, 8, nº 11, 1969, p. 2349.

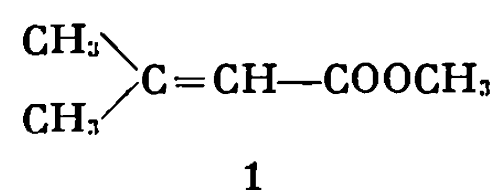
(*U. E. R. de Chimie inorganique,*
Université Paul-Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'hydroformylation du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle à quelques synthèses.* Note (*) de MM. **Michel Derbesy**, **Richard Laï** et **Maurice Naudet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroformylation du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle conduit dans des conditions opératoires convenables, soit au méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle, soit au méthyl-3 pentanolide-5.

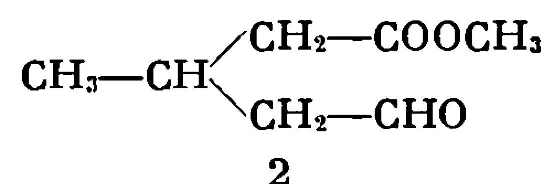
Des techniques classiques permettent à partir du méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle la synthèse du méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle et du méthyl-3 pentanediol-1.5.

L'hydroformylation du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle



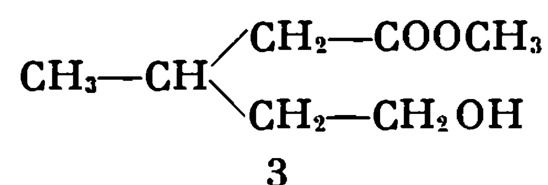
ouvre la voie à la synthèse, avec des rendements élevés, de dérivés nouveaux ou déjà décrits dans la littérature.

A température peu élevée (< 150°C) en présence de $Co_2(CO)_8$ et sous pression d'hydrogène et d'oxyde de carbone, 1 se transforme aisément et sélectivement par suite d'un remaniement des intermédiaires réactionnels (¹) en méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle



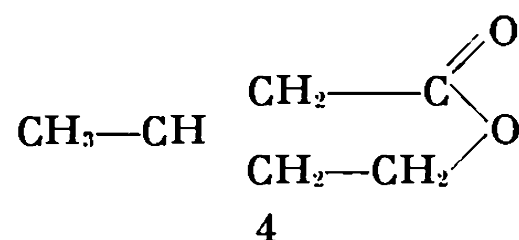
La seule impureté formée est l'isovalérate de méthyle provenant de l'hydrogénation inévitable de 1.

Il est connu (²) qu'au cours d'hydroformylations conduites à températures plus élevées (150-200°C) les aldéhydes sont transformés en alcools. Par suite nous pensions, par une modification des conditions opératoires, pouvoir aboutir avec une facilité analogue au méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle



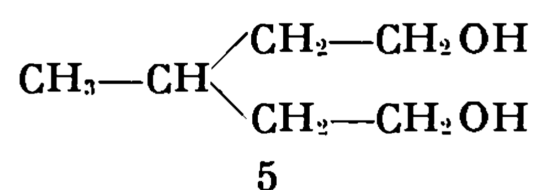
En réalité tous les essais que nous avons effectués au-dessus de 150°C et quelles que soient les autres conditions, nous ont conduits à des mélanges

complexes renfermant, en proportions diverses, 2, 3, le méthyl-3 pentanolide-5



l'isovalérate de méthyle, ainsi que des polyesters provenant d'une alcoolyse intermoléculaire. Même à partir des mélanges les plus favorables, l'isolement de 3 est impossible. Par contre, en accord avec Falbe ([3]) nous avons pu préparer par hydroformylation de 1 à 300°C, la lactone 4, habituellement préparée par d'autres voies [([4]), ([5])].

La synthèse de 3 et celle du méthyl-3 pentanediol-1.5



dont les préparations décrites sont assez laborieuses ([6]) sont facilement réalisées avec un excellent rendement à partir de 2.

*a. Méthyl-*3 *formyl-*4 *butanoate de méthyle* (2) : 1 (nom commercial : diméthyl-3.3 acrylate de méthyle) est chauffé à 140°C pendant 1 h 30 mn sous pression initiale de 180 kg/cm² d'un mélange à volumes égaux de H_2 et de CO, en présence de $Co_2(CO)_8$ (0,01 mole par mole).

Rendement après distillation : 72 %.

$É_{60}$ 120°C.

Homogène en C. P. G. et C. C. M.

Spectre infrarouge : ν(C=O) à 1725 cm^{-1}; $\nu\left(\text{C—H de } —\text{C}\langle{}^{\text{H}}_{\text{O}}\right)$ à 2 700 cm^{-1}.

Spectre RMN : doublet (3 H), $\delta = 1{,}04.10^{-6}$ ($>$CH—C$\underline{\text{H}}_3$); triplet (1 H), $\delta = 9{,}40.10^{-6}$ (—CH$_2$—C$\langle{}^{\text{O}}_{\underline{\text{H}}}$).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 80°C.

Analyse : $C_{12}H_{16}O_6N_4$, calculé %, C 48,3; H 4,9; N 17,3; trouvé %, C 47,6; H 5,1; N 16,5.

*b. Méthyl-*3 *hydroxy-*5 *pentanoate de méthyle* (3). — 2 est réduit par $NaBH_4$; il convient d'opérer à 0°C pour éviter les réactions parasites.

Rendement après purification par C. P. L. (adsorption sur SiO_2) : 75 %. Homogène en C. P. G. et C. C. M.

Analyse : $C_7H_{14}O_3$, calculé %, C 57,5; H 9,6; trouvé %, C 57,4; H 9,6.

Spectre infrarouge : ν (C=O) à 1725 cm^{-1}; ν (OH assoc.) à 3 330 cm^{-1}.

Spectre RMN : doublet (3 H), $\delta = 0{,}96.10^{-6}$ ($\rangle$CH—C$\underline{H}_3$); triplet (2 H), $\delta = 3{,}60.10^{-6}$ (—CH_2—C$\underline{H}_2$OH).

Ce composé ne peut être distillé même sous pression réduite en raison de sa transformation spontanée par alcoolyse intra- et intermoléculaire à la fois en la lactone 4 et en polyesters. Sa transformation en 4 est quantitative dans le cas de la C. P. G.; quelle que soit la phase stationnaire, le seul pic observé est celui de la lactone, qui peut être caractérisée après piégeage.

c. Méthyl-3 pentanolide-5 (4). — 1 est traité pendant 5 h à 300°C par le mélange H_2/CO dans les conditions précédemment indiquées.

Rendement : après distillation, 40 %; après C. P. G. préparative (Versamid 20 %; 180°C; 8 l/h H_2), 100 %.

$É_{0,4}$ 44°C. Homogène en C. P. G. et C. C. M.

Analyse : $C_6H_{10}O_2$, calculé %, C 63,1; H 8,8; trouvé %, C 63,2; H 9,0.

Spectre infrarouge : ν(C=O) à 1725 cm^{-1}, bandes caractéristiques selon ([5]) : 1090 et 1225 cm^{-1}.

Spectre RMN : doublet (3 H), $\delta = 1{,}07.10^{-6}$ ($\rangle$CH—C$\underline{H}_3$); multiplet (2 H), $\delta = 4{,}25.10^{-6}$ (—CH_2—C$\underline{H}_2$—O—).

Spectre de masse, pic moléculaire : *m/e* 114, pics à *m/e* 99 (M-CH_3), *m/e* 71 et 70 (99-CO et 99-CHO), *m/e* 42 [caractéristique des lactones selon ([7])].

3 et 4 ne sont pas distingables par C. C. M.

d. Méthyl-3 pentanediol-1.5 (5). — 2 est réduit par $LiAlH_4$.

Rendement après distillation 85 %.

$É_{17}$ 140°C. Homogène en C. P. G. et en C. C. M.

Spectre RMN : doublet (3 H), $\delta = 0{,}90.10^{-6}$ ($\rangle$CH—C$\underline{H}_3$); triplet (4 H), $\delta = 3{,}96.10^{-6}$ (—CH_2—C$\underline{H}_2$OH).

Bisphényluréthanne, F 146°C.

Analyse : $C_{20}H_{16}N_2O_4$, calculé %; C 78,5; H 7,3; N 7,8; trouvé %, C 77,0; H 7,3; N 7,8.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) R. Laï, M. Derbesy et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1588.

([2]) R. Laï, M. Naudet et E. Ucciani, *Rev. franç. Corps gras*, 13, 1966, p. 737 et 15, 1968, p. 15.

([3]) J. Falbe, N. Huppes et F. Korte, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 863.

([4]) *Organic Synthesis*, Coll., IV, J. Wiley and Sons Inc., New-York, 1963, p. 660.

([5]) J. M. Surzur et P. Teissier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 663.

([6]) *Organic Synthesis* (*loc. cit.*, p. 677).

([7]) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass spectrometry of organic compounds*, Holden Day Inc., 1967, p. 206.

(*Laboratoire de Chimie des Corps gras, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dialkyl-3.3 propargyloxy-3 propynes*. Note (*) de MM. **Dominique Plouin** et **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les éthers α-acétyléniques vrais (I) R—O—C—C≡CH s'obtiennent



sans difficulté par des modes de synthèse multiples :

a. Sodation d'un alcool α-acétylénique puis action du sulfate de méthyle conduisant aux éthers méthyliques [(1), (2)].

b. Condensation d'un alcool acétylénique vrai en présence d'amidure de sodium ou de potassium dans l'ammoniac liquide avec un dérivé halogéné RX provoquant l'alkylation sélective sur l'oxygène. Il faut dans ce cas employer l'alcool et l'amidure en quantités équimoléculaires; un excès d'amidure produit une double alkylation car les deux hydrogènes labiles de la molécule sont alors remplacés par le métal [(3) à (6)]. Mais il se produit aussi une réaction de déshydrohalogénation qui peut être parfois prédominante. Nous rappelons également que ces alcools avec l'amidure de sodium dans l'éther conduisent uniquement aux alcoolates — le proton éthynylique n'est pas substitué — qui réagissent avec le chlorure d'acétyle pour fournir des esters acétyléniques vrais [(7), (8)].

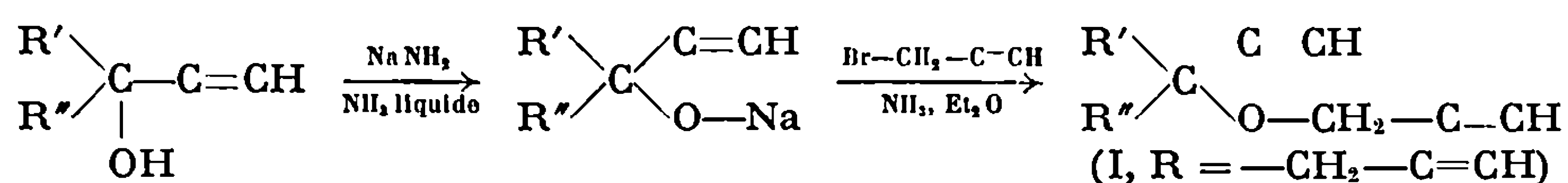
c. Réaction d'un alcoolate alcalin, dérivé d'alcool saturé avec le bromure de propargyle pour fournir des éthers (I) R′=R″=H [(9), (10)].

d. Condensation de l'acétylure de sodium avec les éthers chlorométhyliques (11) ou du magnésien de l'acétylène sur des éthers α-chloré β′-bromé : $CH_2Cl—O—CH_2—CH_2Br$ (12).

Nous avons, pour notre part, obtenu des éthers (I) dans lesquels R= $—CH_2—C≡CH$ et nous nous proposons d'indiquer dans cette Note leur mode de préparation et leurs constantes caractéristiques.

Dans ce qui précède, nous avons signalé que les alcools α-acétyléniques vrais peuvent être sélectivement alkylés sur l'oxygène, notamment en présence d'amidure de sodium ou de potassium dans l'ammoniac liquide; de plus, si l'agent alkylant RX est le bromure de propargyle ($BrCH_2—C≡CH$) aucune réaction de déshydrohalogénation n'est à craindre.

C'est pourquoi nous avons choisi le procédé suivant pour la synthèse de dialkyl-3.3 propargyloxy-3 propynes.



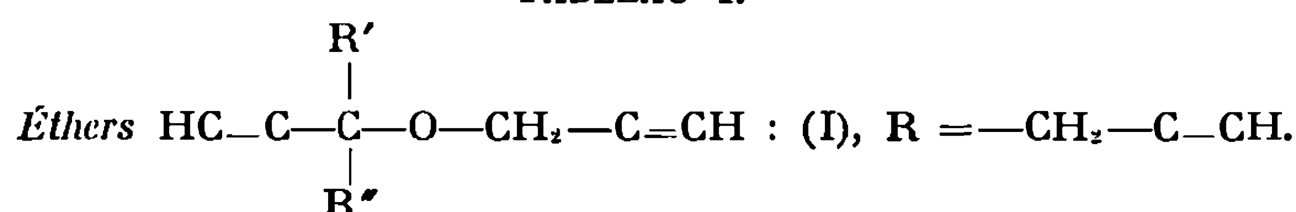
Mode opératoire. — On prépare une demi-mole d'amidure de sodium en plaçant le métal finement coupé dans un litre d'ammoniac liquide avec

une quantité catalytique de nitrate ferrique. Après avoir ajouté une demi-mole d'alcool α-acétylénique dilué dans 400 cm^3 d'éther anhydre puis maintenu une vive agitation pendant 2 h, on introduit dans le mélange réactionnel une solution de 59 g de bromure de propargyle dans 800 cm^3 d'éther anhydre, lentement, pour éviter une évaporation trop rapide de l'ammoniac. On poursuit l'agitation 8 h puis on verse le mélange sur de l'eau glacée saturée de NH_4Cl. Après plusieurs extractions, neutralisation et séchage, on distille sous atmosphère inerte.

Nous avons pu isoler normalement ces éthers par simple distillation, toutefois, quand l'alcool n'a pas totalement réagi, la séparation est plus délicate et ne peut être effectuée que par chromatographie préparative, ce qui laisse supposer la formation d'un azéotrope. De plus, une distillation trop lente diminue notablement le rendement alors qu'il se forme une quantité assez importante de résidus lourds.

Les éthers préparés, dont un seul était décrit à notre connaissance, figurent avec leurs constantes caractéristiques ainsi que les résultats d'analyses dans le tableau I.

TABLEAU I.



R'.	R".	É. (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	Rdt (%).	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Calculé %. C.	Calculé %. H.
H	H (*)	$48/_{49}$	1,4419	57	75,88	6,44	76,59	6,38
CH_3	H	$49,5/_{49}$	1,4360	50	77,42	7,39	77,79	7,40
CH_3	CH_3	$42,5/_{43}$	1,4372	61	78,76	8,26	78,68	8,19
CH_3	C_2H_5	$68/_{35}$	1,4434	52	79,27	8,81	79,41	8,82
CH_3	t-C_4H_9	$57-58/_{8,5}$	1,4497	38	80,53	9,78	80,48	9,77

(*) Litt. : ([11]) $É_{65}$ 55-57; n_D^{20} 1,4400; ([13]) É 120; n_D^{20} 1,4431.

L'étude des spectres infrarouges (enregistrés sur « Perkin-Elmer 521 ») est en parfait accord avec la structure supposée, c'est-à-dire que l'on trouve en particulier les bandes caractéristiques du groupement C—C≡CH :

ν(≡C—H) : entre 3 285 et 3 299 cm^{-1};

ν(C≡C) : entre 2 106 et 2 118 cm^{-1} avec un épaulement à 2 122 cm^{-1};

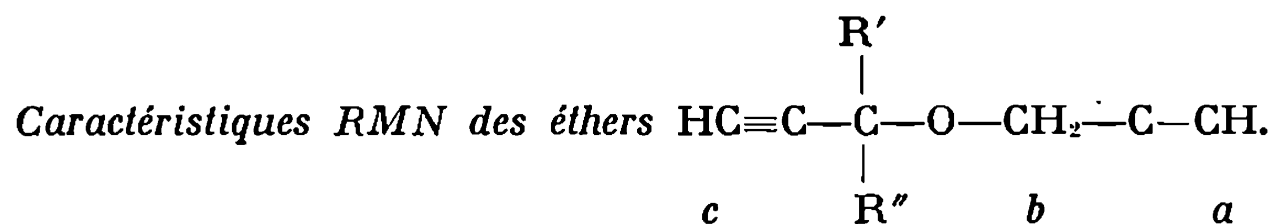
ν(C—C≡) : entre 935 et 942 cm^{-1}, mais cette bande n'apparaît pas pour les deux derniers du tableau I;

δ(≡C—H) : entre 633 et 637 cm^{-1}, cette bande très large et intense présente un épaulement à 675 cm^{-1}.

La fréquence vibration de C—O se situe entre 1065 et 1070 cm^{-1}.

Les spectres RMN (tableau II) (enregistrés sur « Perkin-Elmer R 10 » avec le TMS comme référence interne et CCl_4 comme solvant) confirment les résultats obtenus en infrarouge et permettent de déterminer les déplacements chimiques des deux protons acétyléniques.

TABLEAU II.



Caractéristiques RMN des éthers $HC \equiv C-C(R')(R'')-O-CH_2-C-CH$ (c, b, a)

R'.	R''.	$\delta_a \cdot 10^{-6}$ (triplet).	$\delta_b \cdot 10^{-6}$ (doublet).	$\delta_c \cdot 10^{-6}$.	J_{ab}.
H	H	2,4	4,19	–	2,32
CH_3	H	2,25	4,18	2,3 doublet (*)	2,12
CH_3	CH_3	2,26	4,16	2,39 singulet	2,75
CH_3	C_2H_5	2,21	4,14	2,36 singulet	2,72
CH_3	t-C_4H_9	2,2	4,18	2,37 singulet	2,5

(*) Dans le cas où R'' = H_f ce proton donne un octet centré sur 4,34, il est couplé avec le méthyle ($J_{H-CH_3} = 7$) et avec le proton H_c ($J_{H_c-H} = 2{,}18$).

L'ensemble de ces résultats nous permet de considérer comme valable la méthode d'obtention de ces éthers, à partir des alcools α-acétyléniques vrais. La classe de ces derniers ne semble pas avoir une influence prépondérante.

Des travaux en cours au laboratoire paraissent mettre en évidence un comportement prototropique inattendu de ces composés, ce qui pourrait faite l'objet d'une Note ultérieure.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) R. HEILMANN, R. GLÉNAT et G. DE GAUDEMARIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 284.
(2) R. COUFFIGNAL, M. GAUDEMAR et P. PERRIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3909.
(3) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1368.
(4) M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2471.
(5) M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2480.
(6) M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 201.
(7) R. HEILMANN et R. GLÉNAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1178.
(8) M. BARRELLE, D. PLOUIN et R. GLÉNAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 449.
(9) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1, n° 13, 1956, p. 161.
(10) I. MARSZAK et M. KOULKES, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1406.
(11) I. MARSZAK et R. EPSZTEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 158.
(12) P. CRESSON et M. ATLANI, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 942.
(13) J. P. GUERMONT et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 252.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin d'Hères,
Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine de la diméthyl-*1.3 *thiéno-*[3.4-*b*] *thiépinne et de la diméthyl-*1.3 *thiéno-*[3.4-*d*] *thiépinne.* Note (*) de MM. Paul Cagniant et Gilbert Kirsch, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont réalisé des synthèses dans le domaine précité par cyclisation des chlorures des acides (diméthyl-2.5 thiényl-3)-5 thio-5 pentanoïque et (diméthyl-2.5 thiényl-3)-5 thio-3 pentanoïque. Les cétones obtenues ont été réduites en dérivés dihydro et tétrahydrothiépinniques respectivement au moyen de $NaBH_4$ (et déshydratation subséquente) et par réaction de Wolff-Kishner-Minlon.

Récemment [1] nous avons décrit la synthèse de composés thiéno-[2.3-*d*] thiépinniques. Nous étendons ici cette étude aux composés thiéno-[3.4-*b*] et -[3.4-*d*] thiépinniques.

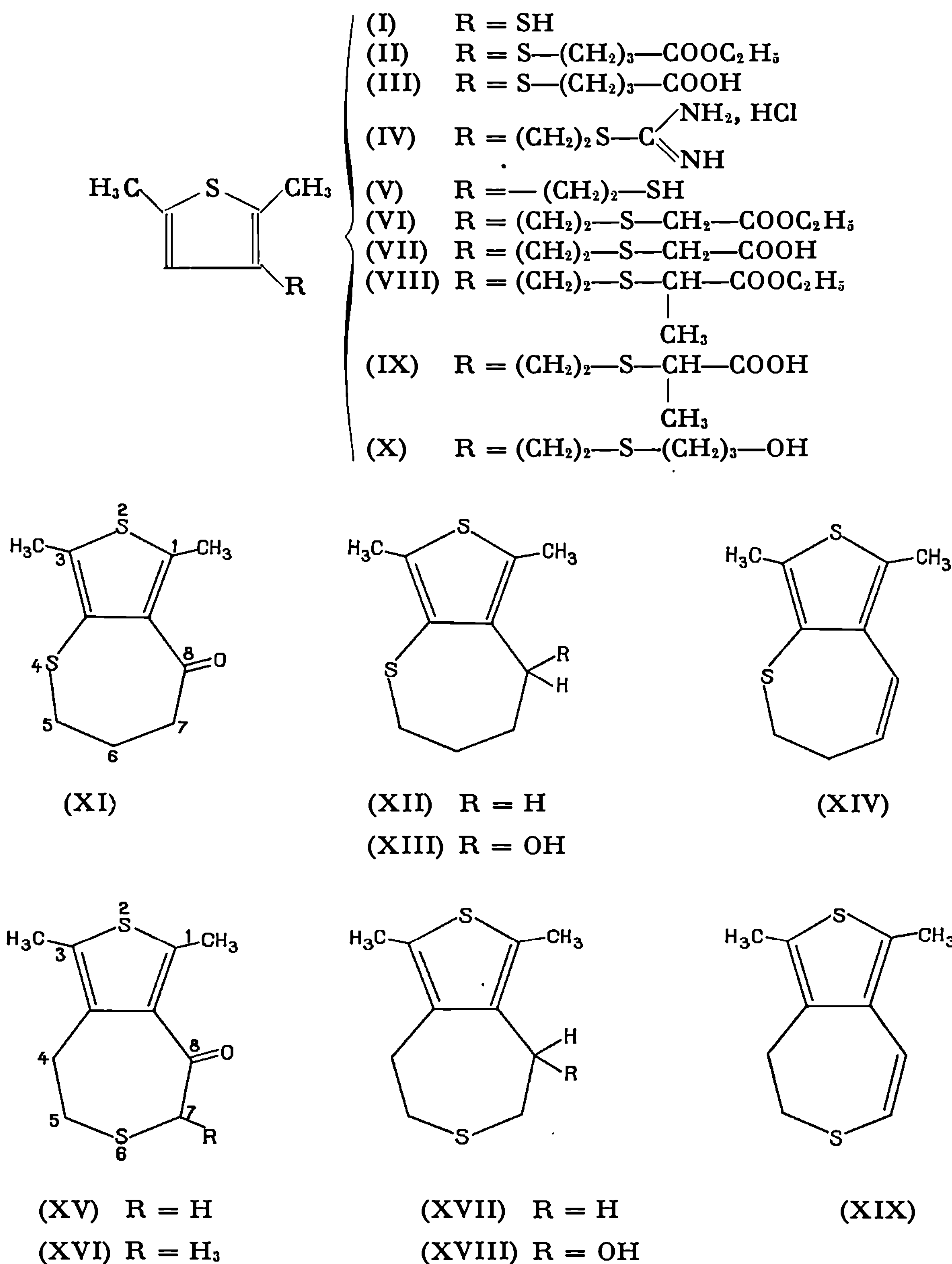
La synthèse des composés thiéno-[3.4-*b*] thiépinniques comprend les étapes suivantes : le diméthyl-2.5 thiényl-3 thiol [2] (I), sodé au sein de l'alcool absolu, est condensé avec le bromo-4 butyrate d'éthyle. L'ester (diméthyl-2.5 thiényl - 3) - 5 thio - 5 pentanoïque (II) est saponifié et l'acide (III) transformé en chlorure dont la cyclisation ($SnCl_4$ et CS_2) se fait avec 67 % de rendement en diméthyl-1.3 oxo-8 tétrahydro-5.6.7.8 thiéno-[3.4-*b*] thiépinne (XI).

La réduction de ce composé (XI), par la méthode de Wolff-Kishner-Minlon (W. K. M.) conduit avec 90 % de rendement à la diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 thiéno-[3.4-*b*] thiépinne (XII). La réduction de (XI) par $NaBH_4$ donne l'alcool (XIII) avec un rendement quasi quantitatif. Cet alcool est facilement déshydraté (par une goutte de PPA) en dihydro-5.6 diméthyl-1.3 thiéno-[3.4-*b*] thiépinne (XIV). A partir de ce composé nous espérions accéder à la thiéno-[3.4-*b*] thiépinne correspondante mais tous les essais de créer une insaturation plus prononcée ont été vains.

Nous accédons aux composés thiéno-[3.4-*d*] thiépinniques en partant du chlorure de β-(diméthyl-2.5 thiényl-3) éthyle [3] dont la condensation avec la thiourée conduit, par l'intermédiaire du chlorure d'isothiouronium (IV), au β-(diméthyl-2.5 thiényl-3) éthane thiol (V). La condensation de ce thiol, sodé au sein de l'alcool absolu, avec le bromoacétate d'éthyle, l'α-bromopropionate d'éthyle et le chloro-3 propanol-1 donne respectivement l'ester (diméthyl-2.5 thiényl-3) thio-3 pentanoïque (VI), son dérivé α-méthylé (VIII) et le (diméthyl-2.5 thiényl-3)-6 thio-4 hexanol (X).

La cyclisation ($SnCl_4$ et CS_2) des chlorures des acides, obtenus par saponification alcaline des esters (VI) et (VIII), se fait avec respectivement 81 et 93 % de rendement en cétone (XV) et (XVI) : diméthyl-1.3 oxo-8 tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[3.4-*d*] thiépinne et oxo-8 tétrahydro-4.5.7.8

triméthyl-1.3.7 thiéno[3.4-*d*] thiépinne. Avec la cétone (XV) nous avons pu effectuer les réactions de réductions habituelles : la méthode W. K. M.



conduit à la diméthyl-1.3 tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[3.4-*d*] thiépinne (XIX) et la méthode avec $NaBH_4$ à l'alcool (XVIII), facilement déshydraté sous vide au moyen du PPA, en dihydro-4.5 diméthyl-1.3 thiéno-[3.4-*d*] thiépinne (XVIII). L'oxydation périodique ([4]) de (XIX), suivie de la déshydratation du sulfoxyde correspondant qui devait conduire à la diméthyl-1.3 thiéno-[3.4-*d*] thiépinne n'a pu encore être réalisée avec succès.

Par contre la cétone (XVI) présente un net empêchement stérique; aucun dérivé caractéristique n'a pu en être préparé et aucune réaction de réduction n'a pu être effectuée.

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_6H_8S_2$, $É_{15}$ 93° déjà décrit [1].

(II) $C_{12}H_{10}O_2S_2$ $É_{18}$ 184°, liquide incolore d'odeur fruitée, d_4^{20} 1,147, n_D^{20} 1,5324 : acide correspondant (III) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, $É_{18}$ 211,5-212°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,1764, n_D^{20} 1,5604; amide de cet acide $C_{10}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°.

(IV) $C_9H_{15}ClS_2N_2$, paillettes incolores (alcool-acétone), F 166°,5;

(V) $C_8H_{12}S_2$, $É_{18}$ 130°, huile incolore réfringente et d'odeur repoussante, très toxique.

(VI) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, $É_{19}$ 189°, huile incolore, d_4^{20} 1,131, n_D^{20} 1,5338; acide correspondant (VII) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, $É_{18}$ 221°,5, huile incolore, d_4^{20} 1,201, n_D^{20} 1,5640; amide de cet acide $C_{10}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole) F 75°.

(VIII) $C_{13}H_{20}O_2S_2$, $É_{10}$ 189°, huile incolore réfringente, d_4^{20} 1,101, n_D^{20} 1,5280; acide correspondant (IX) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, $É_{18}$ 218°,5, huile incolore, d_4^{20} 1,153, n_D^{20} 1,5467, amide de cet acide $C_{10}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 75°.

(X) $C_{11}H_{18}OS_2$, $É_{18}$ 201,5-202°, huile incolore, d_4^{20} 1,113, n_D^{20} 1,5576; phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{22}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 55°.

(XI) $C_{10}H_{12}OS_2$, $É_{16}$ 181°, huile incolore; d_4^{20} 1,233, n_D^{20} 1,6107, cristallisant à la glacière, paillettes incolores (éther de pétrole), F 34°, oxime de cette cétone $C_{10}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 114°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{10}H_{10}O_4S_2N_4$, paillettes rouge sang (benzène-alcool), F 203°.

(XII) $C_{10}H_{14}S_2$, $É_{18}$ 158,5-159°, huile incolore réfringente d'odeur faible, d_4^{20} 1,1456, n_D^{20} 1,5957.

(XIII) $C_{10}H_{14}OS_2$, huile jaune ne cristallisant pas; peu stable $n_D^{23,3}$ 1,601; phényluréthanne de cet alcool $C_{17}H_{19}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther), F 137°,5; α-naphtyluréthanne $C_{20}H_{21}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 150°,5.

(XIV) $C_{10}H_{12}S_2$, $É_1$ 127°, huile jaune pâle réfringente d'odeur pétrolée, d_4^{20} 1,253, n_D^{20} 1,6349, peu stable.

(XV) $C_{10}H_{12}OS_2$, $É_{10}$ 203°, huile incolore cristallisant rapidement, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole ou alcool aqueux), F 77°; oxime de cette cétone $C_{10}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 170°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{16}H_{16}O_4S_2N_4$ cristaux rouges (benzène), F_{inst} 261°.

(XVI) $C_{10}H_{14}OS_2$, $\acute{E}_{16}$ 200°, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 104°,5.

(XVII) $C_{10}H_{14}S_2$, $\acute{E}_1$ 125°, huile incolore réfringente, d_4^{20} 1,128, n_D^{20} 1,5855.

(XVIII) $C_{10}H_{14}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 85°; phényluréthanne de cet alcool $C_{17}H_{10}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 121°; α-naphtyluréthanne $C_{21}H_{21}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 118°.

(XIX) $C_{10}H_{12}S_2$, $\acute{E}_{0,7}$ 140°, liquide jaune pâle assez stable, d_4^{20} 1,225, n_D^{20} 1,6424.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) P. Cagniant, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 375.
(2) O. Dann et W. Dimmling, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 373.
(3) P. Cagniant, G. Merle et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 318.
(4) R. H. Schlessinger et G. S. Ponticello, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7138.

(Laboratoire de Chimie organique,
C. S. U. de Metz,
Île du Saulcy, 57-Metz,
Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires sur les α et β-pinènes. Addition de* HBr *gazeux et sec, réactions de substitution et réactions organomagnésiennes sur les bromures préparés.* Note (*) de Mme ANDRÉE GAIFFE et M. JEAN CASTANET, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la réaction d'addition du HBr gazeux et sec sur les α et β-pinènes en présence de peroxyde de di-ter-butyle. Ils obtiennent les bromures correspondants avec de bons rendements. Ces bromures font ensuite l'objet de nombreuses synthèses.

Les dérivés halogénés des carbures, et plus spécialement les bromures sont très utilisés en synthèse organique par suite de leur facilité à participer à des réactions de substitution et à former des composés organométalliques, en particulier des organomagnésiens mixtes.

On connaît de nombreux processus radicalaires en chaîne ayant pour étape l'addition d'un atome d'halogène sur une double liaison [1]. Les plus importants sont ceux qui mettent en jeu l'acide halohydrique ou l'halogène lui-même.

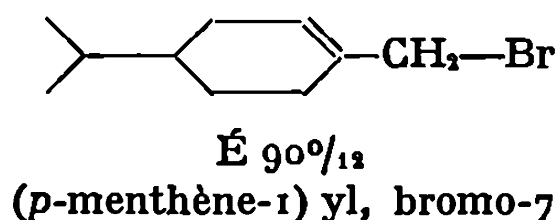
ADDITION DE HBr SUR LES α ET β-PINÈNES [2]. — Obtention des

— (*p*-menthène-1)yl bromo-7 à partir du β-pinène (*a*);

— bromocarvomenthène à partir de l'α-pinène (*b*).

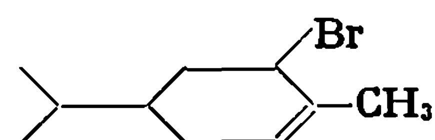
MODE OPÉRATOIRE. — On fait barboter une molécule de HBr dans une molécule de pinène. On utilise comme vase réactionnel un récipient de faible diamètre, ce qui permet d'avoir une grande épaisseur de liquide. Une double enveloppe permet le refroidissement par une saumure. L'acide bromhydrique arrive à la partie inférieure et est divisé en fines bulles à l'aide d'une pastille de verre fritté. Le débit est réglé de telle façon que la durée de l'absorption soit de 3 h environ pour une molécule de HBr. Au cours de la réaction, on ajoute par petites fractions 13,6 g de peroxyde de di-ter-butyle (10 % du poids du pinène), la réaction est fortement exothermique. On laisse revenir à température ambiante, on chasse la plus grande partie du HBr n'ayant pas réagi par balayage à l'air. On lave, neutralise à la soude très diluée et extrait à l'éther. Puis on détruit le peroxyde n'ayant pas réagi avec de l'hydrosulfite de sodium et sèche sur sulfate de magnésium. A la distillation, nous obtenons les produits attendus qui sont respectivement :

a. A partir du β-pinène :



É 90°/12
(*p*-menthène-1) yl, bromo-7

b. A partir de l'α-pinène :



É 96°/11
Bromocarvomenthène

L'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge et des RMN nous a permis de préciser sans ambiguïté la structure des deux composés. Il y a bien ouverture du pont cyclobutanique et apparition d'une structure carvomenthénique. Les rendements sont très satisfaisants : 75 % (*a*) et 80 % (*b*). Les dérivés bromés étant suffisamment réactifs, nous les avons employés ensuite pour effectuer de nombreuses synthèses. Nous avons effectué en premier lieu des réactions de substitution sur les bromures (tableau I).

TABLEAU I.

Réactions sur les bromures.

N°	Type de la condensation.	Produits d'addition.	R (%).
I *a*	KC N	(*p*-menthène-1) yl-7 carboxamide	33,2
I *b*		(*p*-menthène-1) yl-6 carboxamide	30
II *a*	Synthèse de Williamson	(*p*-menthène-1) yl-7 oxybenzène	64
II *b*		Phénoxy-2 carvomenthène	52
III *a*	Estérification	(*p*-menthène-1) yl-7 acétate de méthyle	58
III *b*		(*p*-menthène-1) yl-6 formiate de méthyle	62

Propriétés physiques.

N°.	Formule générale.	Masse.	É (mm Hg) (°C).	F (°C).	n_D^{24}.
I *a*	$C_{11}H_{19}ON$	181	128/40	84	–
I *b*			98/16	60	–
II *a*	$C_{16}H_{22}O$	230	110/19	–	–
II *b*			99/18	–	–
III *a*	$C_{12}H_{20}O_2$	196,28	68/10	–	1,4890
III *b*			97/15	–	1,4739

Par addition de KC—N sur les bromures (*a*) et (*b*) nous n'avons pu obtenir le nitrile attendu, mais toujours l'amide correspondant I *a* et I *b*.

— Nous avons effectué la synthèse de Williamson ([3]) pour la préparation des éthers-oxydes II *a* et II *b*.

— L'estérification des bromures nous a conduits aux esters III *a* et III *b*.

Nous avons effectué ensuite des condensations sur les organomagnésiens obtenus à partir des bromures (*a*) et (*b*) (tableau II).

TABLEAU II.

Réactions magnésiennes.

N°.	Type de la condensation.	Produits d'addition.	R (%).
I *a*	Dimérisation	bi-7.7′ (*p*-menthène-1)	15
I *b*		bi-6.6′ (*p*-menthène-1)	13
II *a*	Oxydation	(*p*-menthène-1) ol-7	13
II *b*		(*p*-menthène-1) ol-6	12
III *a*	Carbonatation	Acide (*p*-menthène-1) yl-7	10
III *b*		Acide (*p*-menthène-1) yl-6	21
IV *a*	Trioxyméthylène	(*p*-menthène-1 yl-7.2 éthanal	11
IV *b*		(*p*-menthène-1) méthyl-7, yl-6 carbaldéhyde	16
V *a*	Propionitrile	(*p*-menthène-1) yl-7 éthyl, cétone-1	8
V *b*		(*p*-menthène-1) yl-6 éthyl, cétone-1	6
VI *a*	Bromure d'allyle	Allyl (*p*-menthène-1) yl-7	45
VI *b*		Allyl (*p*-menthène-1) yl-6	38
VII *a*	Orthoformiate d'éthyle	(*p*-méthyle-1) yl-7.2 diéthoxy-1.1 propane	13
VII *b*		(*p*-menthène-1, méthyl-7) yl-6 diéthoxy méthane	18

Propriétés physiques.

N°.	Formule générale.	Masse.	É (mm Hg) (°C).	F (°C).	n_D^{24}.	2.4-dinitro.
I *a*	$C_{20}H_{34}$	274	–	55	1,4718	–
I *b*			–	58	1,4671	–
II *a*	$C_{10}H_{18}O$	154	–	120	–	–
II *b*			–	125	–	–
III *a*	$C_{11}H_{18}O_2$	182	–	110	–	–
III *b*			–	115	–	–
IV *a*	$C_{11}H_{18}O$	166,25	–	133	–	–
IV *b*			–	137	–	120
V *a*	$C_{13}H_{22}O$	194	–	139	–	202
V *b*			–	135	–	205
VI *a*	$C_{13}H_{22}$	179	79/12	–	–	–
VI *b*			92/13	–	–	–
VII *a*	$C_{16}H_{28}O_2$	252,38	–	90	–	–
VII *b*			–	120	–	–

— Une dimérisation en présence de chlorure de cobalt anhydre comme déviateur ([5]) nous a conduits aux dimères I *a* et I *b*.

— L'oxydation par l'oxygène gazeux et sec nous conduit aux alcools correspondants II *a* et II *b*.

— La carbonatation par le gaz carbonique gazeux et sec nous conduit aux acides correspondants III *a* et III *b*.

— La condensation du trioxyméthylène, au lieu de nous conduire aux alcools correspondants, nous conduit aux aldéhydes, ce qui est une réaction anormale des aldéhydes sur les organomagnésiens. Nous obtenons ainsi les aldéhydes IV *a* et IV *b*.

— La condensation du propionitrile nous conduit aux cétones V *a* et V *b* correspondantes.

— La condensation du bromure d'allyle nous conduit aux dérivés allyliques VI *a* et VI *b* attendus avec de bons rendements.

— Nous avons enfin effectué la condensation de l'orthoformiate d'éthyle en vue d'obtenir les acétals d'aldéhydes correspondants VII *a* et VII *b*.

CONCLUSION. — En conclusion de toutes ces réactions de synthèses, il faut signaler que le magnésien s'effectue bien, même si la réaction est paresseuse. Par contre, l'addition se fait assez mal, et on retrouve à la distillation le carbure R—H provenant de l'organomagnésien.

Remarquons toutefois les rendements intéressants obtenus avec le bromure d'allyle, ce qui confirme le caractère exceptionnel de cet halogénure organique.

Les résultats obtenus dans ces différentes expériences nous montrent que, malgré leur masse moléculaire assez élevée et leur encombrement, ces deux bromures (*a*) et (*b*) sont assez réactifs.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) N. A. PRYOR, *Free radical*, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, 1960.
(2) R. DURAN-DRANT et R. QUELLET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1218.
(3) R. H. BAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3857.
(4) P. BEDOUKIAN, *Perfumery and Flavouring synthetics*, Elsevier Publishing, Co, 1967.
(5) R. PALLAUD et J. P. MORIZUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.

(Laboratoire de Chimie organique appliquée, E. N. S. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbanions des alcoxyméthylènephosphonates et phosphonamides : Synthèse d'éther d'énols.* Note (*) de MM. **Gilbert Lavielle** et **Daniel Reisdorf**, présentée par M. Henri Normant.

Les carbanions d'alcoxyméthylènephosphonamides non activés sur le carbone α ont été préparés et condensés sur quelques agents électrophiles.

Les carbanions de phosphonates présentant une activation sur le carbone α $(RO)_2P(O)CH_2A$ (A étant une groupe attracteur) ont été abondamment utilisés en synthèse [1]. Récemment, l'obtention de carbanions de phosphonates d'alcoyles (A = H ou alcoyle), met en évidence la stabilisation propre apportée par le groupe phosphonate [2].

Pourtant, alors que les thioalcoxyméthylénephosphonates (A = SR) engendrent un carbanion stable [3], les homologues alcoxy (A = OR) semblent se métaller difficilement. Nous avons signalé cette difficulté dans une Note précédente [4] : le piègeage du carbanion de (I) par le benzaldéhyde, fournissant moins de 10 % de l'éther attendu :

$$\underset{(I)}{(EtO)_2P(O)CH_2OEt} + PhCHO \xrightarrow{t\text{BuOK, HMPT}} \underset{10\%}{PhCH{=}CHOEt} + (ETO)_2P(O)O^{\ominus}$$

De même, la formation du carbanion de (I), par le butyllithium dans le THF à — 75°C, conduit après hydrolyse à l'eau lourde à une deutériation partielle. Un composé (II) de substitution sur le phosphore est isolé (tableau I)

$$(I) + BuLi \xrightarrow[-75°C]{THF} \underset{(II)\ (\text{Rdt } 30\ \%)}{(Bu)_2P(O)CH_2OEt}$$

L'obtention de ce dernier est imputable, d'une part à la faible acidité des protons du méthylène et, d'autre part, à la grande électrophilie du phosphoryle, accrue par l'effet inducteur attracteur du groupe alcoxymé-

$$[(CH_3)_2N]_2P(O)CH_2OR \xrightarrow[-60°C]{BuLi, THF} [(CH_3)_2N]_2P(O)\overset{\ominus}{C}HOR$$

III R=Me
IV R=Et

(a) R'X → $[(CH_3)_2N]_2P(O)CH(OR)R'$

V R=Et R'=Si(CH₃)₃
VI R=Et R'=CH₂OEt

(b) $R_1R_2C{=}O, H_2O$ → $[(CH_3)_2N]_2P(O)CH(OR)C(OH)R_1R_2$ VII

(c) Δ → $R_1R_2C{=}CHOR$

TABLEAU I.

	Composé.	Rdt %.	É (°C/mmHg).	δ^{31} P (*) (10^{-6})	δ^{1} H (10^{-6}) et J (en Cps) (**).
I.	$(\overset{a}{C}H_3\overset{b}{C}H_2O)_2P(O)CH_2OC_2H_5$	–	–	—20,5	δH_a = 1,3 (triplet) et δH_b = 4,08 (quintuplet
II.	$[\overset{a}{C}H_3(\overset{b}{C}H_2)_3]_2P(O)CH_2OC_2H_5$	30	112–114/0,2	—45	δH_a = 0,94 et δH_b = 1,65 (massif)
III.		–	–	–	Méthyles à l'azote, doublet δ = 2,61 et J pH 9,3
IV.		–	–	–	
V.	$[(CH_3)_2N]_2P(O)CH(OC_2H_5)(Si(CH_3)_3)$	85	Indistillable Dosé par RMN	–	—$Si(CH_3)_3$, δ = 0,12 Méthyles à l'azote : 2 doublets égaux : δH = 2,56, J pH = 10 δH = 2,65, J pH = 8
VI.	$[(CH_3)_2N]_2P(O)CH(OC_2H_5)(CH_2OC_2H_5)$	62	105–106/0,2	–	CH_3—CH_2O, δ = 1,18 et 1,15 (2 triplets) Méthyles à l'azote : 2 doublets : δ = 2,56, J pH = 9,65 δ = 2,58, J pH = 8,8

(*) Par rapport à PO_4H_3 externe (sans solvant).

(**) Par rapport au TMS interne (solvant, CCl_4).

thylène. Cet effet se retrouve dans la séquence des vitesses d'hydrolyse d'une série de phosphonates $(EtO)_2P(O)R$; l'hydrolyse se trouvant considérablement accélérée quand on passe de R = Et à R = $CHCl_2$ ([5]).

Aussi, le passage aux homologues phosphonamides du type (III) et (IV), beaucoup moins électrophiles, évite la réaction de substitution et permet d'obtenir dans de bonnes conditions le dérivé lithié. (III) et (IV) ont été préparés suivant une méthode mise au point au laboratoire ([6]).

L'alcoylation (*a*) ou l'aldolisation (*b*) sont effectuées, *in situ* à basse température. Les alcools (VII) obtenus avec d'excellents rendements peuvent être transformés en éther d'énol, par chauffage selon la méthode préconisée par Corey ([7]). Ces éthers sont un mélange *cis* + *trans*, dans le rapport érythro/thréo des alcools de départ (tableau II).

TABLEAU II.

		Éther d'énol (*).	
Carbonylé.	Phosphonamide.	Rdt %.	*cis/trans*.
PhCHO	III	56	55/45
p-ClPhCHO	III	55	55/45
PhCHO	IV	55	50/50
p-ClPhCHO	–	50	60/40
p-MeOPhCHO	–	55	65/35
(cyclohexanone) =O	–	47	–
$(C_2H_5)_2CH—CHO$	–	42	70/30

(*) Produit distillé contrôlé en CPV et RMN.

Les rendements en éther d'énol (donnés par rapport au carbonylé) sont inférieurs à ceux observés par Corey dans la préparation des oléfines ([7]). La méthode constitue cependant une bonne voie d'accès aux aldéhydes.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) G. STURTZ, *Les phosphophonates en Synthèse organique*, Coll. Int. sur la Chimie organique du Phosphore, Éditions du C. N. R. S., Paris, 1969, p. 217.

([2]) *a*. E. J. COREY et G. T. KWIATKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5654; *b*. C. A. HENRICK, E. BOHME, J. A. EDWARDS et J. M. FRIED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5926.

([3]) *a*. M. GREEN, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1324; *b*. L SHAHAK et J. ALMOG, *Synthesis*, 4, 1969, p. 170; *c*. E. J. COREY et J. I. SHULMAN, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 777.

([4]) G. STURTZ et G. LAVIELLE, *Comptes rendus*, 296, 1965, p. 2879.

([5]) G. AKSNES et J. SONGSTAD, *Acad. Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 893.

([6]) H. NORMANT et J. F. BRAULT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 757.

([7]) E. J. COREY et G. T. KWIATKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6816.

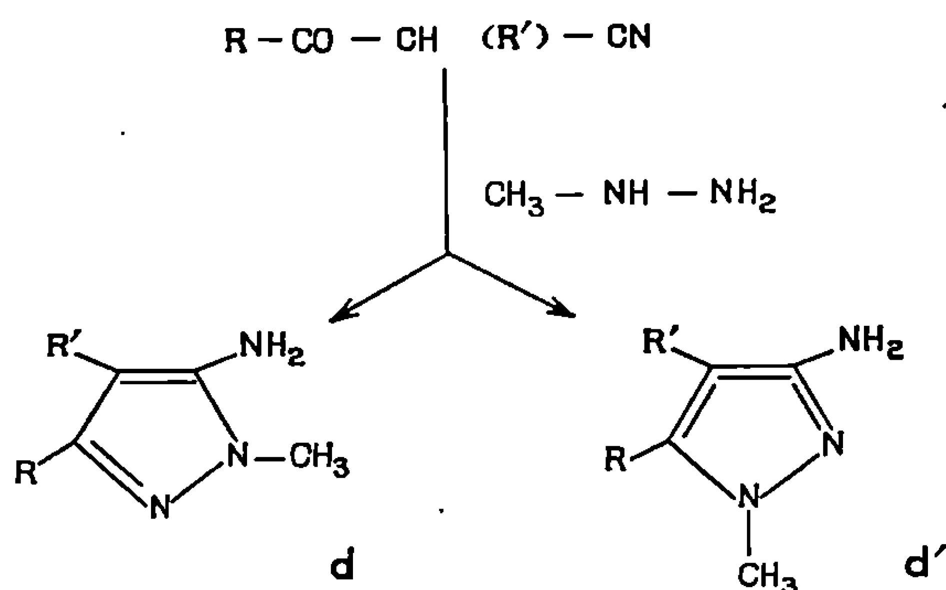
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de la méthylhydrazine sur les β-céto-nitriles,* N-*méthyl amino*-3 *et amino*-5 *pyrazoles.* Note (*) de Mme LORETTE ASPART-PASCOT, MM. JEAN LEMATRE et ALAIN SOURNIA, présentée par M. Henri Normant.

L'action de la méthylhydrazine sur divers β cétonitriles du type R—CO—CHR'—CN est étudiée dans des conditions expérimentales variées. La structure des N-méthyl amino-5 et amino-3 pyrazoles est prouvée, soit par synthèse univoque soit, par spectroscopie (RMN).

La méthylhydrazine peut se condenser sur une fonction carbonylée, soit par l'azote non substitué, soit par l'azote portant le radical alkyle ([1]).

Si une fonction nitrile se situe en β du carbonyle, une hétérocyclisation peut s'opérer et il se forme alors un N-méthyl aminopyrazole dont le reste alkyle se trouve en α ou en β du carbone portant la fonction amine ([2]).



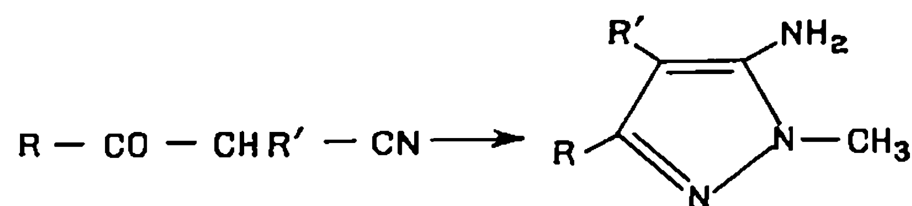
Méthyl-1 amino-5 pyrazole. Méthyl-1 amino-3 pyrazole.

Nous avons étudié cette réaction, dont seuls quelques cas particuliers étaient connus [([3]) à ([6])], dans des conditions variées.

SYNTHÈSE DES N-MÉTHYLAMINOPYRAZOLES. — 1. Nous avons tout d'abord effectué la condensation de la méthylhydrazine en milieu isopropylique à reflux (méthode A) sur les β-cétonitriles se présentant, soit sous forme cétonique, soit sous forme d'un mélange cétone-énol. Dans tous les cas nous avons obtenu un seul isomère, l'amino-5 pyrazole (tableau I).

2. Le formyl-2 phényl-2 acétonitrile se présentant sous forme totalement énolisée dans tous les solvants organiques ([7]) réagit différemment avec la méthylhydrazine suivant la méthode utilisée (tableau II).

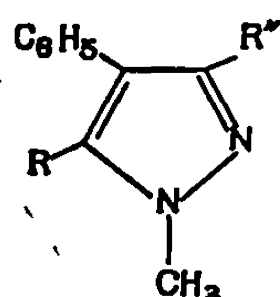
TABLEAU I. — *Méthode* A.



N°	R.	R'.	F (°C).	Rdt (%).	RMN. Solvant.	R.	R'.	N—CH₃.	NH₂.
						Multiplet			
1 *d*....	C_6H_5—	H—	129	46	$CDCl_3$	7,2 à 7,8	5,76	3,58	3,58
2 *d*....	C_6H_5—	CH_3—	85	90	$CDCl_3$	–	2,03	3,66	3,40
4 *d* (*)..	C_6H_5—	C_6H_5—	171	48	$CDCl_3$	–	–	3,68	3,58
5 *d*....	CH_3—	C_6H_5—	150	57	$CDCl_3$	2,20	–	3,60	3,60

(*) Nous avons également obtenu cet amino-5 pyrazole en milieu isopropylique à 20° (méthode B) et en milieu acide acétique à la température ambiante (méthode C).

TABLEAU II.

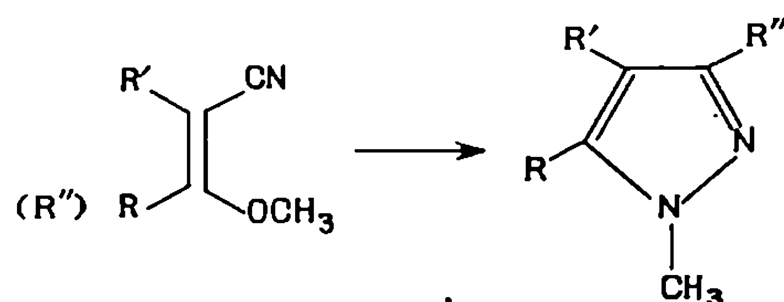


N°	R.	R".	F (°C).	Rdt (%).	RMN. Solvant.	R.	N—CH₃.	R".	
3 *d'*.....	H—	NH_2—	119	84	$CDCl_3$	7,23	3,68	3,8	Méthode A
3 *d*.....	NH_2—	H—	90	30	$CDCl_3$	3,65	3,65	7,28	Méthode A
3 *d'*.....	H—	NH_2—	119	35	–	–	–	–	Méthode B
3 *e* (*)...	–	–	160	35	–	–	–	–	Méthode B
3 *e*.....	Stable en milieu acide à 100° mais se cyclise en pyrazole 3 *d'* par le méthylate de sodium								Méthode C

(*) 3 *e* : hydrazone double : C_6H_5—C(CN)=CH—N(CH_3)—N=CH—CH(CN)—C_6H_5.
Dans le monoglyme à 20° nous avons obtenu un mélange égal des deux isomères.

3. Compte tenu des observations d'Hinman et Fulton [1] relatives à l'inversion du sens d'attaque de la méthylhydrazine suivant qu'on utilise un ester ou son anhydride, et de celles de Takamizawa et Hayashi [8] décrivant la formation d'un mélange des deux N-méthylaminopyrazoles isomères à partir d'acétals nitriles, nous avons opéré la condensation de la méthylhydrazine sur les éthers d'énols de certains β cétonitriles (méthode D).

TABLEAU III. — *Méthode* D.



N°	R.	R'.	R''.	F (°C).	Rdt (%).	RMN. Solvant.	R.	R'.	R''.	N—CH$_3$.
3 *d*..	NH$_2$—	C$_6$H$_5$—	H—	90	15	–	–	–	–	–
3 *d'*.	H—	C$_6$H$_5$—	NH$_2$—	119	85	–	–	–	–	–
4 *d*..	NH$_2$—	C$_6$H$_5$—	C$_6$H$_5$—	171	60	–	–	–	–	–
4 *d'*	C$_6$H$_5$—	C$_6$H$_5$—	NH$_2$—	158	40	DMSd_6	–	–	$\simeq$3,6	3,48
5 *d*..	NH$_2$—	C$_6$H$_5$—	CH$_3$—	150	60	–	–	–	–	–
5 *d'*.	CH$_3$—	C$_6$H$_5$—	NH$_2$—	114	40	DMSd_6	2,16	–	$\simeq$3,65	3,53

4. Les essais de condensation en milieu DMSO, pyridine ou méthylate de sodium favorisant la forme énolique du cétonitrile ont conduit au clivage de ce dernier.

IDENTIFICATION PAR SYNTHÈSE UNIVOQUE. — 1. *Préparation du méthyl-1 phényl-4 amino-3 pyrazole* 3 *d'*. — Le formyl-2 phényl-2 acétonitrile est condensé avec la méthylhydrazone du benzaldéhyde, ce qui conduit à une hydrazone mixte :



$$C_6H_5—CH=N—N(CH_3)—CH=C(CN)C_6H_5.$$

Par chauffage en milieu éthanolique acide nous avons obtenu l'amino-3 pyrazole 3 *d'*. Le pyrazole isomère 3 *d* est donc amino-5.

2. *Dégradation des* N-*méthyléthoxycarbonyl*-3 *ou* 5 *pyrazoles de structure connue selon Curtius* ([9]). — Nous avons préparé le diméthyl-1.4 phényl-5 amino-3 pyrazole 2 *d'* à partir du diméthyl-1.4 phényl-5 éthoxycarbonyl-3 pyrazole.

RMN du 2 *d'* (CDCl$_3$) : $\delta_{CH_3} = 1,86$; $\delta_{NH_2} = 3,36$; $\delta_{NCH_3} = 3,56$.

Le méthyl-1 amino-3 phényl-5 pyrazole 1 *d'* a été préparé à partir du méthyl-1 éthoxycarbonyl-3 phényl-5 pyrazole.

RMN du 1 *d'* (CDCl$_3$) : $\delta_{phényle}$: singulet à 7,38; $\delta_{NCH_3} = 3,68$; $\delta_{H_4} = 5,66$; $\delta_{NH_2} = 3,60$.

Les pyrazoles isomères 2 *d* et 1 *d* ont donc la structure amino-5.

3. La structure du composé 4 *d* a été prouvée par Broser et Bollert ([4]) qui font réagir la N, N-diméthylhydrazine et cyclisent l'hydrazone obtenue en N-méthylamino-5 pyrazole. Le pyrazole isomère 4 *d'* est donc amino-3.

IDENTIFICATION PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — Nous remarquons qu'en solution dans le DMSd_6 le signal du groupement NH_2 pour les isomères amino-5 des couples sort à champs plus faibles que celui des isomères amino-3.

2 *d*.	2 *d'*.	3 *d*.	3 *d'*.	4 *d*.	4 *d'*.	5 *d*.	5 *d'*.
4,93	4,4	5,25	4,65	5,08	3,6	4,91	3,65

De plus pour le composé 5 *d*, selon Elguero et Jacquier ([10]) en série N-méthyle pyrazole dans le benzène le méthyle en 3 sort à des champs plus faibles que celui en 5. (Me_3 : 2,15 à 2,25 δ et Me_5 : 1,40 à 1,70 δ), nous avons une valeur de 2,27 δ conforme à une structure amino-5 et le pyrazole isomère 5 *d'* a la structure amino-3.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) R. L. HINMAN et D. FULTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1958, p. 1895.
([2]) G. COISPEAU et J. ELGUERO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2717.
([3]) L. G. TENSMEYER et C. AINSWORTH, *J. Org. Chem.*, 31, (6), 1966, p. 1878.
([4]) W. BROSER et V. BOLLERT, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1767.
([5]) M. GUARNERI, R. FERRONI et E. FIORINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 98, 1968, p. 569.
([6]) E. O. ANDERSON, *J. Med. Chem.*, 7, 1964, p. 259.
([7]) L. ASPART-PASCOT et J. LEMATRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).
([8]) A. TAKAMIZAWA et S. HAYASHI, *Yakugaku Zasshi*, 83, 1963, p. 313; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 5147.
([9]) P. A. S. SMITH, *Organic Reactions*, J. Wiley, New-York-London, III, 1949, p. 337.
([10]) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *J. Chim. Phys.*, n° 9, 1966, p. 1242.

(Groupe de Recherche sur les Antimétabolites de Synthèse et la Physiologie des Acides nucléiques chez les Végétaux, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 226, U. E. R. de Sciences exactes et naturelles, avenue de Villeneuve, 66-Perpignan, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile sur des systèmes cycliques insaturés* (II) *: action des thiols et des amines sur le* (*pyrone*-4′)-2.3 *butène*-2 *olide*-4. Note (*) de MM. **Alain Caudet**, **Jacques Couquelet** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

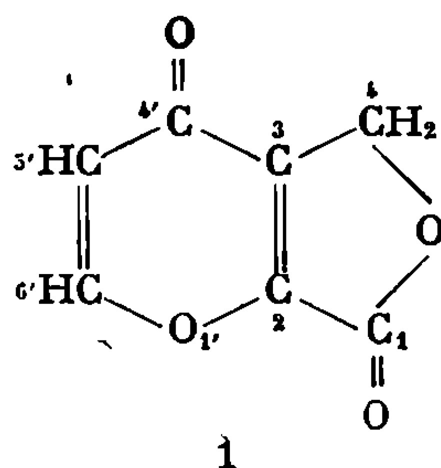
Par action des thiols, du thiophénol et des amines primaires ou secondaires, le (pyrone-4′)-2.3 butène-2 olide-4 (ou déhydroisopatuline) conduit à des dérivés d'addition énoliques, dont la structure a été établie par spectrographie infrarouge et de RMN.

L'addition s'accompagne dans tous les cas d'une ouverture du cycle pyronique.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rapporté les résultats obtenus dans l'action de diverses amines primaires et secondaires sur l'hydroxy-2 (diméthyl-3′.3′ propénoyl)-3 butène-2 olide-4.

Ces réactifs s'additionnaient sur le substrat envisagé selon une réaction de type Michael et conduisaient à des dérivés d'addition aminés de structure mono ou diénolique.

Dans la présente Note, nous étudions l'action de divers nucléophiles soufrés ou aminés sur un composé bicyclique insaturé préparé par l'un de nous ([2]) : le (pyrone-4′)-2.3 butène-2 olide-4 encore appelé « déhydro isopatuline ».



Ce composé peut être obtenu en plusieurs étapes à partir de la méthoxy-1 butène-1 one-3 par condensation de celle-ci avec l'oxalate diéthylique, suivie d'une hydroxyméthylation et d'une cyclisation en milieu acide.

La structure de la lactone 1 a été confirmée par spectrographie infrarouge et de RMN.

La fonction lactone est mise en évidence par la présence d'un pic situé à 1770 cm^{-1}. Les vibrations caractéristiques du noyau pyrone se situent à 1675 et 1635 cm^{-1}.

Le spectre de RMN montre la présence d'un singulet à $5,22.10^{-6}$ (groupement méthylène du cycle lactone) et de deux doublets situés respectivement à 6,52 et à $7,97.10^{-6}$. Ces deux doublets confirment l'existence de deux protons éthyléniques situés sur des carbones vicinaux. La constante de couplage est de 6 Hz.

Une molécule telle que la déhydroisopatuline présente un système de doubles liaisons conjuguées. Il nous a paru intéressant d'étudier l'action

de réactifs nucléophiles sur un tel système afin de voir au niveau de quel carbone se situait l'attaque.

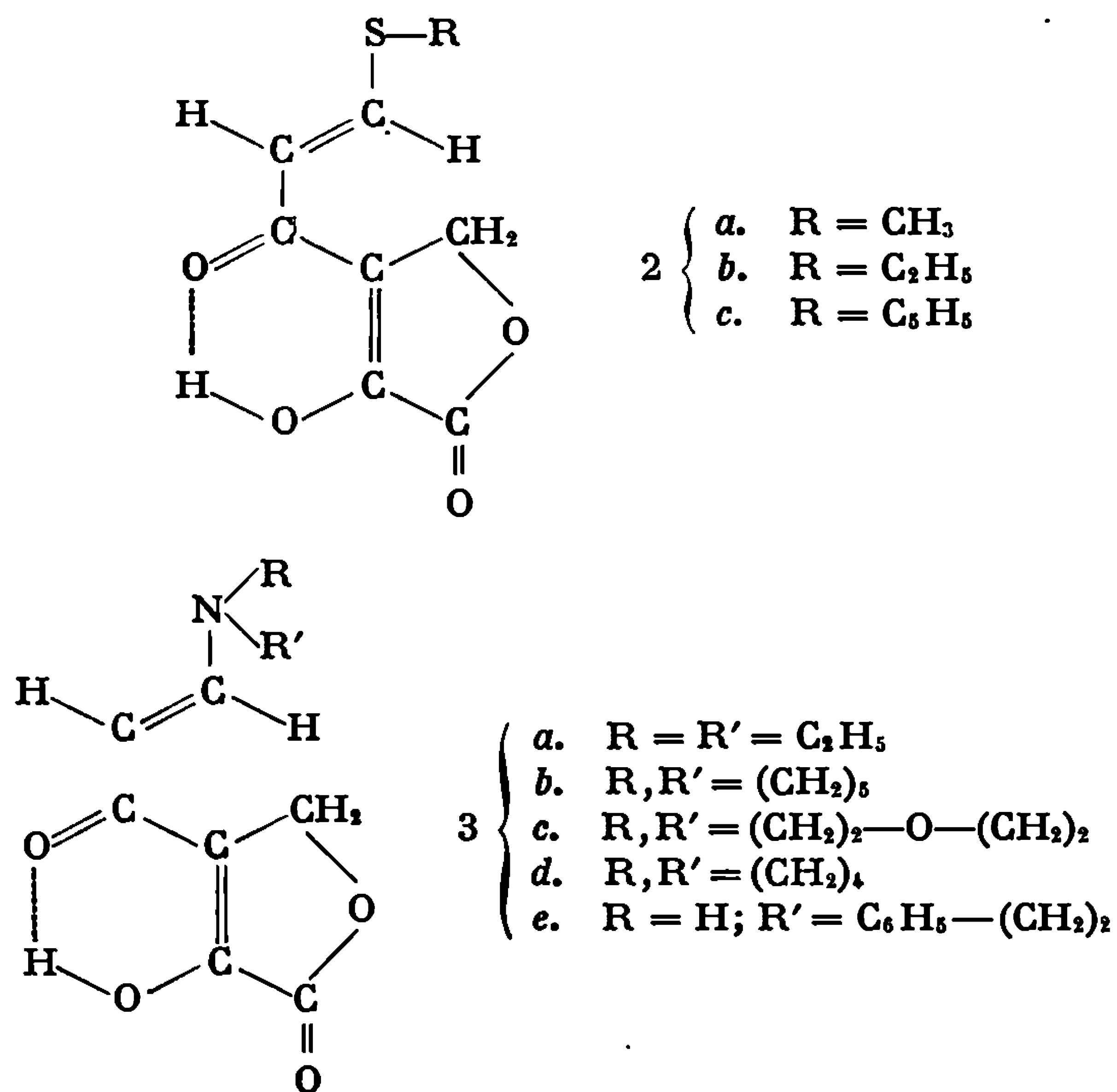
Nous avons utilisé comme agents nucléophiles le méthane et l'éthane-thiols, le thiophénol ainsi que plusieurs amines primaires ou secondaires : diéthylamine, pipéridine, morpholine, pyrrolidine, phényléthylamine.

Addition des thiols et des amines au buténolide 1. — Avec les thiols et le thiophénol, la réaction s'effectue à froid, au sein d'éthanol absolu. Les agents nucléophiles RS^- sont formés *in situ* par action de sodium métallique sur les mercaptans. Les produits formés sont isolés par filtration et traités ensuite par l'eau acide.

Avec les amines, la réaction se déroule également à froid, en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne. Les produits de la réaction sont isolés directement par filtration.

La structure de ces produits a été établie par examen de leurs spectres infrarouges et de RMN.

Le thiophénol, les thiols et les amines attaquent le buténolide 1 au niveau du carbone 6'; cette attaque s'accompagne d'une ouverture du cycle pyronique conduisant à des composés énoliques 2 et 3 :



Ce résultat est en accord avec les données de la littérature concernant le comportement du cycle pyronique vis-à-vis des nucléophiles ([3]).

Les principales caractéristiques spectrales des produits 2 et 3 sont rassemblées dans le tableau I.

Les spectres infrarouges des dérivés 2 et 3 présentent une large bande OH dans la région des fréquences élevées.

TABLEAU I.

	ν (cm⁻¹) (*).				δ.10⁻⁶ (**).		
	OH.	C=O lactonique.	C=O cétonique.	C=C.	CH_2—O—CO.	H\C=C/H	OH.
2 a...	3 300 à 2 400	1750	1660	1610	4,92	6,92 / 7,98	9,20
2 b...	3 300 à 2 400	1775	1670	1600	4,92	6,98 / 7,90	9,80
2 c...	3 300 à 2 400	1765	1670	1600	4,92	6,32 / 8,16	6,98
3 a...	3 300 à 2 400	1770	1655	1620	4,98	5,22 / 7,92	8,00
3 b...	3 300 à 2 400	1765	1660	1620	4,98	5,25 / 7,88	7,38
3 c...	3 300 à 2 400	1770	1660	1620	4,90	5,72 / 7,72	8,33
3 d...	3 300 à 2 400	1770	1655	1625	4,90	5,48 / 7,92	7,75
3 e...	3 300 à 2 400	1760	1670	1625	4,90	5,80 / 7,80	masqué par Ph

(*) *Spectres infrarouges :* Appareil « Beckman » I. R. 8. Pastilles de bromure de potassium.
(**) *Spectres de RMN :* Appareil « Varian » A 60; référence interne : tétraméthylsilane; solvant : DMSO, D_6 (2*a*, 2*b*, 3*c*, 3*d*, 3*e*); CD_3COCD_3(3*a*, 3*b*); $CDCl_3$(2*c*).

La fonction lactone se traduit par un pic situé aux alentours de 1770 cm^{-1}. Entre 1600 et 1700 cm^{-1}, on trouve deux pics que l'on peut attribuer aux vibrations du carbonyle cétonique et de la double liaison éthylénique hautement conjuguée située entre les deux groupements carbonylés. L'autre double liaison n'apparaît que sous forme d'un épaulement sur la bande cétonique vers 1640 cm^{-1}.

Enfin la présence constante d'une bande assez large aux alentours de 1530 cm^{-1} semble due aux vibrations de déformation dans le plan de l'OH énolique.

La fréquence anormalement élevée de cette bande confirme la structure chélatée de ces composés.

Les spectres de RMN présentent un singulet d'intensité 2, aux alentours de $4{,}9.10^{-6}$ (CH_2 lactone).

L'existence de deux doublets d'intensité 1, situés entre 5 et 8.10^{-6} indique la présente de deux protons éthyléniques vicinaux.

Leur constante de couplage est de 15 Hz chez les dérivés soufrés et de 12 Hz chez les dérivés azotés, valeurs caractéristiques d'une disposition *trans*.

Les déplacements chimiques des protons éthyléniques sont analogues à ceux présentés par les β-énamino esters >N—CH=CH—COOR [4] et par les γ-thioéthers d'énol RSCH=CH—COOR [5].

On note en outre, entre 7 et 10.10^{-6}, un pic d'intensité 1 attribuable au proton énolique; la position de ce signal est en accord avec la structure chélatée envisagée.

Tous les produits obtenus présentent des analyses élémentaires correctes que nous indiquons dans le tableau II :

TABLEAU II.

	F (°C).	Formule brute.	Poids moléculaire.		Analyse élémentaire. C %.	H %.	N %.	S %.
2 a......	142	$C_8H_8O_4S$	200	Calc.	48,00	4,00	–	15,80
				Tr.	47,86	3,88	–	16,00
2 b......	130	$C_9H_{10}O_4S$	214	Calc.	50,47	4,67	–	14,95
				Tr.	50,44	4,64	–	15,86
2 c......	128	$C_{13}H_{10}O_4S$	262	Calc.	59,54	3,82	–	12,21
				Tr.	58,31	3,63	–	12,60
3 a......	140	$C_{11}H_{15}O_4N$	225	Calc.	58,66	6,66	6,22	–
				Tr.	59,35	6,94	5,95	–
3 b......	146	$C_{12}H_{15}O_4N$	237	Calc.	60,76	6,33	5,91	–
				Tr.	60,70	6,47	5,83	–
3 c......	191	$C_{11}H_{13}O_5N$	239	Calc.	55,23	5,44	5,86	–
				Tr.	55,55	5,45	5,77	–
3 d......	210	$C_{11}H_{13}O_4N$	223	Calc.	59,19	5,83	6,28	–
				Tr.	59,22	5,85	6,00	–
3 e......	172	$C_{15}H_{15}O_4N$	273	Calc.	65,93	5,49	5,13	–
				Tr.	65,54	5,66	5,12	–

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) A. CAUDET, J. COUQUELET et R. VESSIÈRE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1127.
(2) J. COUQUELET et P. TRONCHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2015.
(3) L. F. CAVALIERI, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 525.
(4) W. E. TRUCE et M. L. GORBANY, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2113.
(5) J. BIOUGNE et F. THÉRON, Résultats non publiés.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire de Pharmacie chimique, 28, place Henri-Dunant, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme;*
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique IV et *Groupe de Recherche sur la Réactivité des Systèmes insaturés, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

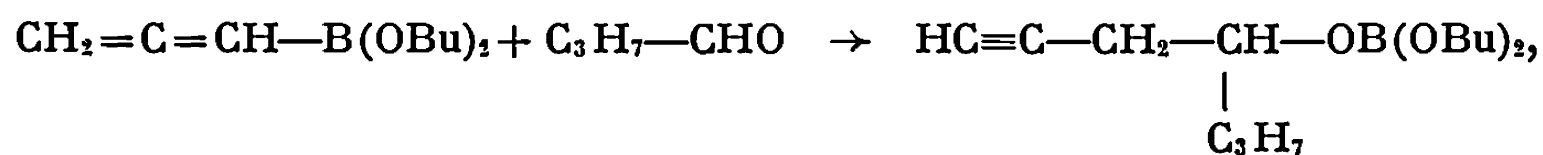
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition propargyl-allénylique : addition des boronates propargyliques sur les aldéhydes et les cétones.* Note (*) de

Mme Édith Favre et M. Marcel Gaudemar, présentée par M. Henri Normant.

Dans tous les cas étudiés, l'isomérisation du boronate, préalablement à son addition, peut être négligée : elle n'intervient, tout au plus, que pour quelques pour-cent du phénomène.

Les retournements de structure, systématiquement observés, ont lieu au cours de l'addition sur le groupe carbonyle.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions signalé que l'allénylboronate de dibutyle se comportait comme le bromure d'allényl-magnésium vis-à-vis de l'aldéhyde butyrique : il se forme un borate dissymétrique, qui joue le rôle tenu par l'alcoolate dans la classique synthèse de Grignard :

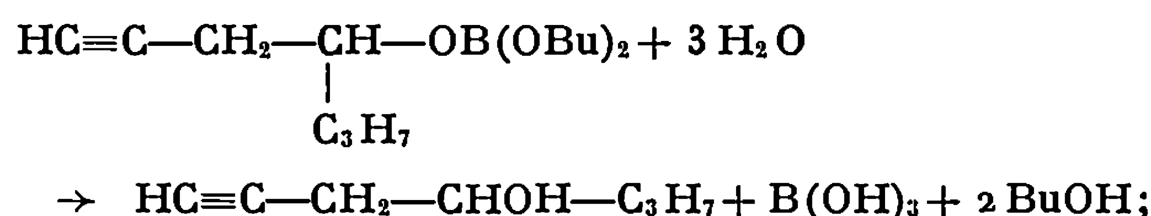


$$CH_2{=}C{=}CH{-}B(OBu)_2 + C_3H_7{-}CHO \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(C_3H_7){-}OB(OBu)_2,$$

l'addition s'accompagnant d'une transposition rétropropargylique totale.

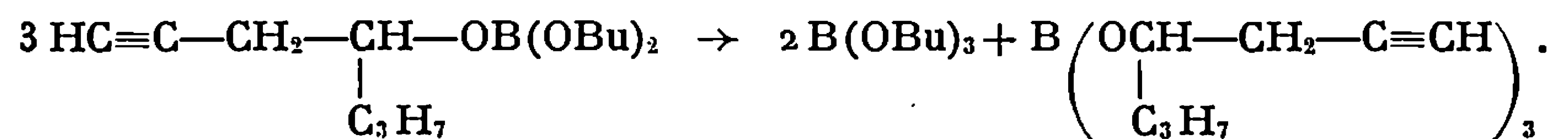
Ce borate dissymétrique peut être :

— soit hydrolysé, ce qui conduit à l'alcool β-acétylénique attendu :



$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(C_3H_7){-}OB(OBu)_2 + 3\,H_2O \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CHOH{-}C_3H_7 + B(OH)_3 + 2\,BuOH;$$

— soit dismuté par la chaleur en borate de butyle et en borate acétylénique symétrique qu'il est possible de distiller :



$$3\,HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(C_3H_7){-}OB(OBu)_2 \rightarrow 2\,B(OBu)_3 + B\left(OCH(C_3H_7){-}CH_2{-}C{\equiv}CH\right)_3.$$

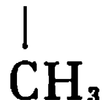
L'analyse infrarouge et par RMN, permettant d'affirmer le retournement complet, dans nos conditions opératoires, de la structure allénique de départ, peut être conduite à volonté sur le borate dissymétrique, sur l'alcool ou sur le borate symétrique.

L'allény -boronate de dibutyle est un composé distillable et parfaitement défini, ce qui n'est pas le cas du magnésien, du zincique ou de l'aluminique correspondant. Or, *du point de vue bilan*, ce boronate réagit avec l'aldéhyde butyrique comme les organométalliques ([2]) précédents. On voit donc l'intérêt que présente notre modèle réactionnel dans l'étude de la transposition propargylique ou rétropropargylique observée au cours de l'addition d'organométalliques sur les aldéhydes et les cétones.

Cet intérêt ne nous avait pas échappé car nous l'avions mis en évidence, il y a plus d'un an, dans le résumé d'une communication orale ([3]) sur la réactivité, vis-à-vis des aldéhydes et des cétones, des divers boronates issus des homologues du bromure de propargyle; nous avions signalé, suivant la structure du boronate et du dérivé carbonylé de départ, soit une transposition totale, soit un certain pourcentage de rétention.

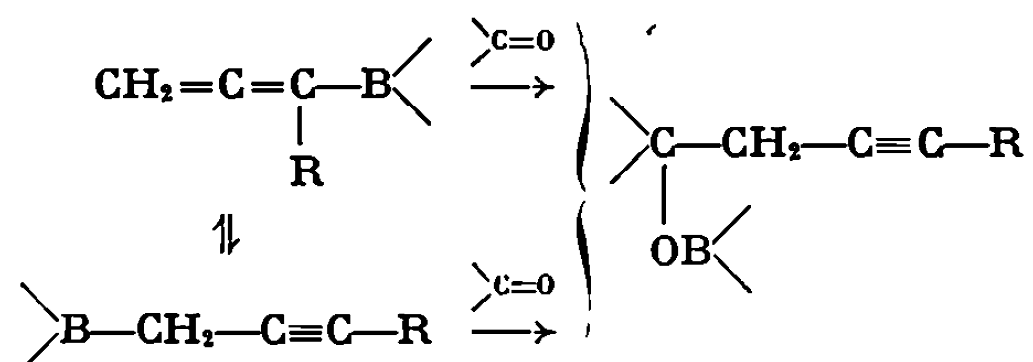
Parmi ces résultats, nous avons sélectionné, dans le tableau I, ceux où le retournement de structure du boronate est total, ou quasi total, à la précision près des dosages par RMN.

Sur un exemple voisin, un groupe d'auteurs ([4]) a, depuis, signalé un résultat analogue : la condensation du méthyl-1 allényl-boronate de dihexyle $CH_2{=}C{=}C{-}B(OC_6H_{13})_2$ avec l'aldéhyde butyrique s'accompagne

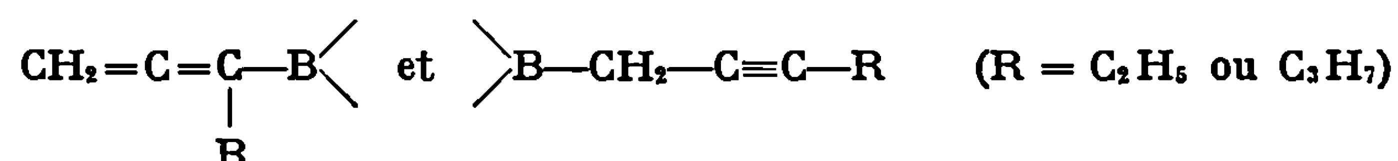


d'un retournement presque complet de structure.

On peut expliquer ces retournements, soit par une transposition au moment de l'addition du boronate sur le groupe carbonyle, soit par une isomérisation préalable de ces mêmes boronates, suivant le schéma



Pour lever cette indétermination nous nous sommes adressés à des couples de boronates



pour lesquels chaque isomère pouvait être isolé à l'état pur ou presque. Pour un couple donné, nous avons fait réagir séparément chaque isomère (ou un mélange enrichi en l'un ou l'autre), bien entendu toujours dans les mêmes conditions. Nos résultats sont groupés dans le tableau II.

Il apparaît clairement dans ce tableau, aux erreurs d'expériences près, que chaque boronate, qu'il soit allénique ou acétylénique, s'additionne à l'aldéhyde propionique ou butyrique avec un retournement de structure complet ou presque. Nous pouvons donc affirmer, pour ces deux exemples, que l'isomérisation préalable n'intervient pas, ou qu'elle ne représente au plus que quelques pour-cent du phénomène,

La régularité des retournements permet d'étendre ces conclusions, sans grand risque, aux autres exemples du tableau I.

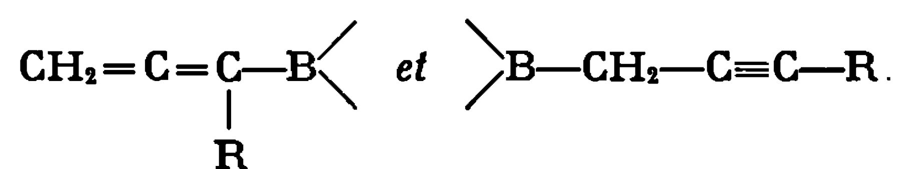
TABLEAU I.

Condensation des boronates alléniques ou acétyléniques avec les aldéhydes et les cétones.

Boronates.	Dérivés carbonylés.	Structure des produits de condensation : borates dissymétriques, alcools ou borates symétriques.
$>B—CH=C=CH_2$	$C_3H_7—CHO$ $CH_3—CH=CH—CHO$ $CH_3—CO—CH_3$ $C_2H_5—CO—C_2H_5$	$HC\equiv C—CH_2—$
$>B—CH=C=CH—C_3H_7$..	$C_2H_5—CHO$	$HC\equiv C—CH(—)—C_3H_7$
$>B—CH_2—C\equiv C—C_6H_5$..	$C_2H_5—CHO$	$CH_2=C=C(—)—C_6H_5$
$>B—CH(CH_3)—C\equiv C—C_6H_5$...	$C_2H_5—CHO$	$CH_3—CH=C=C(—)—C_6H_5$

TABLEAU II.

Condensation des couples de boronates

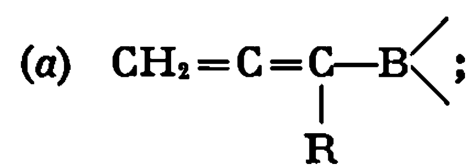


$CH_2=C=C(R)—B<$ *et* $>B—CH_2—C\equiv C—R$.

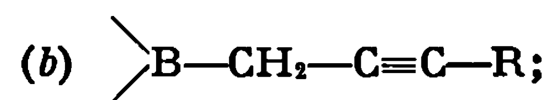
avec l'aldéhyde propionique.

	Boronates de départ (%). (a).	(b).	Structures d'arrivée (%) (*). (c).	(d).
$R=C_3H_7$	0	100	97	3
	40	60	60	40
	75	25	16	84
	90	10	6	94
$R=C_2H_5$	31	69	60	40
	84	16	11	89

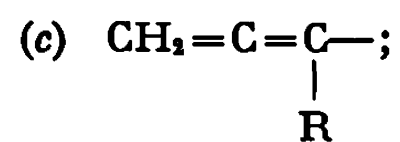
(*) Dosées sur les borates dissymétriques, sur les borates symétriques ou sur les alcools.



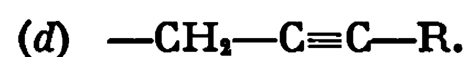
(a) $CH_2=C=C(R)—B<$;



(b) $>B—CH_2—C\equiv C—R$;



(c) $CH_2=C=C(R)—$;



(d) $—CH_2—C\equiv C—R$.

Peut-on généraliser ces conclusions à tous les cas? Nous ne le pensons pas. Nous ne nions pas l'éventualité d'une isomérisation préalable et il doit être sans doute possible de trouver des couples boronate-dérivé carbonylé où l'isomérisation précèdera l'addition; mais ce sera l'exception.

A fortiori, nous ne pouvons pas affirmer que les autres organométalliques propargyliques, les magnésiens par exemple, réagissent de la même façon. Chaque cas doit faire l'objet d'une étude distincte et une théorie unitaire a peu de chances de succès.

Devant la souplesse de notre modèle réactionnel, nous en poursuivons l'étude en abordant, en particulier, la stéréochimie de la condensation des boronates propargyliques avec les aldéhydes, les cétones et les époxydes. Enfin, l'importance du solvant, ainsi que l'encombrement autour du groupe carbonyle nous paraissent être des facteurs à ne pas négliger.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) E. Favre et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1543.

(2) Avec une restriction dans le cas du zincique où l'on observe l'alcool allénique de rétention; toutefois cet alcool n'est qu'à l'état de trace quand la condensation est faite à 0° dans le THF.

(3) E. Favre et M. Gaudemar, Communication orale, Journée de Chimie organique d'Orsay, septembre 1969; supplément au *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10 *b*, 1969, p. 22.

(4) J. Blais, J. Soulie et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 589.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e).

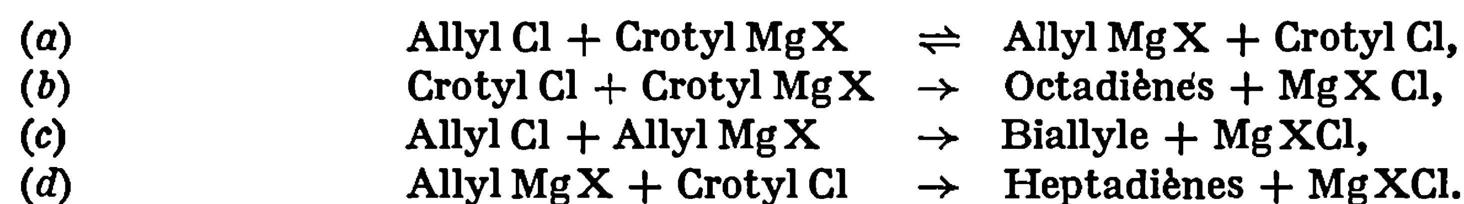
CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'effet du solvant et de la concentration des réactifs dans la réaction entre un halogénure et un organomagnésien allyliques.* Note (*) de MM. **Alain Brisset, Stanislas Czernecki** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Henri Normant.

Étude effectuée en déterminant la composition des mélanges de produits formés dans divers milieux.
Mise en évidence d'une réaction d'échange fonctionnel accompagnant la réaction de double décomposition et discussion sommaire d'un schéma réactionnel.

Cette Note concerne la réaction entre le chlorure d'allyle et l'organomagnésien symétrique de crotyle dans différents solvants. Une réaction de ce type a déjà été étudiée au laboratoire (1) et il nous a semblé intéressant d'étudier les facteurs qui pourraient favoriser l'attaque nucléophile d'un pôle de l'organomagnésien allylique aux dépens de l'autre. La transposition éventuelle de l'halogénure allylique n'étant pas décelable à cause de la symétrie de son squelette carboné, les heptadiènes résultant de la réaction du chlorure d'allyle avec les trois formes possibles du motif « crotyle » de l'organomagnésien sont alors : les heptadiènes-1.5 *cis* (AR'_c) et *trans* (AR'_t) et le méthyl-3 hexadiène-1.5 (AR'').

Les expériences ont été faites au voisinage de la température ordinaire avec des réactifs en quantités équimoléculaires en concentration 0,25 M. L'organomagnésien symétrique a été préparé selon la technique déjà décrite (1), la dissolution étant faite dans le solvant choisi.

Cette étude préliminaire nous a permis de constater qu'une partie importante des produits formés dans certains solvants étaient des octadiènes résultant de la soudure de deux motifs « crotyle ». On peut expliquer leur formation de deux manières : soit par une décomposition radicalaire avec combinaison aléatoire du radical crotylique formé, soit par la réaction d'échange fonctionnel (*a*) suivie de la réaction (*b*) et des réactions (*c*) et (*d*).



(*a*)	Allyl Cl + Crotyl MgX	$\rightleftharpoons$	Allyl MgX + Crotyl Cl,
(*b*)	Crotyl Cl + Crotyl MgX	→	Octadiènes + MgX Cl,
(*c*)	Allyl Cl + Allyl MgX	→	Biallyle + MgXCl,
(*d*)	Allyl MgX + Crotyl Cl	→	Heptadiènes + MgXCl.

C'est très vraisemblablement l'hypothèse de l'intervention d'une réaction d'échange qui est la bonne pour les raisons suivantes : la composition des octadiènes est différente de celle qui résulterait de la combinaison du radical « crotyle » (1), la polarité du solvant modifie la proportion des produits attribuables à l'échange fonctionnel (biallyle et octadiènes) et, finalement, il nous a été possible de mettre en évidence l'organomagnésien résultant de l'échange en le captant avec de l'acétone et en identifiant l'alcool correspondant (méthyl-2 pentène-4 ol-2).

TABLEAU I.

	AR''.	AR'_t.	AR'_c.	Échange (*).
Oxyde d'éthyle	92	3,5	4,5	4
» d'isopropyle	89	3,5	7,5	32
» de butyle	70	9,5	20,5	42
Furanne	89,5	3	7,5	40
Tétrahydrofuranne	52	30	18	35
Diméthyl-2.5 tétrahydrofuranne	89,5	10,5	ε	—
Diméthylsulfure	87	5	8	12
Hexaméthylphosphotriamide	52	2	46	ε

(*) Il est évalué à partir de la somme de biallyle et d'octadiènes formés. Ce mode de calcul donne le taux de l'échange *par défaut* car une partie des heptadiènes peut également se former selon la réaction (*d*), ce qui, par ailleurs, rend l'interprétation des expériences, où l'échange est important, très délicate.

L'essentiel de ces résultats est consigné dans le tableau I.

L'étude systématique dans le tétrahydrofuranne a montré que si la température avait peu d'effet sur la réaction d'échange (tableau II), il n'en était pas de même pour la concentration initiale des réactifs (tableau III).

TABLEAU II.

Solvant : Tétrahydrofuranne. Concentration : 0,25 M.

T...	40°C.	20°C	0°C
Échange (%)	45	46	45

TABLEAU III.

Solvant : tétrahydrofuranne. T : 20°C.

	RMgX = Allyl Mg Cl.				
	0,25 M.	0,5 M.	0,7 M.	1,0 M.	1,25 M.
Échange (%)	46	31	15	7	5

Dans le tableau IV figurent les résultats obtenus dans des conditions peu favorables à la réaction d'échange, c'est-à-dire à concentration élevée. On peut constater que la proportion d'hydrocarbures linéaires et ramifié issus de l'attaque par le pôle α ou γ de l'organométallique est directement lié à la nature du solvant ([1]). A pouvoir solvatant voisin, le taux de AR'' augmente avec l'encombrement stérique qui défavorise le pôle α (THF et diméthyl-2.5 THF). Lorsque l'encombrement stérique est voisin, c'est la différence de nucléophilie qui influe (Et_2O et Et_2S).

A propos de l'oxyde d'éthyle, la forte autoassociation de l'organomagnésien qui apparaît à cette concentration ([2]) semble niveler les différences, et il paraît légitime d'utiliser le résultat obtenu à faible concentration puisqu'il y a très peu d'échange dans ce solvant.

Avec des solvants très ionisants (DME et HMPT), le caractère carbanionique de l'organométallique augmente, et les écarts entre les taux de AR″ et AR′ s'amenuisent. Dans le cas de HMPT, on atteint la limite résultant de la réaction :


carbanion crotylique + chlorure d'allyle

car on obtient des résultats très voisins avec le bromure d'allyle ($AR''=53,5$, $AR'_t=3,5$, $AR'_c=43$).

TABLEAU IV.

	AR″.	AR'_t.	AR'_c.	Échange.
Oxyde d'éthyle	81	8,5	10,5	4
Diéthylsulfure	75	11	14	3
Tétrahydrofuranne	81	9	10	5
Diméthyl-2.5 tétrahydrofuranne	85	7	8	2
Diméthoxyéthane	71	12	17	5,5
Hexaméthylphosphotriamide	52	2	46	0

De plus, ces expériences confirment les données bibliographiques [3] relatives à la plus grande stabilité du carbanion primaire du crotyle sous la forme *cis*; en effet, le taux de AR'_c est toujours supérieur à celui de AR'_t, la différence devenant extrême quand le carbanion est libre (HMPT).

Ces résultats justifient le schéma réactionnel proposé dans un précédent mémoire mais surtout ils permettent d'envisager un intermédiaire commun pour la réaction de double décomposition et la réaction d'échange.

En effet, il semble raisonnable de penser que le processus réactionnel débute par une association entre RX et R′MgX qui peut évoluer de deux façons :

— évolution autarcique donnant R′X et RMgX, sans préciser le mode de rupture des liaisons et en excluant le mécanisme à six centres qui pourrait conduire à R-R′ [4];

— intervention d'une seconde molécule d'organométallique réagissant par processus nucléophile sur l'association RX, R′MgX, pour donner les heptadiènes dans des proportions dépendant alors de la structure électronique et stérique de l'organométallique solvaté.

Des mesures cinétiques tendant à préciser ce mécanisme sont effectuées actuellement au laboratoire.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) S. Czernecki, C. Georgoulis, B. Gross et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3713.

(2) F. W. Walker et E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3845.

(3) S. Bank, A. Schriesheim et C. A. Rowe Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3244.

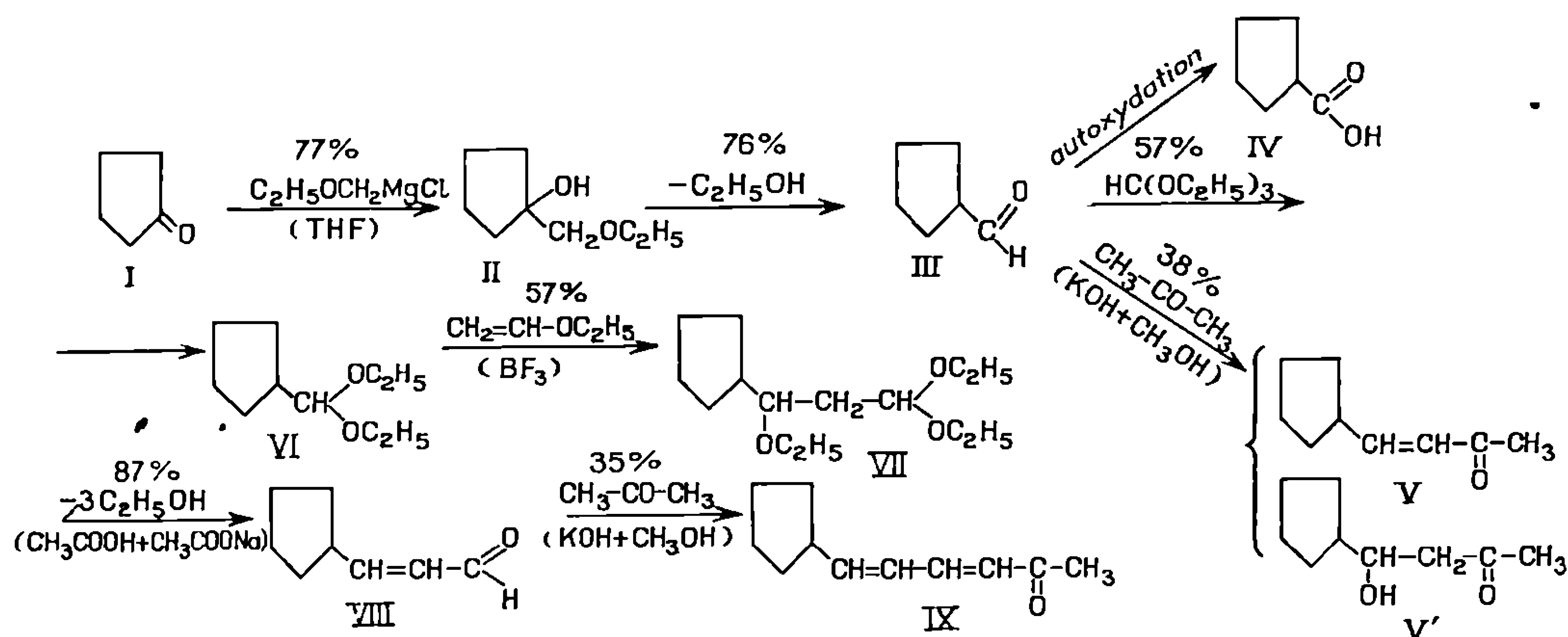
(4) F. G. Bordwell, *Acc. of chem. Res.*, 1970, p. 281.

(*Laboratoire de Chimie organique*,
C. N. R. S., E. R. 84,
1, *rue Victor-Cousin*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du cyclopentylméthanal, application à diverses synthèses.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Henri Normant.

Le cyclopentylméthanal a été préparé à partir de la cyclopentanone, par une suite de réactions, maintenant classiques, utilisant le magnésien de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle; on décrit divers dérivés de cet aldéhyde.

Les réactions mises en œuvre, dont le principe et le mode opératoire ([1]) ont déjà été exposés à propos d'autres cyclanones comme la cycloheptanone ([2a]), la cyclooctanone ([2a]), la cyclododécanone ([2b]) et diverses méthylcyclohexanones [([1b]), ([3a,b,c])], se résument comme suit :



La cyclopentanone (I) présentait les constantes : $\acute{E}_{760}$ 129-129°,5; $n_D^{23,5}$ 1,4356. Infrarouge : bande $\nu_{C=O}$ à 1740 cm^{-1}.

La condensation magnésienne est conduite vers — 10°C, avec un excès de 100 % de magnésien $C_2H_5OCH_2MgCl$. Elle donne, avec un rendement de 77 %, un alcool tertiaire (II) : $\acute{E}_{11}$ 72°C; n_D^{21} 1,4460; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,955. C'est un liquide d'odeur douce, dont l'analyse élémentaire est satisfaisante, comme l'ont été celles des autres composés que concerne ce travail. Comme eux, et sauf (IX), il est incolore.

Infrarouge : spectre exempt de toute trace cétonique; bandes $\nu_{OH\ libre}$ à 3 580 cm^{-1}, $\nu_{OH\ lié}$ à 3 440 cm^{-1}, épaulement, $\delta_{CH_2\ [CH_2-O-]}$ à 1405-1410 cm^{-1}, ν_{C-O-C} intense à 1110 cm^{-1}. Contrairement à des produits similaires, on n'observe ici aucun début d'élimination d'alcool. Le composé est stable à température ambiante.

Chauffé pendant 10 à 20 mn sous azote au reflux de l'acide formique ([1b]), qui sert de solvant et est utilisé en gros excès, le monoéther de glycol (II) fournit l'aldéhyde (III), avec un rendement de 47%. Ce rendement peut être considérablement amélioré en palliant à la solubilité relative dans l'eau ([4a]) et à la volatilité de cet aldéhyde, en particulier au cours de son extraction à l'éther et de sa distillation; en outre, le chauffage initial de 15 mn avec l'acide formique soit être effectué de préférence au bain-marie sans dépasser 80°C. Le cyclopentylméthanal est alors obtenu avec un rendement maximal qui est de 76 %.

En comparaison, la réaction de Darzens, appliquée à la cyclopentanone et passant par l'intermédiaire de l'ester glycidique correspondant, ne conduit à cet aldéhyde qu'avec un rendement très faible : 3,4 % ([5]).

Cet aldéhyde, dont l'odeur vive rappelle celle de l'aldéhyde valérianique, a les constantes suivantes : $É_{12}$ 36°C; n_D^{21} 1,4426; d_4^{20} 0,937, conformes à la littérature [([4a]), ([6d]), ([7])]. Infrarouge : bandes $\nu_{C-H\ \text{aldéhydique}}$ à 2 710 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ \text{non conjugué}}$ à 1722-1725 cm^{-1}; la bande ν_{C-O-C} à 1110 cm^{-1} du monoéther de glycol a disparu et a fait place à une bande d'égale intensité, située à 1095 cm^{-1}.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune clair) : F 159,5-160°C (éthanol), en accord avec la littérature ([6]). Ultraviolet : (chloroforme, solution N/15 000), λ_{max} 371 mμ, ε = 19 000. On observe, avec la dilution, une variation notable de la position du maximum d'absorption (située entre 379 mμ, ε = 14 200 et 364 mμ, ε = 25 000.

L'aldéhyde cyclopentanecarbonique se conserve mal, même à — 35°C : une autoxydation se produit, qui se traduit par une acidification importante et rapide; elle s'accompagne d'une nette élévation de l'indice de réfraction. A température ambiante, la transformation en acide (IV) est à peu près complète en 5 jours, comme le confirment l'analyse élémentaire du composé, et l'aspect caractéristique de son spectre infrarouge; la bande $\nu_{C=O}$ est alors déplacée à 1715 cm^{-1}; par ailleurs, l'indice de réfraction est devenu : n_D^{17} 1,4592. Cette valeur est un peu plus élevée que celles rencontrées dans la littérature [([4b]), ([7a])].

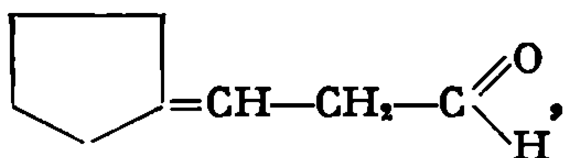
Le cyclopentylméthanal doit donc être fraîchement préparé lorsqu'il est traité, selon la méthode habituelle ([1b]), par l'orthoformiate d'éthyle. Il conduit ainsi à l'acétal diéthylique (VI) avec un rendement de 57 %. Ce produit, comme ceux synthétisés dans la suite de ce travail, ne semble pas avoir été encore décrit dans la littérature. C'est un liquide : $É_{17}$ 79-80°5; n_D^{23} 1,4305; d_{23}^{23} 0,895, d'odeur âcre et irritante, contrairement à celles, douces et fruitées, rencontrées jusqu'ici pour ce genre de composés. Infrarouge : disparition complète de la bande $\nu_{C=O}$; apparition de bandes à 1122 cm^{-1} (ν_{C-O-C}) et à 1055 cm^{-1}.

Cet acétal est stable à température ambiante; condensé avec l'oxyde de vinyle et d'éthyle selon un mode opératoire déjà décrit ([1b]) il donne, avec un rendement égal à celui de l'acétalisation, 57 %, un triéthoxyalcane (VII), liquide d'odeur fruitée agréable, dont les constantes sont : $É_{1,5}$ 108-111°C; $n_D^{22,5}$ 1,4550; d_{22}^{22} 0,956. Infrarouge : dans la région des fréquences correspondant aux vibrations ν_{C-O-C}, on observe trois bandes caractéristiques, situées à 1060, 1080 et 1110 cm^{-1}. Le produit est stable à 20°C.

L'hydrolyse acide de cet alcane triéthoxylé, dans des conditions déjà décrites ([1b]), permet d'obtenir avec un rendement élevé (87 %) l'aldéhyde éthylénique (VIII), le cyclopentyl-3 propène-2 al : $É_{23}$ 95°; n_D^{22} 1,4863; d_{26}^{26} 0,935.

Ce composé, dont l'odeur vive et fruitée est particulièrement agréable, se conserve relativement bien à température ambiante. Infrarouge : bandes $\nu_{C-H\ \text{aldéhydique}}$ à 2 720 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1685 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ \text{conjugué}}$ à 1630 cm^{-1}, $\nu_{HC=CH\ trans}$ à 973 cm^{-1}.

On observe dans les fractions de têtes de distillation une bande faible $\nu_{C=O\ \text{non conjugué}}$ à 1720 cm^{-1}, correspondant vraisemblablement à la présence d'un peu d'aldéhyde



isomère obtenu étant donné que l'élimination de proton ne se fait sans doute pas ici uniquement sur le carbone du méthylène extracyclique mais aussi sur le carbone situé dans le cycle. Mais cet isomère, le cyclopentyl-3 propène-3 al, ne se forme qu'en très petite quantité dans la présente réaction car son existence n'est pas décelée dans le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Ultraviolet : (éthanol, solution N/10 000), λ_{max} 228-229 mμ, ε = 16 300.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (orange clair, puis rouge après recristallisation) : F 184°C (éthanol). Ultraviolet : (chloroforme, solution N/25 000), λ_{max} 382 mμ, ε = 25 000. La variation de la position du maximum d'absorption est plus faible que dans la dinitro-2.4 phénylhydrazone précédente (elle se situe ici entre 387 mμ, ε = 20 000, et 380 mμ, ε = 26 500).

On a condensé avec l'acétone, dans des conditions déjà indiquées ([1b]), d'une part l'aldéhyde saturé (III), d'autre part l'aldéhyde éthylénique (VIII). Dans le cas de l'aldéhyde (III) on obtient, comme précédemment pour l'aldéhyde cyclododécanecarbonique ([2b]), un mélange constitué en parties sensiblement égales de cétone α-éthylénique (V) et de β-cétol (V'). Le rendement approximatif est de 38 %. Mais, contrairement

à ([2b]), la tentative de déshydratation de ce mélange par l'acide *p*-toluènesulfonique afin d'obtenir uniquement la cétone (V) ne donne pas ici un résultat satisfaisant.

La condensation avec l'acétone de l'aldéhyde éthylénique (VIII) donne, elle, la diénone conjuguée (IX) exempte de cétol, avec un rendement de 35 %. Ceci est conforme à ce que nous avons déjà obtenu dans des expériences analogues tentées avec d'autres aldéhydes éthyléniques conjugués, par exemple ceux dérivés de la cyclododécanone ([2b]) ou de la camphénylone ([8]). [De plus, le rendement en diénone de condensation est pour ([2b]), presqu'identique à celui-ci].

La cyclopentyl-1 hexadiène-1.3 one-5 (IX) : $É_{1,5}$ 94-97°C; n_D^{28} 1,5109, est un liquide jaune clair, qui a une odeur prononcée d'abricot (cette odeur est comparable à celle d'un autre composé possédant lui aussi onze atomes de carbone, la lactone « pêche-et-abricot », qui est la γ-lactone dérivée de l'acide undécylénique lorsqu'il est traité par l'acide sulfurique). Infrarouge : bandes $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1665-1667 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ \text{conjugué}}$ à 1620 et à 1590 cm^{-1}, $\delta_{s.CH_3}$ à 1372 cm^{-1}, $\gamma_{HC=CH\ trans}$ à 990 et à 965 cm^{-1}.

Ultraviolet (chloroforme, solution N/30 000), λ_{max} (inflexions) : 278-279 mμ, ε = 33 000 et 288-289 mμ, ε = 28 900.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) (*a*) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459; (*b*) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2212; (*c*) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2466.

([2]) M. de Botton, *Comptes rendus* : (*a*) 266, série C, 1968, p. 1110; (*b*) 267, série C, 1968, p. 339.

([3]) (*a*) H. Normant et M. de Botton, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996; (*b*) M. de Botton, *Ibid.*, p. 2186; (*c*) M. de Botton, *Ibid.*, p. 2866.

([4]) V. Grignard, H. Dupont et R. Locquin, *Traité de Chimie Organique*, Masson et Cie, Paris : (*a*) 7, 1950, p. 322-323; (*b*) 9, 1939, p. 489.

([5]) E. D. Venus-Danilova, *Zhur. Obsh. Khim.*, 6, 1936, p. 1757; *Chem. Abstr.*, 31, 1937, p. 4280[9].

([6]) (*a*) M. F. Clarke et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 315; (*b*) A. A. Morton et H. P. Penner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 13, 1951, p. 3300; (*c*) R. Roth et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1276; (*d*) S. M. Naqvi, J. P. Horwitz et R. Filler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6283; (*e*) J. Jadot et M. Neuray, *Bull. Soc. Roy. Liège*, 30 (1-2), 1961, p. 34; *Chem. Abstr.*, 59, 1961, p. 3754 *c*.

([7]) (*a*) A. G. Brook et G. F. Wright, *Can. J. Chem.*, 29, 1951, p. 308; *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 7533 *e*; (*b*) Ya. M. Slobodin et M. V. Blinova, *Zhur. Obsh. Khim.*, 24, 1954, p. 621 (trad. en anglais, *ibid.*, p. 633); *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 5317 *i* et 11573 *a*.

([8]) M. de Botton, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4785.

(*Équipe de Recherches, associée au C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application des règles de Zürcher en série méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanique* trans. Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude des spectres RMN de dérivés méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonaniques *trans* nous a permis d'étendre le principe des règles d'additivité de Zürcher à ce système. Nous avons mis en évidence une valeur anormale de l'incrément dû au F-3 β dans le cas de la fluoro-3 β méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanone-4 *trans*; ceci a été interprété par un effet électronique du carbonyle sur le fluor. Enfin, nous avons donné certains incréments non mentionnés dans la littérature.

Une étude conformationnelle du système méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanique *trans* nous a conduits à effectuer la synthèse d'un certain nombre de dérivés de cette série. Les structures de ces composés ont été déterminées par des méthodes spectroscopiques et chimiques ([1]).

Il nous a paru intéressant de voir si l'on trouvait des valeurs d'incréments relatifs à l'effet des substituants sur le déplacement chimique des protons du méthyle en RMN identiques à celles déterminées par Zürcher ([2]), et si les règles d'additivité de Zürcher appliquées principalement en série stéroïde pouvaient être étendues à la série méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanique *trans*.

Dans le tableau suivant sont rapportés les déplacements chimiques des protons du méthyle exprimés en hertz qui sont exacts à ± 0,5 Hz près, ainsi que les incréments déterminés pour différents substituants par rapport au méthyl-1 bicyclo-(3.4.0) nonane *trans* ($\delta_{CH_3} = 41,5$ Hz) et les valeurs correspondantes en série stéroïde [([3]), ([4]), ([5])] et décalinique *trans* ([6]). Pour les calculs de ces incréments, on a fait l'hypothèse que la contribution d'un groupe CO ou OH est rigoureusement constante. Les spectres de RMN ont été effectués dans le deutériochloroforme à 60 MHz en prenant comme référence interne, le tétraméthylsilane. Les concentrations utilisées sont de l'ordre de 0,15 mole/l.

L'examen de ces résultats montre un bon accord entre les différentes séries quelles que soient la position et l'orientation des substituants sur le squelette méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanique *trans*. En première approximation, il ne semble pas que la déformation du cycle en C_6 provoquée par la jonction *trans* du cyclopentane entraîne une variation significative de la valeur des incréments. Soit, cet aplatissement est trop faible pour avoir une influence notable sur l'orientation de la liaison C—X par rapport à la liaison C—CH_3 ([7]); soit, l'erreur sur les valeurs des incréments est trop importante.

L'écart obtenu (+ 5,5 Hz) entre les valeurs de l'incrément dû au F-3 β pour le fluoro-3 β méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanol-4 α *trans* et la fluoro-3 β méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanone-4 *trans* est trop important pour être

TABLEAU.

Composés.	δ_{CH_3}.	$\Delta\delta_{CH_3}$. Substituant.	Ce travail.	Litt. (*).
Δ-3.4	42	–	+0,5	0
Céto-3	41	–	—0,5	—1,5
Céto-4	57	–	+15,5	+14,5
OH-3 β	54	–	+12,5	+14,5
OH-3 α	42,5	–	+1	+1,5
OH-4 α	41	–	—0,5	0
OH-4 β	44,5	–	+3	+2
Br-4 α OH-3 β	53,5	Br-4 α	—0,5	0
Br-4 α céto-3	40,5	Br-4 α	—0,5	0
Br-3 β OH-4 α	59	Br-3 β	+18	+19
Br-3 β céto-4	75	Br-3 β	+18	+19
Br-3 α OH-4 β	48,5	Br-3 α	+4	+4,5
Br-3 α céto-4	62	Br-3 α	+5	+4,5
Br-4 β céto-3	42	Br-4 β	+1	—3
Cl-3 β OH-4 α	59	Cl-3 β	+18	+19
Cl-3 β céto-4	76	Cl-3 β	+19	+19
Cl-3 α céto-4	63,5	Cl-3 α	+6,5	+5,5
Cl-4 α OH-3 β	53,5	Cl-4 α	—0,5	0
Cl-4 α céto-3	41,5	Cl-4 α	+0,5	0
Cl-4 β céto-3	42,5	Cl-4 β	+1,5	–
F-3 β OH-4 α	48	F-3 β	+7	–
F-3 β céto-4	58,5	F-3 β	+1,5	–
F-3 α céto-4	63,5	F-3 α	+6,5	–
Δ-3.4 céto-8	52,5	céto	+10,5	+11
céto-8	53	céto	+11	+11
CN-9 β céto-8	60,5	CN-9 β	+7,5	–

(*) Moyenne des valeurs proposées par Zürcher, Fetizon, Levisalles et M. Lasperas.

dû aux erreurs de mesure. Il ne correspond pas à une déformation du squelette différente dans les deux composés : leurs données spectroscopiques permettent de leur attribuer une conformation chaise ([1]) et une variation de structure importante est improbable, les interactions CH_3—F étant voisines dans les deux composés. Seule une diminution d'anisotropie magnétique du fluor ou de la valeur du dipôle $C^{+\delta}$—$F^{-\delta}$ dans le cas de la fluorocétone permet d'expliquer cette variation ([7]); cette diminution pourrait être due à un appauvrissement en électron du fluor axial par le groupement C=O. Il nous faut rapprocher ce phénomène du comportement anormal de fluorocétones axiales analogues en dispersion rotatoire ([8]) et au cours de leur réduction par les hydrures mixtes ([9]).

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) J. C. JALLAGEAS et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([2]) R. F. ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta.*, 1963, p. 2054.
([3]) N. S. BHACCA et D. H. WILLIAMS, *Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry*, 1964, p. 19-24.

([4]) M. Fetizon et J. C. Gramain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3444.
([5]) J. C. Jacquesy, R. Jacquesy, J. Levisalles, J. P. Pete et H. Rudler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2224.
([6]) M. Lasperas, *Thèse Spécialité*, Montpellier, 1967.
([7]) Réf. ([3]), p. 24.
([8]) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 653.
([9]) J. C. Jallageas, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4321.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
associé au C. N. R. S.,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

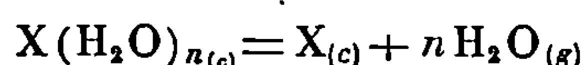


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Estimation des enthalpies normales de formation des composés hydratés.* Note (*) de M. **Le Van My**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une relation simple est proposée pour l'estimation rapide des chaleurs de formation des hydrates à partir du composé anhydre correspondant. Les valeurs estimées (à ± 15 kcal. mole⁻¹ près) présentent une bonne concordance avec les différentes données expérimentales.

Lorsqu'on passe en revue les différentes chaleurs de déshydratation, on peut remarquer que l'enlèvement d'une molécule d'eau, dans la majorité des cas, nécessite des énergies variant entre 10 et 15 kcal [1]. Par exemple, celles-ci sont de l'ordre de 13 kcal pour de nombreux carboxylates dihydratés, oxyacides faibles [[2], [3]] ou hydroxydes des métaux de transition et de post-transition (*figure*) Les températures de déshydratation étant relativement peu élevées, cette valeur peut être considérée comme constante à 2 ou 3 kcal près, et utilisée pour évaluer les chaleurs de formation d'un hydrate à partir du composé anhydre correspondant. Ainsi, pour un hydrate à n molécules d'eau, la déshydratation conduit à une enthalpie de l'ordre de $13n$ kcal, à 25°C



$$X(H_2O)_{n(c)} = X_{(c)} + n\,H_2O_{(g)}$$

(X, composé anhydre; c, état cristallisé ou solide; g, état gazeux).

L'enthalpie normale de formation du sel hydraté s'obtient alors :

$$\Delta H^0_{f[X(H_2O)_n,c]} = \Delta H^0_{f(X,c)} + n\,\Delta H^0_{f(H_2O,g)} - 13n,$$

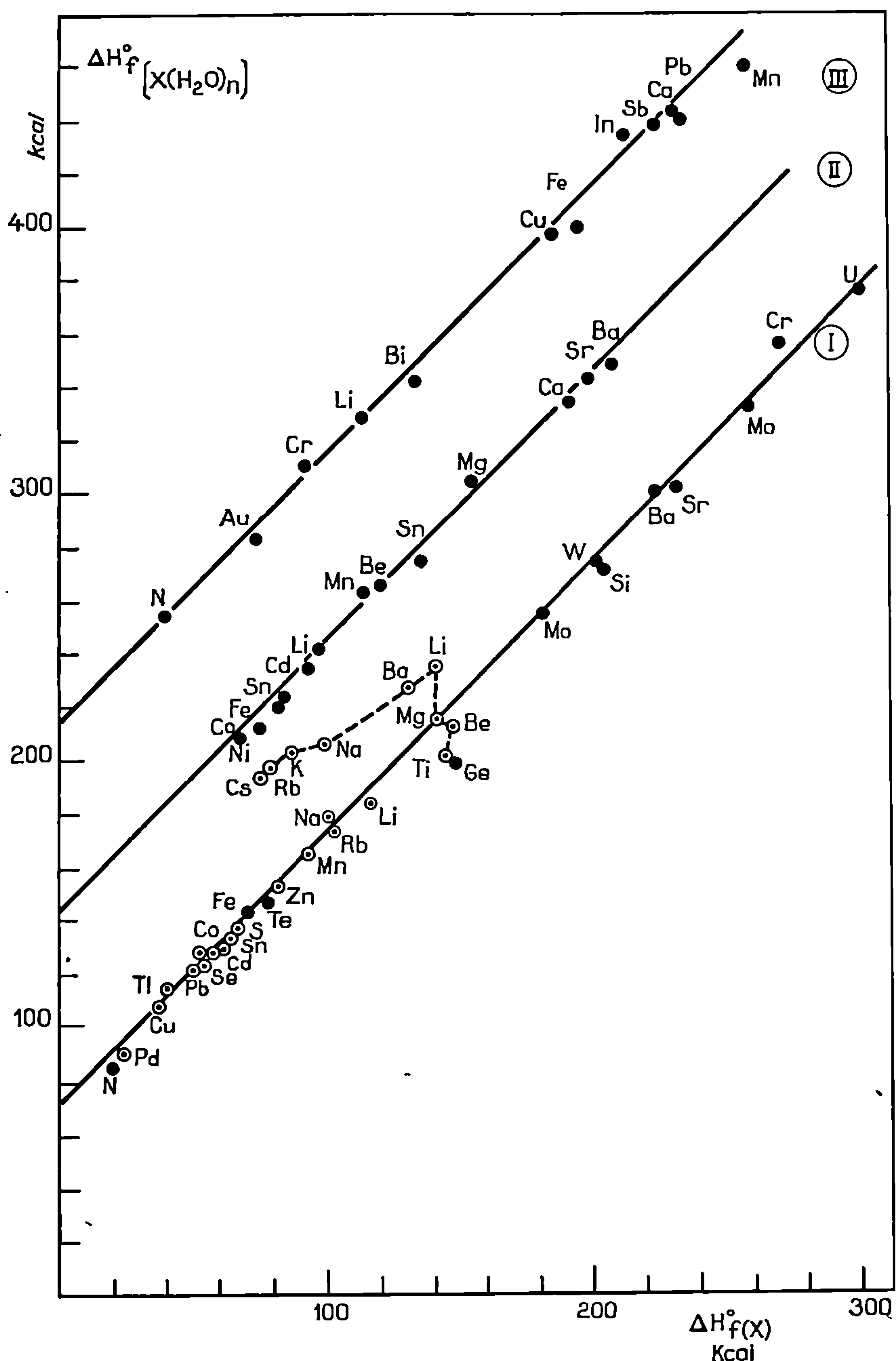
soit, l'enthalpie normale de l'eau à l'état gazeux étant égale à − 57,8 kcal.mole⁻¹ :

$$\Delta H^0_{f[X(H_2O)_n,c]} = \Delta H^0_{f(X,c)} - (57,8 + 13)\,n$$

ou

(1) $$\Delta H^0_{f[X(H_2O)_n,c]} \simeq \Delta H^0_{f(X,c)} - 71\,n.$$

En utilisant les donnes expérimentales [[4], [5] [6]], et en portant les chaleurs de formations $\Delta H^0_{f(X,nH_2O)}$ en fonction de $\Delta H^0_{f(X)}$, on obtient effectivement des droites parallèles dont les ordonnées à l'origine sont approximativement égales à $-71\,n$ (*figure*).



I. Hydroxydes, acides et monohydrates;
II. Chlorures dihydratés;
III. Hydroxydes, acides et trihydrates.
• liaisons M—OH_2; ⊙ liaisons M—OH.

Une vérification de la relation (1) avec toutes les chaleurs disponibles a été entreprise. Sur 291 composés considérés, 36 valeurs ainsi estimées présentent avec les données expérimentales un écart de 10 à 15 kcal, 68 un écart de 5 à 10 kcal, 125 un écart de 1 à 5 kcal et 62 un écart inférieur

à 1 kcal. Dans la majorité des cas, ces écarts oscillent entre 0,1 à $3n$. Les écarts relatifs sont moins importants, puisque les chaleurs de formation des sels hydratés sont généralement élevées. Sur le même nombre de composés, 13 valeurs calculées présentent sur les données expérimentales un écart de 3 à 7 %, 75 un écart de 1 à 3 %, et 203 un écart de 0 à 1 %.

La relation (1) permet donc une estimation rapide des chaleurs de formation des composés hydratés, avec des incertitudes de l'ordre de $\pm$ 15 kcal.mole^{-1}. Sans entrer dans les détails sur la précision des données expérimentales, notamment pour les hydrates déliquescents, une telle relation aiderait parfois à vérifier certaines valeurs fournies par les tables de compilation. Ainsi, certaines données pourraient être considérées comme suspectes, comparées aux chaleurs de formation du sel anhydre correspondant. Citons, à titre d'indication, celles du $K_2CO_3.0,5H_2O$ ([6]), du 2 $KCl.HgCl_2.H_2O$, du $K_2S_5O_6.0,5H_2O$ ([5]) ou du $MgSO_4.2H_2O$ ([6]).

(*) Séance du 30 novembre 1970.

([1]) M. Le Van et G. Perinet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 545; 1965, p. 1379; 1966, p. 361, 365 et 3109; 1969, p. 2681 et 3421; *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 201 et 1152; 268, série C, 1969, p. 406.

([2]) W. Swietslawski, *Thermochimie*, F. Alcan, Paris, 1933.

([3]) F. Stohman, C. Kleber et H. Langbein, *J. prakt. Chem.*, 40, 1889, p. 202.

([4]) *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Circular 500, Bur. Stand. Washington D. C., 1952.

([5]) *Handbook of Chemistry and Physics*, 42e édition, Chemical Rubber Publishing Co, 1960.

([6]) *Handbook of Chemistry and Physics*, 47e édition, Chemical Rubber Publishing Co, 1966.

(Laboratoire de Chimie physique du Centre Universitaire Marseille-Luminy, 13-Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dégradation du triquinoyle en solution acide.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Carpentier** et **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

En milieu sulfurique concentré, le triquinoyle se dégrade en acide croconique et en une aci-réductone déjà obtenue en milieu alcalin; les deux réactions sont parallèles.

L'étude du comportement spectrophotométrique et polarographique des solutions alcalines de triquinoyle a mis en évidence deux réactions [1] :

— une réaction principale pouvant donner jusqu'à 85-90 % d'aci-réductone : l'acide dihydroxy-2,4 céto-3 glutarique E [2] :



HOCO—CHOH—C(OH)=C(OH)—COOH;

— une réaction secondaire de dismutation.

En milieu acide, il semble que, de ces deux réactions, seule la première intervienne concurremment à une réaction génératrice d'acide croconique.

1. Évolution spectrophotométrique des solutions de triquinoyle A, en milieu acide de normalité supérieure a 0,1 n. — On observe l'apparition de deux bandes d'absorption l'une à 246 nm et l'autre à $300 < \lambda < 305$ nm, selon $|H^+|$. Suivant l'acidité, la vitesse de formation du composé absorbant à 305 nm, C, est de 2 à 12 fois plus grande que celle du produit absorbant à 246 nm, E. A l'état final, les deux composés obtenus ne sont pas en équilibre; il est établi d'autre part qu'aucun des deux termes ne correspond à une étape intermédiaire dans la synthèse du produit concurrent.

2. Caractérisaton du composé C. — Pour une acidité fixée, la loi de Beer-Lambert est respectée à 305 nm, ce qui exclut tout phénomène d'association moléculaire. D'autre part, à concentration constante en A mais à acidité variable, on note que la quantité de C croît avec $|H^+|$, cette augmentation se faisant au détriment du composé E pour une acidité supérieure à 16 n. Dans ces conditions, on a cherché à obtenir la quantité maximale de C en dissolvant directement le triquinoyle dans H_2SO_4 36 n.

Étude à partir du milieu H_2SO_4 36 n. — La dissolution est accompagnée d'un dégagement gazeux. Le spectre ultraviolet montre un épaulement à 322 nm et deux bandes à 258 et 302 nm. Le comportement 302-322 nm correspond à celui de l'acide croconique en milieu 36 n.

Après dilution au dixième (3,6 n), pour des concentrations en A inférieures à 5.10^{-2} M, on obtient un spectre présentant deux bandes à 246 et 302 nm, évoluant lentement à l'abri de la lumière et à 22°C :

— dans un premier temps, la bande à 246 nm subit seule un effet hypsochrome limité à 230 nm et diminue plus rapidement que la seconde;

— dans un deuxième temps, on observe une diminution très lente et synchrone des deux bandes à 230 et 302 nm.

Au cours de cette évolution, le composé E s'est dégradé en laissant apparaître un pic à 230 nm qu'il masquait initialement. Cette dernière bande, associée au pic à 302 nm, est caractéristique de l'acide croconique en milieu 3,6 N.

De même, l'étude spectrophotométrique et polarographique de solutions moins acides met en évidence les formes protonées et ionisées de l'acide croconique et non celles de ses dérivés de réduction ([3]). On peut donc conclure que C est l'acide croconique dont le rendement atteint 70-80 %, au bout de 2 h à 35°C, pour une solution 10^{-3} M en A. Avec une solution 4.10^{-2} M en A, on dose 0,75 mole de CO_2 par mole de A initial.

Étude cinétique de la formation de C. — La cinétique d'apparition de C est du premier ordre par rapport à A. En dissolvant le triquinoyle dans H_2SO_4 0,1 N, puis en diluant dans des milieux d'acidité variable, on démontre que :

$$\frac{d[C]}{dt} = \bar{k}[A] = k[A].[H^+].$$

H_2SO_4 (N)	16,2	20,7	24,3	28,8	32,4
$10^3.\bar{k}$ (mn^{-1})	3,45	4,40	5,30	6,15	6,85
$10^4.k$ ($mn^{-1}.mole^{-1}.l$)	2,1	2,1	2,2	2,1	2,2

3. Caractérisation du composé E. — Dans H_2SO_4 36 N, l'absorption maximale à 258 nm est obtenue en 10 h à 25°C. Après dilution de cette solution en tampon phosphate pH 8,0, on obtient la bande à 270 nm caractéristique de l'aci-réductone E.

Le passage d'une bande à l'autre est réversible tant par acidification que par alcalinisation. Le pic à 258 nm correspondrait à une forme protonée très résonante de E (ion acylium).

L'étude polarographique (vague anodique en milieu neutre) confirme l'identité des aci-réductones obtenues par dégradation en milieu soit alcalin, soit acide.

Étude cinétique de la formation de E. — La cinétique d'apparition de E est du premier ordre par rapport à A. Les résultats obtenus dans des milieux d'acidité variables, à 25°C, montrent que la vitesse est de la forme :

$$\frac{d[E]}{dt} = \bar{k}'[A] = k'[A].[H^+]^3.$$

H_2SO_4 (N)	7,2	10,0	12,1	13,8	15,3	16,2
$10^3.\bar{k}'$ (mn^{-1})	0,32	0,83	1,33	1,72	2,62	2,95
$10^7.k'$ ($mn^{-1}.mole^{-3}.l^3$)	8,6	8,3	7,5	9,0	7,3	7,2

4. Essai d'interprétation de la réaction A → C. — Il est admis [(4), (5)] que le triquinoyle (A) cristallise sous forme octahydratée; le spectre infrarouge (6) met en évidence l'hydratation de six fonctions cétone. En solution aqueuse, il semble que A, comme l'acide leuconique (7), possède un carbonyle non hydraté. En effet, on détermine par extrapolation à $t = 0$, pour des solutions de A dans HCl N/10, $\varepsilon_0 \simeq 25$ à 310 nm. En amenant le pH au voisinage de 4, on ne constate aucune modification de cette bande, ce qui ne manquerait pas de se produire s'il s'agissait de croconate.

Dans ces conditions, le mécanisme de la transformation A → C serait le suivant :

Une réaction semblable a été envisagée pour les hydrocarbures aliphatiques possédant trois ou quatre fonctions cétones vicinales (8).

5. Bilan réactionnel et discussion. — Pour une concentration initiale 10^{-3} M en A, on obtient les rendements suivants, à 25°C, à l'abri de la lumière :

H_2SO_4 (N)........	18,0	20,7	24,3	28,8	32,4	36
% C.............	15	17	22	30	43	52
% E.............	83	83	78	69	56	47

Au cours de l'évolution de la réaction, on constate que E continue à se former après que la concentration maximale de C ait été atteinte, ce qui implique l'existence d'un composé intermédiaire D générateur de E, ne pouvant donner C et n'absorbant pas notablement dans l'ultraviolet. En définitive, les réactions de formation de C et de E seraient jumelles :

$$A + H^+ \rightleftharpoons HA^+ \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$B + H^+ \rightleftharpoons HB^+ \xrightarrow{k_3} D + H^+ \rightleftharpoons HD^+ \xrightarrow{k_4} E$$

L'expression de la loi de vitesse ($d[C]/dt = k[A].[H^+]$) est conforme au schéma ci-dessus, si l'on admet que l'étape lente est constituée par la transposition ($k_1 < k_2$, la constante expérimentale k étant identifiée à k_1). Les bilans réactionnels donnent $k_2 > k_3 |H^+|$, ce qui implique $k_2 \gg k_3$ étant donnée la valeur élevée de $|H^+|$.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) D. FLEURY et M. B. FLEURY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5221.

(2) Les lettres C et E désignent les deux produits ultimes du schéma réactionnel (*voir* § 5).

(3) M. B. FLEURY, P. SOUCHAY et M. GOUSERH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2562.

(4) B. HOMULKA, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 1310.

(5) A. FATIADI, H. ISBELL et W. SAGER, *J. R. Nat. Bur. Stds*, 67 A, n° 2, 1963.

(6) W. PERSON et D. WILLIAMS, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1019.

(7) J. F. VERCHERE, M. B. FLEURY et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1221.

(8) L. HORNER et F. MAURER, *L. Ann. Chem.*, 736, 1970, p. 145-165.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stabilité de composés aromatiques du magnésium dans les solvants protoniques aminés.* Note (*) de MM. Christian Pillot, Jean-Pierre Pascault et Jean Golé, présentée par M. Georges Champetier.

Le naphtalène-magnésium a été préparé dans la méthylamine et l'éthylamine par action directe de l'hydrocarbure sur un miroir de magnésium. Les solutions vertes obtenues sont identifiées par spectrophotométrie. La réaction de protonation du naphtalène-magnésium est d'ordre 1 dans la méthylamine, sa constante de vitesse est de $2{,}85.10^{-2}$ h^{-1} à — 60°C. L'énergie d'activation a été calculée à partir de quatre mesures expérimentales : elle est de 7,2 kcal/mole. D'autres composés d'addition du magnésium sont ensuite préparés à partir du naphtalène-magnésium.

L'ion-radical naphtalène, associé au magnésium, a été préparé par Ivanoff et Markov dans l'ammoniac liquide [1]. Sa stabilité dans ce solvant et dans l'éthylènediamine a été étudiée dans notre laboratoire [2].

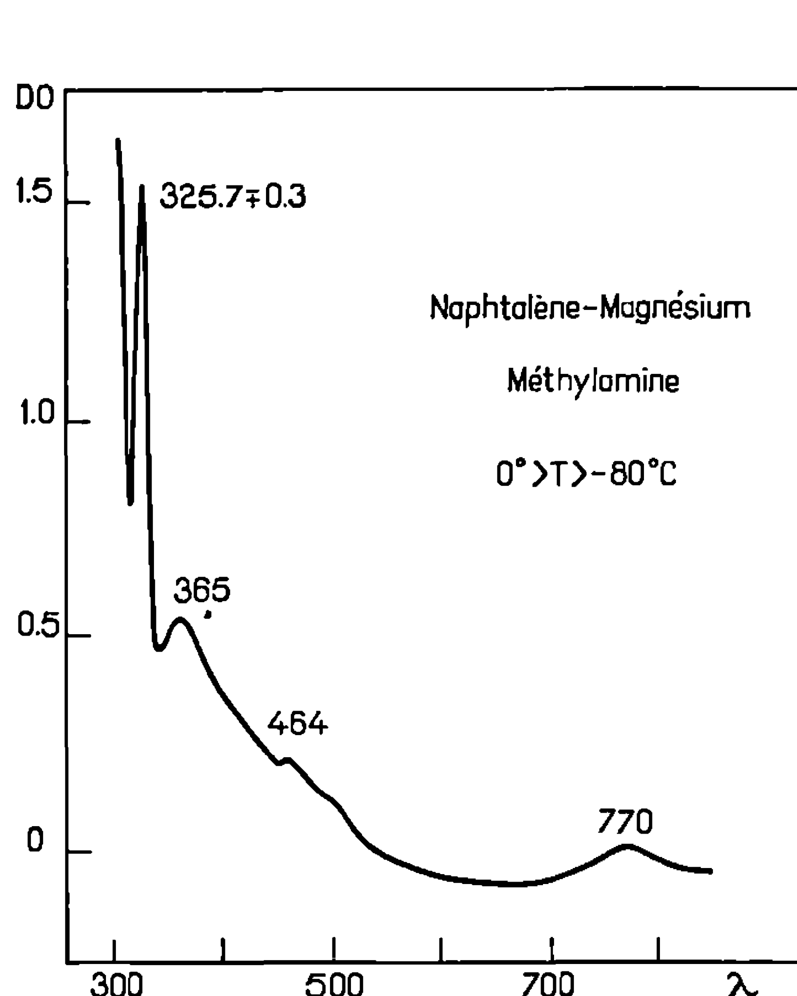


Fig. 1.

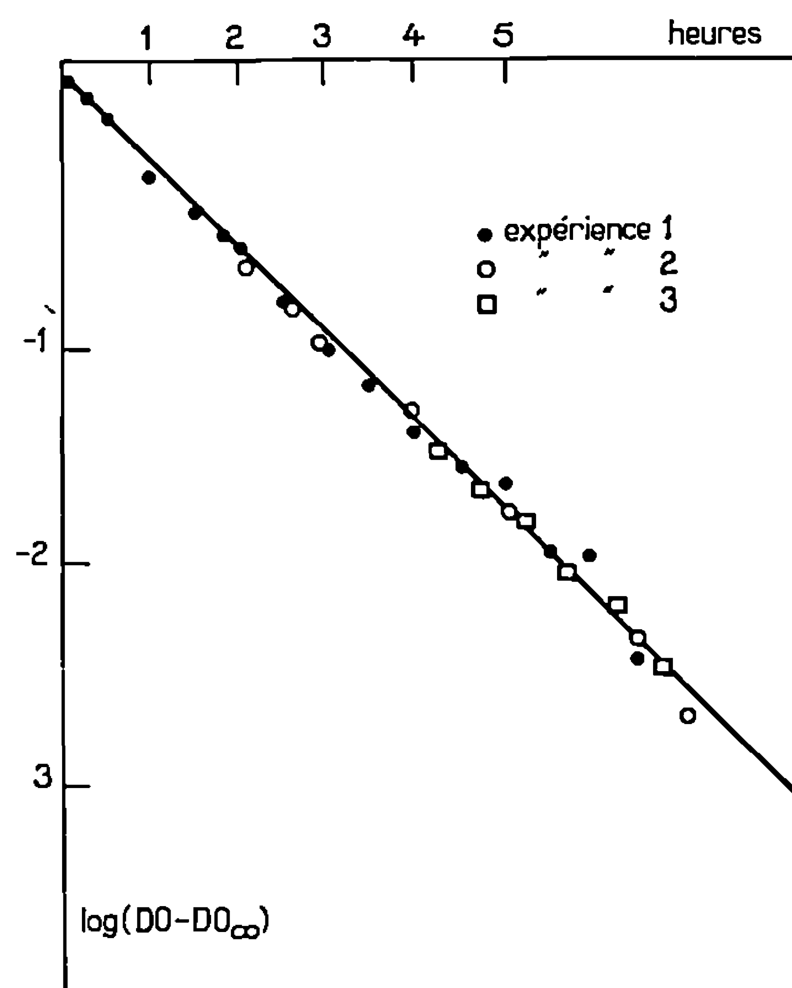


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre du naphtalène-magnésium dans la méthylamine entre 0 et — 80°C.

Fig. 2. — Vieillissement des solutions de naphtalène-magnésium dans la méthylamine à — 20°C.

Cette stabilité est remarquable si on la compare aux solutions de naphtalène-métaux alcalins, généralement stables dans les solvants aprotoniques [3], [4], mais qui se détruisent presque instantanément dans les amines. Le naphtalène-magnésium pour sa part ne peut se former dans les solvants aprotoniques (tétrahydrofuranne, diméthoxyéthane) [5], sauf dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) dont la constante diélectrique est élevée [6].

Pour notre part nous avons préparé le naphtalène-magnésium dans la méthylamine et dans l'éthylamine, alors qu'il a été impossible de l'obtenir dans les amines tertiaires (triméthyl et triéthylamine) et dans la cyclohexylamine.

Mode opératoire. — Toutes nos manipulations sont réalisées sous vide ([2]). Le magnésium en poudre « Eastman-Kodak » est distillé dans le réacteur pour faire un miroir sous vide dynamique (10^{-6} Torr). Les solvants sont distillés sur alliage sodium-potassium, puis mis en ampoules scellées jusqu'à leur utilisation. Le naphtalène est préparé en ampoule scellée par

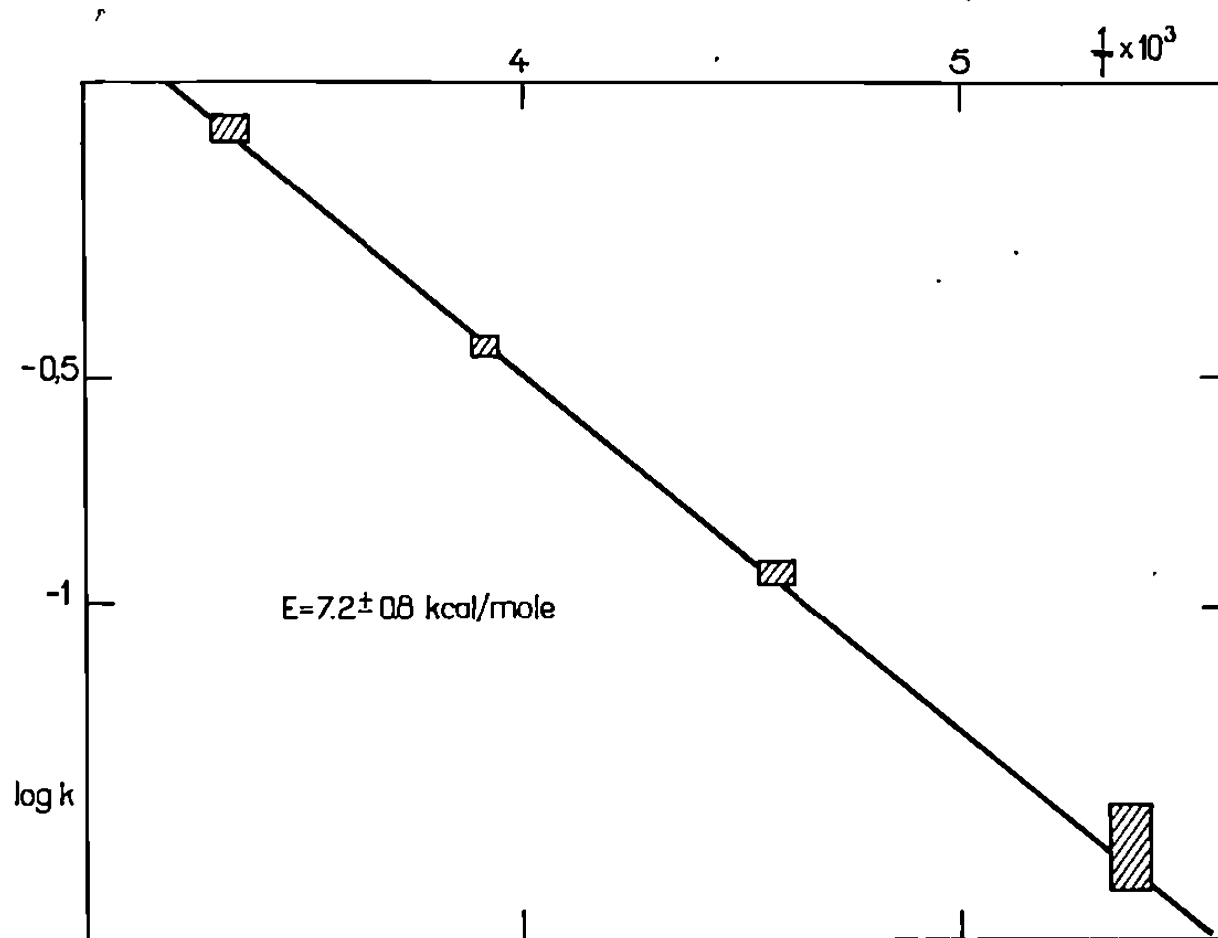


Fig. 3. — Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de protonation du naphtalène-magnésium par la méthylamine.

sublimation. Après la mise en solution du naphtalène, la coloration verte de l'ion-radical apparaît au bout de quelques minutes, la solubilité limite du naphtalène-magnésium est de $0,4.10^{-3}$ mole/l. Pour suivre le vieillissement avec plus de précision nous ajoutons 1 % de HMPT, ce qui permet des concentrations plus élevées sans modifier ni les espèces en présence, ni la vitesse de protonation ([2]). Les spectres ultraviolets et visibles des ions-radicaux sont étudiés à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » 14. La régulation de température dans la cellule optique spéciale pour basse température ([2]) est assurée par un cryostat « SECASI » ($\pm$ 0,5°C).

Le naphtalène-magnésium dans la méthylamine. — Le naphtalène-magnésium se forme immédiatement et présente le spectre caractéristique de l'ion-radical naphtalène (*fig.* 1). Nous suivons le vieillissement de la solution par la décroissance du pic à 325 nm. Nous avons effectué plusieurs séries de manipulations pour des températures entre 0 et — 60°C en véri-

fiant chaque fois l'ordre 1 par rapport à l'ion-radical, ceci nous a permis de calculer les différentes constantes de vitesse et l'énergie d'activation de la réaction de protonation (*fig.* 2 et 3) :

$$E = 7,2 \pm 0,8 \text{ kcal/mole.}$$

Le naphtalène-magnésium dans l'éthylamine. — Le naphtalène-magnésium se forme en quelques minutes dans l'éthylamine à — 60°C. La solution est de couleur verte caractéristique de l'ion-radical naphtalène. L'insta-

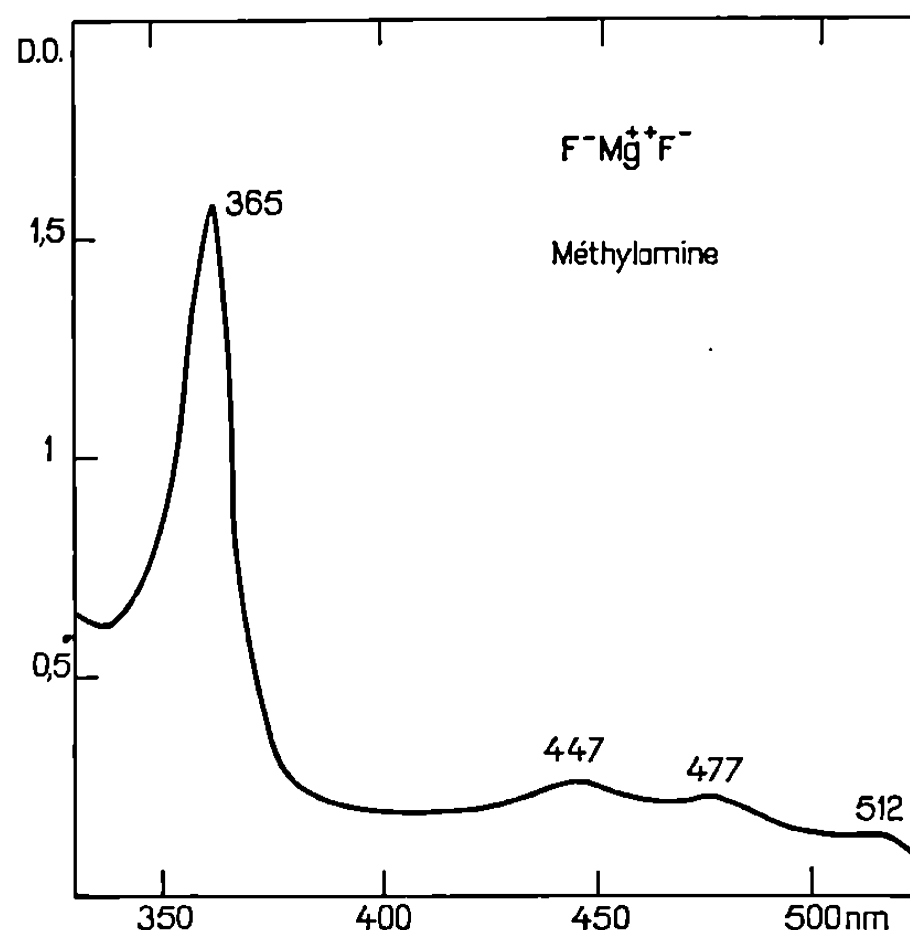
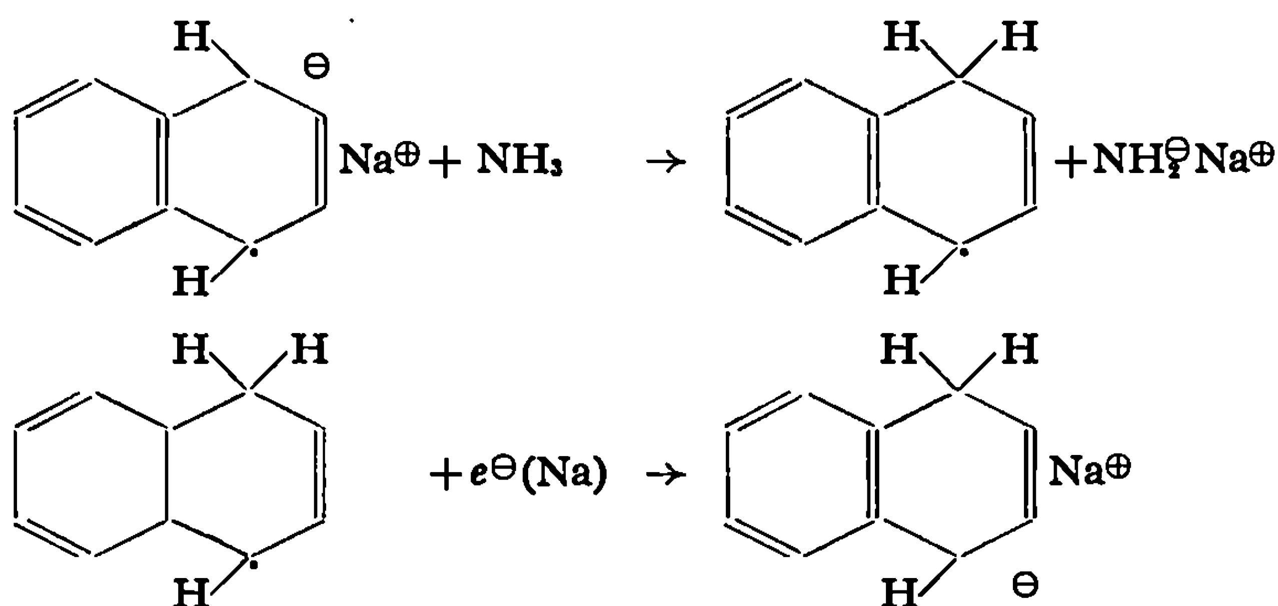


Fig. 4. — Spectre du fluorényl-magnésium dans la méthylamine entre 0 et — 80°C.

bilité de ce composé ne permet pas de suivre la cinétique de la réaction de protonation :



Nous pouvons estimer le temps de demi-réaction à 5 mn environ à — 60°C. Le naphtalène-magnésium ne se forme pas à la température de 0° (ou il se détruit immédiatement à cette température lorsqu'il a été préparé à — 60°C).

Autres composés du magnésium. — Nous avons préparé des composés d'addition du magnésium avec d'autres hydrocarbures (phénanthrène, anthracène, fluorène) dont l'affinité électronique est supérieure à celle du naphtalène. L'étude spectrale du fluorényl-magnésium (*fig.* 4) comparée à celle des fluorényl-métaux alcalins (Na, K, Rb) dans le cyclohexylamine [7] où nous avons des paires d'ions de contact nous permet de conclure que les composés du magnésium sont sous forme de paires d'ions séparées par le solvant ou d'ions libres dans la méthylamine et dans l'ammoniac liquide.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) C. Ivanoff et P. Markov, *Naturwis*, 50, 1963, p. 688.
(2) J. P. Pascault, *Thèse*, Lyon, n° 642, 1970.
(3) P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 425.
(4) M. Szwarc, *Carbanions, living polymers and electron transfer processes*, Interscience, 1968.
(5) J. P. Pascault et J. Golé, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 115.
(6) M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 316.
(7) C. Pillot, J. P. Pascault et J. Golé, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-dioxanne$_{1.4}$*. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases eau-dioxanne$_{1.4}$ établi pour la première fois dans son ensemble, définit le domaine de la phase clathrate et prouve que celle-ci comporte 34 molécules d'eau pour une molécule d'éther. Sa décomposition fait apparaître à — 12,3°C, une péritexie sur la branche de la glace.

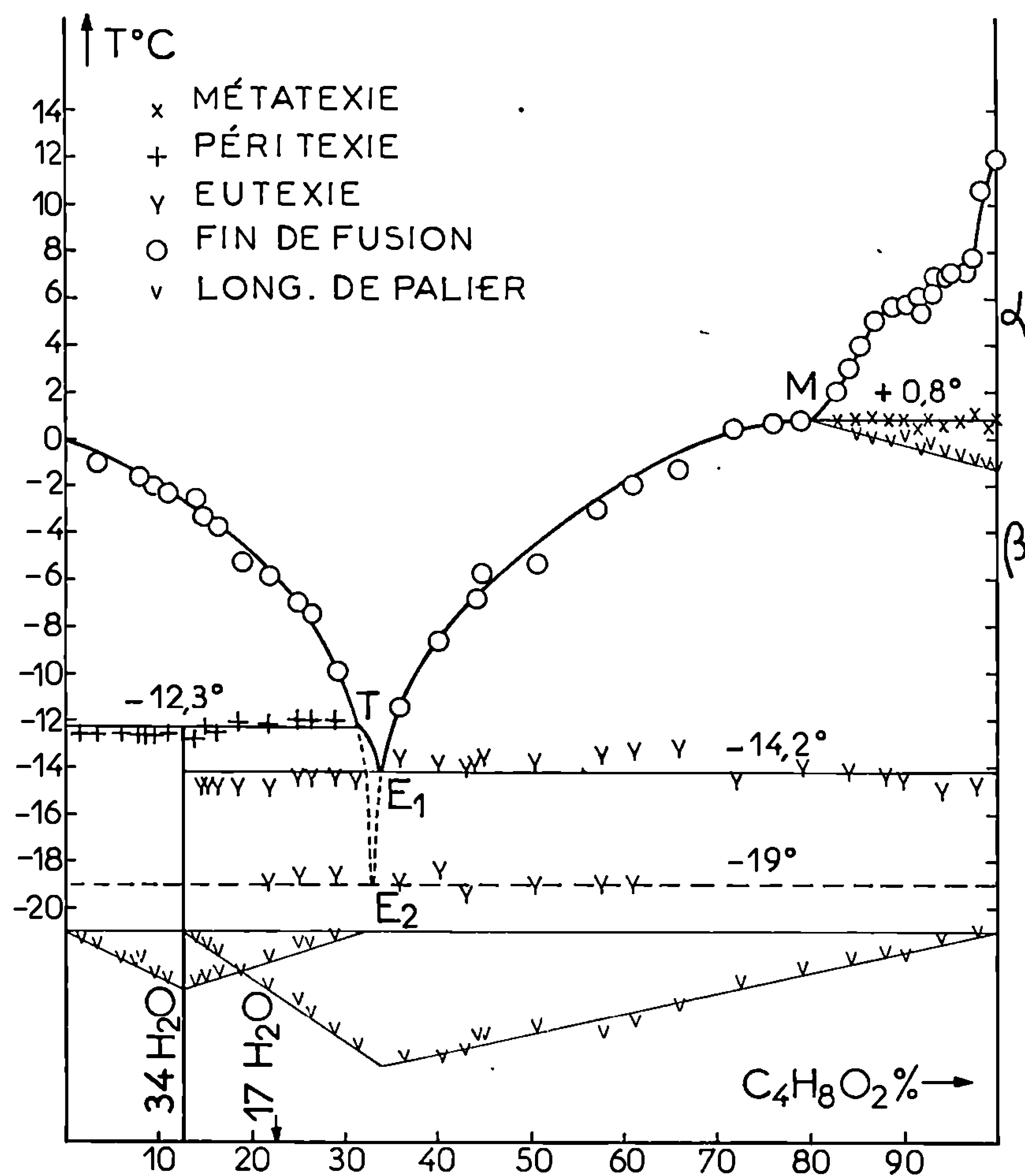
L'étude de systèmes binaires eau-alcool [(1) à (4)] nous a montré, par l'existence de zones de démixtion situées au-dessous de 0°, que la miscibilité dans l'eau, réputée totale des premiers termes (5), était en réalité souvent partielle [(2), (3), (4)]. Cette constatation nous a incités à nous intéresser au système eau-dioxanne qui avait fait l'objet de travaux déjà anciens [(6) à (9)] et à propos duquel la proximité d'une zone de démixtion était signalée (9). Le polymorphisme du dioxanne était établi et la température de transformation fixée à 0,3°C [(8), (9)]. D'autre part, une phase clathrate formulée $C_4H_8O_2 . 17H_2O$ était citée par Jeffrey (10), mais ce degré d'hydratation semblait attribué par analogie avec des composés de même type.

L'examen du système eau-dioxanne ne nous a pas révélé de lacune de miscibilité à l'état liquide. En revanche, nous avons obtenu sans ambiguïté une formule différente pour le clathrate et délimité le domaine d'existence de cette phase.

Le dioxanne$_{1.4}$ employé est un produit « Merck ». On le conserve à l'abri de la lumière et de l'air humide. Tel quel, il contient 0,1 % d'eau, quantité dont nous avons tenu compte lors de la préparation des mélanges. Il cristallise facilement, ainsi que ses solutions aqueuses de toutes concentrations. La méthode d'investigation utilisée est l'analyse thermique directe couplée avec l'analyse thermique différentielle et pratiquée toujours à l'échauffement sur des mélanges préalablement refroidis par trempe selon les techniques mises au point par Rollet et son école [(11), (12)].

Le diagramme des équilibres de phases est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures en ordonnées. Il diffère notablement de ceux tracés antérieurement tant par l'aspect des branches de liquidus que par le nombre, la nature et la composition des invariants. La branche de glace s'abaisse régulièrement jusqu'à — 12,3°C, température à laquelle elle est interrompue par une péritexie qui correspond à la décomposition du clathrate. C'est ce dernier que laissent déposer les solutions saturées entre — 12,3 et — 14,2°C, température de l'eutexie.

La composition du clathrate est précisée par étude calorimétrique de ces deux invariants. Les graphiques de Tammann construits sur les longueurs des paliers d'invariance de la péritexie, d'une part et de l'eutexie,



d'autre part, sont reproduits au bas de la figure. Ils s'accordent pour attribuer à l'hydrate une composition de 12,6 %, soit un degré d'hydratation de $34 H_2O$. La formule en $17 H_2O$ précédemment avancée correspondrait à une composition de 22,34 %; elle ne convient certainement pas à la phase mise en évidence ici pour la première fois. On sait que la formule générale des clathrates de ce type est $8X.136H_2O$ ([10]); lorsque les huit cavités du réseau cubique de la glace sont occupées, la composition est bien $X.17H_2O$. Il faut admettre ici une insertion limitée à la moitié des sites disponibles, ce qui entraîne la formule $X.34H_2O$.

L'accident eutectique est présent à —14,2°C sur les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges dont la composition est comprise entre 13 et 98 %. Le graphique de Tammann montre que les deux phases solides

qui y participent sous l'hydrate $34 H_2O$ et le dioxanne β anhydre. Le maximum de l'effet thermique se situe à 33,7 % (composition de l'eutectique stable E_1). L'analyse thermique des mélanges de teneur comprise entre 20 et 65 % signale lors du premier échauffement une eutexie métastable à — 19°C. Cet invariant fait intervenir comme phases solides la glace et le dioxanne β. Ce phénomène métastable s'efface aisément. Il suffit d'interrompre le chauffage, dès que l'eutexie de — 19°C s'est manifestée, et de soumettre le mélange à une nouvelle trempe. L'analyse thermique subséquente n'accuse plus d'accident avant l'eutexie stable. Le liquide eutectique E_2 a une composition de 32,5 %.

Au-delà de 35 % les fins de fusion qui suivent l'accident eutectique, permettent de tracer avec précision la branche de liquidus relative au dioxanne β anhydre. A partir de 80 % et jusqu'à 100 %, les courbes d'analyse thermique révèlent un nouveau palier d'invariance à 0,8°C. Il s'agit d'une métatexie mettant en présence le liquide M (80,0 %) et les deux dioxannes α et β. La branche de liquidus relative au dioxanne α présente une courbure inattendue avec une forte inflexion qui a déjà été signalée [(6) à (9)]. Nous avons multiplié les expériences dans cette région pour essayer de révéler une éventuelle zone de démixtion. L'analyse thermique accuse seulement des fins de fusion quelquefois assez floues.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

Nature de l'invariant.	T°C.	Composition pondérale $C_4H_8O_2$ % = D %.	Réaction invariante.
Péritexie T	—12,3	31,5	Liq. T + glace ⇌ D. $34 H_2O$
Eutexie stable E_1	—14,2	33,5	Liq. E_1 ⇌ D. $34 H_2O$ + D_β
Eutexie métastable E_2	—19	32,5	Liq. E_2 ⇌ glace + D_β
Métatexie de transformation M	+ 0,8	80,0	D_α ⇌ D_α

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 46.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1012.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1432.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2025.
(5) R. Santi Palit, *J. Phys. et Colloid Chem.*, 51, 1947, p. 837.
(6) Unskovskaia, *J. Soc. Phys. Russe*, 45, 1913, p. 1099.
(7) Gillis et Delaunois, *Rec. Trav. Chim.*, 53, 1934, p. 186.
(8) L. Deffet, *C. R. 2e Congrès national des Sciences*, 1935, p. 439.
(9) M. Ewert, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 46, 1937, p. 90.
(10) Jeffrey et Mc Mullan, *Progress in Inorganic Chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(11) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(12) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

(Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Marseille-Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression et de la vitesse de montée de température sur l'évolution thermique du chromate de magnésium pentahydraté.* Note (*) de M. **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude effectuée sous pression de vapeur d'eau contrôlée par méthodes associées (ATG-ATD et diffractométrie X-ADT) a montré que le passage du chromate de magnésium pentahydraté au monohydrate peut s'effectuer par des chemins différents suivant la vitesse de montée de température et la valeur de la pression de vapeur d'eau imposées.

Nous avons indiqué, dans une Note précédente ([1]) le caractère complexe de la thermolyse du chromate de magnésium pentahydraté effectuée sous

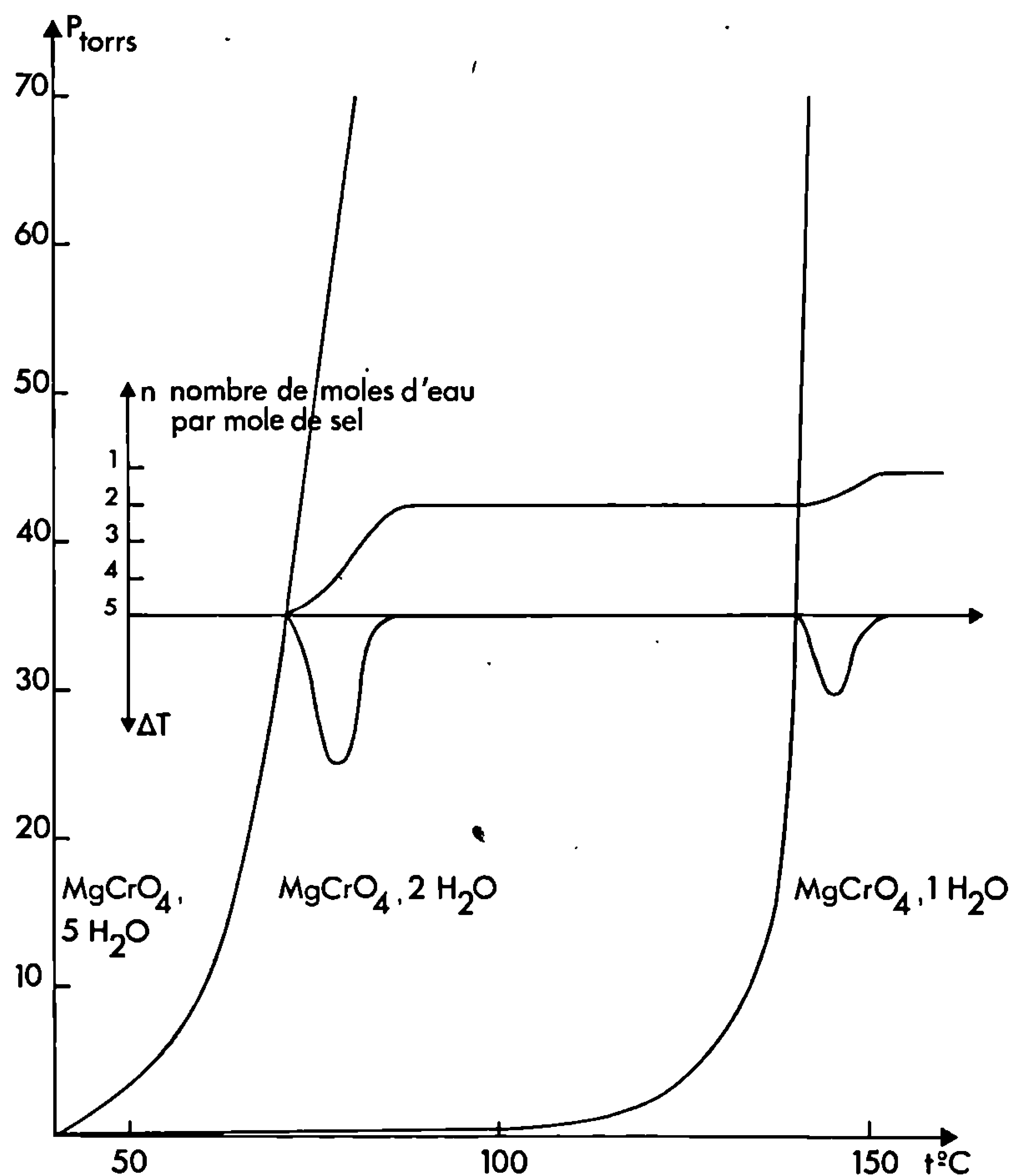


Fig. 1.

pression contrôlée de vapeur d'eau. Une étude approfondie du comportement thermique de ce sel a révélé que l'on peut modifier par le choix de la programmation de température et de la pression de vapeur d'eau

imposée la teneur en eau et l'édifice structural des phases hydratées qui apparaissent au cours de l'évolution thermique du chromate considéré.

L'étude fut effectuée à partir d'échantillons pulvérulents de pentahydrate (90-100 μ) en utilisant les couplages de méthodes expérimentales

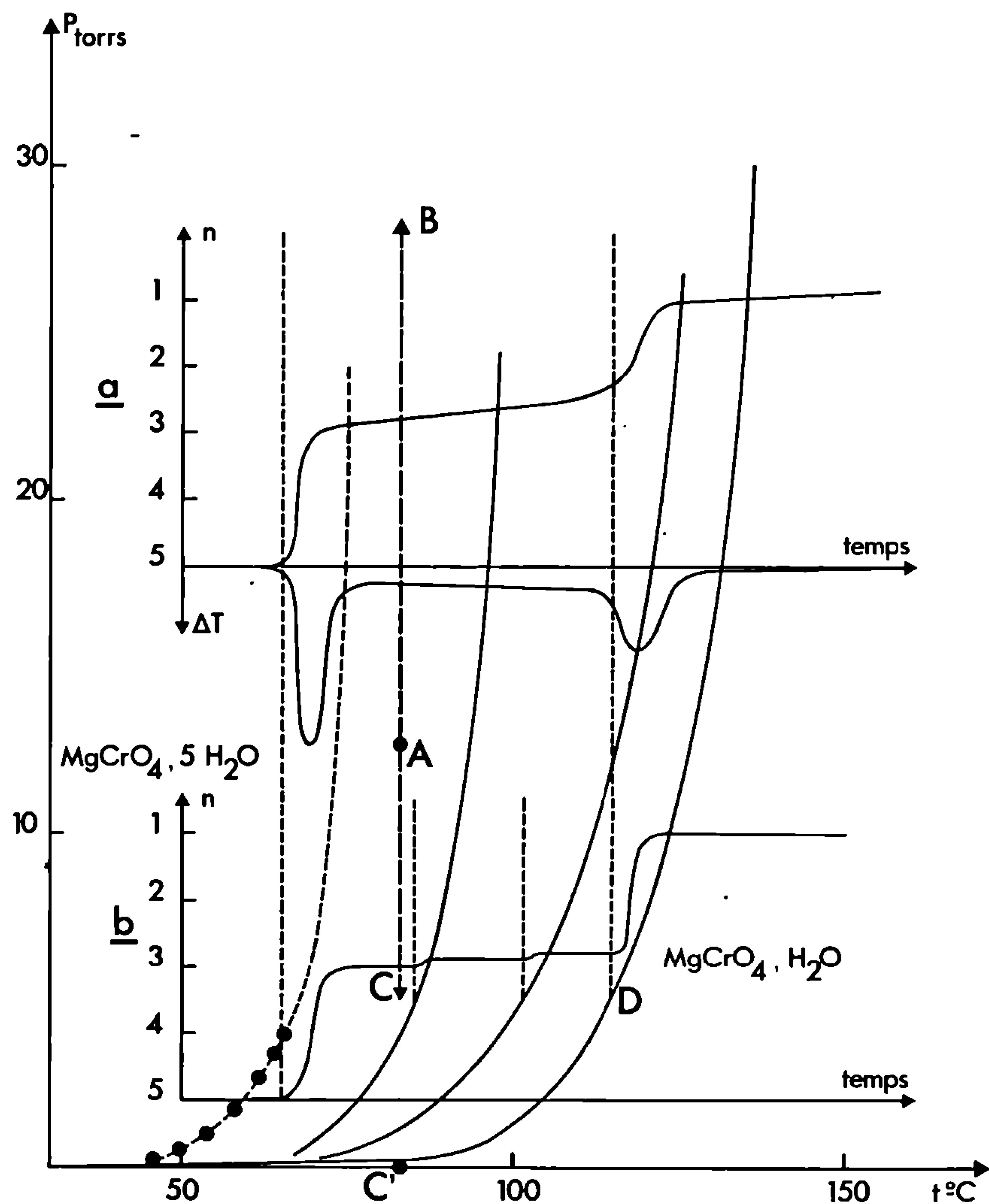


Fig. 2.

mis au point au laboratoire [analyse thermogravimétrique (ATG)-analyse thermique différentielle (ATD) d'une part, diffractométrie X et ATD d'autre part].

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

I. *Pour une faible vitesse de montée de température* ($< 2^{\circ}C/h$) et quelle que soit la valeur de la pression de vapeur d'eau imposée, les phases qui apparaissent sont successivement le di et le monohydrate. La phase intermédiaire ($MgCrO_4$, $2\ H_2O$) est stœchiométrique en eau et reste stable dans le domaine représenté figure 1.

II. *Pour une vitesse de montée de température plus élevée* ($> 10^{\circ}C/h$), diverses phases intermédiaires entre le penta et le monohydrate apparaissent au cours de la thermolyse. Leurs degrés d'hydratation et leurs structures dépendent de la valeur de la pression de vapeur d'eau imposée.

1° $5 \leq p_{H_2O} \leq 20$ Torr : Le thermogramme présente un pseudo-palier correspondant à l'hydrate $MgCrO_4, 3H_2O$ dont le diffractogramme diffère nettement de celui de la phase dihydratée. Le degré d'hydratation de ce sel varie avec la pression et la température qui lui sont imposées (*fig.* 2).

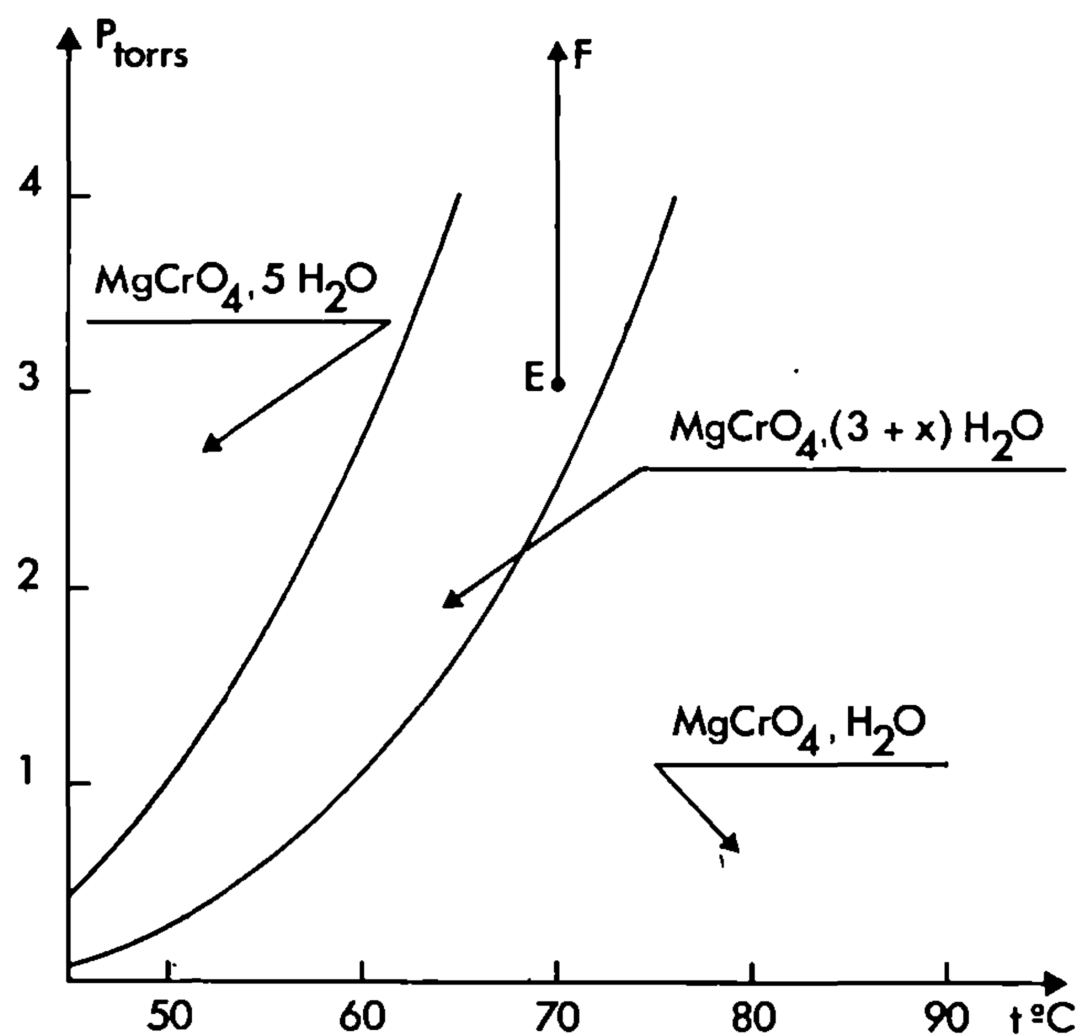


Fig. 3.

— Une augmentation de pression de A à B entraîne à température constante l'apparition rapide du dihydrate identifié par diffraction X et ATG.

— Une diminution de pression de A à C entraîne un départ d'eau en quantité non stœchiométrique mais aucune modification structurale n'est décelée par diffraction X. L'abaissement de la pression, poursuivi jusqu'en C' aboutit à l'obtention du monohydrate amorphe.

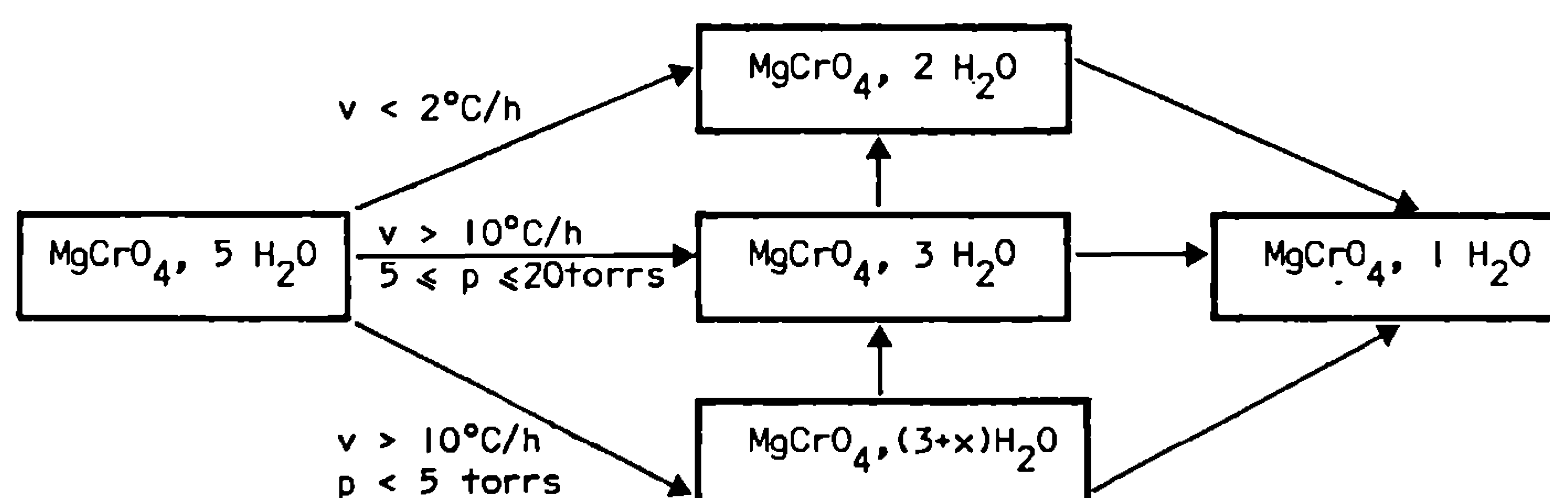
— Si le trihydrate est soumis à une montée linéaire de température (*fig.* 2 *a*) à partir de A ou de C, on observe une perte d'eau continue associée à une décroissance régulière de l'intensité des raies de diffraction. La perte d'eau s'accélère en un point tel que D et conduit à un composé amorphe répondant à la formule $MgCrO_4, H_2O$.

— Lorsqu'on impose au système des paliers successifs de température (*fig.* 2 *b*), chaque arrêt de la montée de température s'accompagne d'un arrêt de la décomposition et l'évolution du diffractogramme est analogue à celle observée précédemment. La perte d'eau s'accélère en D et le produit amorphe obtenu est le monohydrate.

2° $p_{H_2O} < 5$ Torr (*fig.* 3) : Si la décomposition du pentahydrate est amorcée dans ce domaine de pression, un produit nouveau apparaît, caractérisé par un diffractogramme différent des précédents. Ce produit est faiblement déshydraté et non stœchiométrique en eau (4,5 à 3,5 H_2O suivant la température et sous pression égale à 3 Torr). Une montée de température conduit à une perte d'eau continue et l'on aboutit au monohydrate amorphe. Soumis à une augmentation de pression de E à F à température constante, l'hydrate $MgCrO_4$, $(3+x)$ H_2O subit une transformation structurale rapide et une variation plus lente de la composition chimique pour donner le trihydrate.

3° $p_{H_2O} > 30$ Torr : L'évolution est celle décrite en I.

En résumé, nous donnons le schéma des divers chemins empruntés au cours de la transformation du penta en monohydrate.



Lorsque les conditions expérimentales permettent l'établissement de l'équilibre, le dihydrate apparaît. Dans le cas contraire, la transformation emprunte des chemins réactionnels différents avec apparition de phases métastables pouvant se transformer en dihydrate par modification brutale des conditions opératoires et notamment de la pression.

En conclusion, il est probable que le manque d'accord des résultats expérimentaux obtenus pour le chromate de magnésium par des auteurs différents [(2), (3)] ne soit qu'apparent. Cette remarque reste d'ailleurs valable pour les travaux portant sur la thermolyse d'autres hydrates. Nous avons en effet montré que les phases obtenues par décomposition thermique de certains hydrates sont différentes suivant la pression de vapeur d'eau imposée [(4), (5)]. Le présent travail montre qu'il peut en être de même si l'on modifie la vitesse de montée de température. Il paraît donc important de connaître tous les aspects d'une thermolyse avant d'entreprendre l'étude cinétique d'une décomposition du type sol.1 → sol .2 + gaz.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 729.
(2) A. E. HILL, G. C. SOTH et J. E. RICCI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2131.
(3) G. PANNETIER, P. COURTINE et C. PERRAUDIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3218.
(4) M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 627.
(5) N. GÉRARD, J. C. MUTIN et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1436.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation thermique de la réfraction molaire des chlorofluoroéthanes.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Denis** et M. **Claude Zeller**, présentée par M. Jean Wyart.

Des mesures d'indices de réfraction et de densités des composés CF_3-CF_2Cl, CF_2Cl-CF_2Cl, $CFCl_2$-CF_2Cl, CCl_3-CF_2Cl ont montré [(1), (2)] un caractère additif des coefficients numériques des expressions représentant $n^2(T, \lambda)$ et $\rho(T)$ pour la phase liquide.

Pour la série citée ci-dessus nous avons calculé les réfractions molaires à différentes températures couvrant la phase liquide. Cette grandeur est convenablement représentée dans le spectre visible par une expression de la forme

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{\rho} = (R_0 + AT)\,\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \qquad (1)$$

Contrairement à ce qui semble se passer pour n^2 et ρ, le caractère d'additivité apparaît seulement pour R_0 et $1/\lambda_0$ et non sur A. Ceci nous a conduits à étendre ce type d'étude à la série C_2F_6, ..., $C_2F_2Cl_4$. Si l'on représente alors respectivement les grandeurs R_{ED} (réfraction molaire à l'ébullition pour la raie D du sodium) et A (coefficient de la variation thermique de la réfraction molaire) en fonction du nombre de chlore des composés (*fig.*), on remarque les faits suivants : une additivité connue pour R_{ED}, et une distribution différente des coefficients A suivant que le composé présente ou ne présente pas d'isomères de rotation.

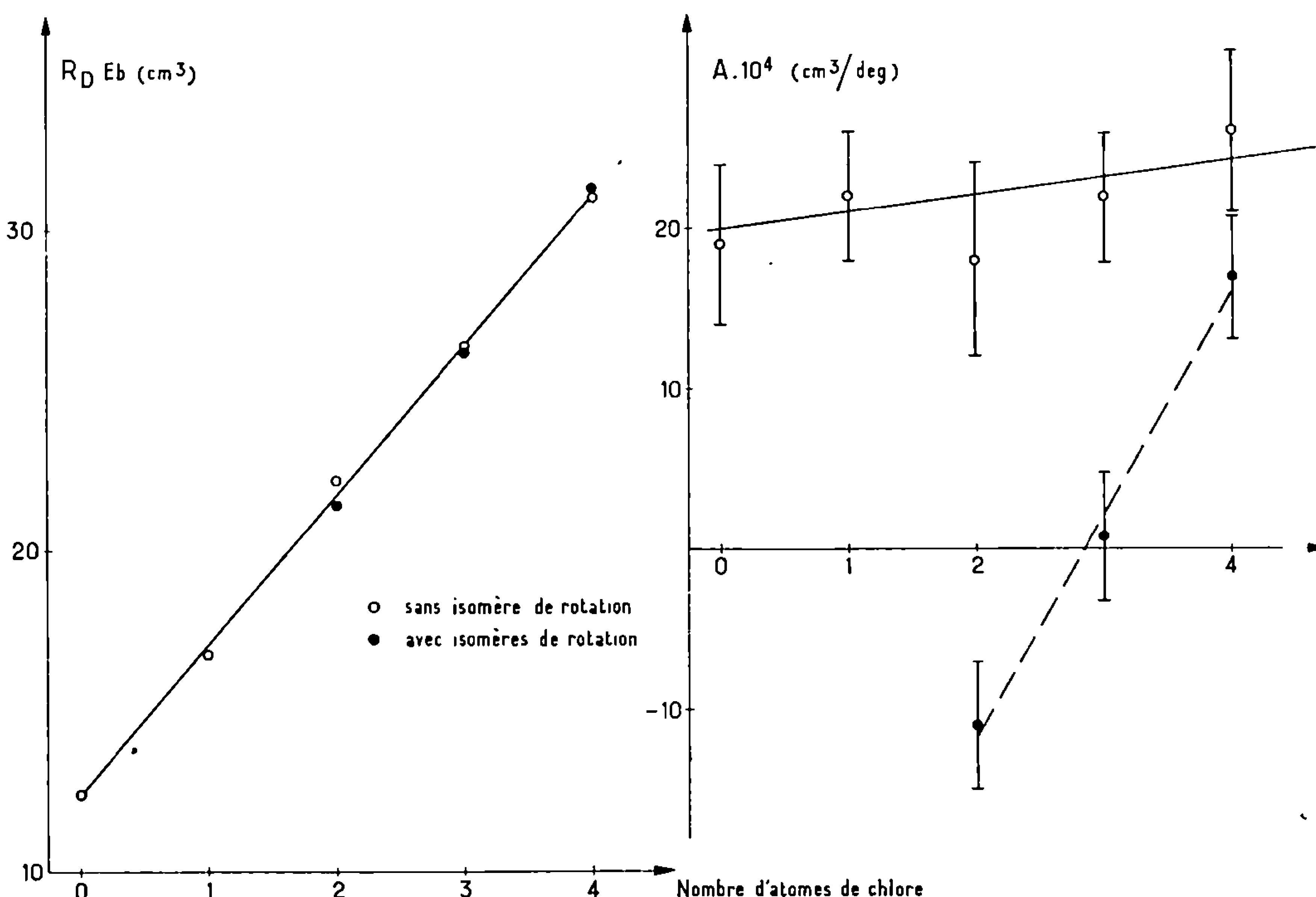
Des régressions linéaires de R_{ED} et $h\nu_0$ [énergie associée à la longueur d'onde caractéristique λ_0 de l'expression (1)], en fonction de X_{cl} (nombre d'atomes de chlore des composés) permettent de déterminer les coefficients des expressions qui représentent au mieux ces grandeurs. Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$R_{ED}\,(cm^3) = 12{,}34 + 4{,}65\,X_{cl}, \qquad (2)$$

$$h\nu_0\,(eV) = 16{,}08 - 0{,}664\,X_{cl}. \qquad (3)$$

La théorie classique qui conduit à la formule de Lorenz-Lorentz prévoit que la réfraction molaire est indépendante de la température. En fait, la faible variation thermique observée pour R provient de ce que le champ local agissant effectivement sur les molécules est différent du champ de Lorentz. En effet, le calcul du champ de Lorentz ne tient compte ni des

fluctuations de position et d'orientation des molécules, ni de leur anisotropie de polarisabilité. Les conditions d'équilibre des énergies mises en jeu dans ces phénomènes déterminent la valeur du champ local. Ces équilibres peuvent être perturbés par les effets dus aux rotations internes dans le cas d'isomères de rotation ou par la présence éventuelle d'autoassociations. Les composés $CF_2Cl\text{-}CF_2Cl$, $CFCl_2\text{-}CF_2Cl$, $CFCl_2\text{-}CFCl_2$ présentent chacun deux isomères de rotation A et B. On peut penser que les formes A et B ne possèdent pas la même polarisabilité et que la différence d'énergie entre



ces formes croît lorsqu'on passe des dérivés les plus chlorés aux dérivés les moins chlorés. Ainsi la variation des populations des deux formes A et B avec la température pourrait expliquer l'écart du coefficient thermique de ces trois composés par rapport aux autres.

Il est connu que la réfraction molaire de certains liquides organiques présente une variation thermique de l'ordre de grandeur de celle que nous avons mesurée [(3), (4)]. Il nous a paru intéressant d'étudier ce phénomène pour une série complète présentant des isomères. Le résultat essentiel de ce travail est la mise en évidence du comportement thermique particulier des rotamères de cette série.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) H. Bizette, A. M. Denis, M. O. Rigo et C. Zeller, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 321.

([2]) A. M. DENIS et C. ZELLER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 339.
([3]) F. HOVORKA et F. E. GEIGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, p. 4759.
([4]) A. H. FAINBERG et W. T. MILLER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 864.

(*Laboratoire Cryogénique
de la Faculté des Sciences,
2, rue de la Craffe,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
E. R. A. n° 162 *du C. N. R. S.,*
*94, avenue du Maréchal-de-Lattre-de-Tassigny,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité du nitrate de potassium dans le système réciproque nitrate de potassium, sulfate d'argent.* Note (*) de Mlles **Catherine Vallet** et **Marie-Louise Saboungi** [1], transmise par M. Pierre Rouard.

Le tracé du liquidus des mélanges de sulfate d'argent dans le nitrate de potassium fondu montre que le coefficient d'activité de ce dernier sel est supérieur à l'unité en accord avec une théorie de Flood supposant une dissociation totale du sulfate d'argent. D'autre part une dissociation partielle est aussi envisagée.

Par enregistrement continu des courbes de refroidissement de mélanges de compositions connues, nous avons déterminé la courbe du liquidus de la diagonale stable du système (K^+, Ag^+, NO_3^-, SO_4^{--}), les températures étant déterminées à 0,02°C près et les fractions molaires du solvant KNO_3 comprises entre 1 et 0,885. Nous situons l'eutectique à 286,10°C pour une fraction molaire en nitrate de potassium de 0,912. Les températures de solidification commençante sont reportées dans le tableau I en regard de la concentration X_1 en nitrate de potassium.

TABLEAU I.

X_1..........	1	0,9981	0,9951	0,9885	0,9850	0,9760
T (°K).......	606,82	605,34	603,13	598,56	596,38	591,69
X_1..........	0,9650	0,9630	0,9555	0,9465	0,9415	0,9355
T (°K).......	585,83	584,81	580,97	576,48	574,07	570,94
X_1..........	0,9325	0,9300	0,9215	0,9170	0,9134	
T (°K).......	569,44	568,22	563,90	561,65	559,88	

Notons θ l'abaissement cryoscopique de température et X_2 la fraction molaire en Ag_2SO_4. L'extrapolation à l'origine de la courbe $\theta/X_2 = f(X_2)$ conduit à une valeur de 2 850 ± 50 cal/mole pour l'enthalpie de fusion du solvant en accord avec celle de 2 800 cal/mole donnée par Rossini [2], mais nettement plus grande que la valeur de Sokolov et Schmidt [3] 2 300 ou de Sinistri-Franzonini [4] 2 400.

Nous définissons l'activité du nitrate de potassium dans l'hypothèse [5] de Temkin. L'existence de deux sous-réseaux, l'un anionique, l'autre cationique donne

$$x_{K^+} = \frac{n_{K^+}}{n_{K^+} + n_{Ag^+}}, \qquad x_{NO_3^-} = \frac{n_{NO_3^-}}{n_{NO_3^-} + n_{SO_4^{--}}}$$

avec $a_1 = x_{K^+} x_{NO_3^-} f_1$, f_1 étant le coefficient d'activité du nitrate.

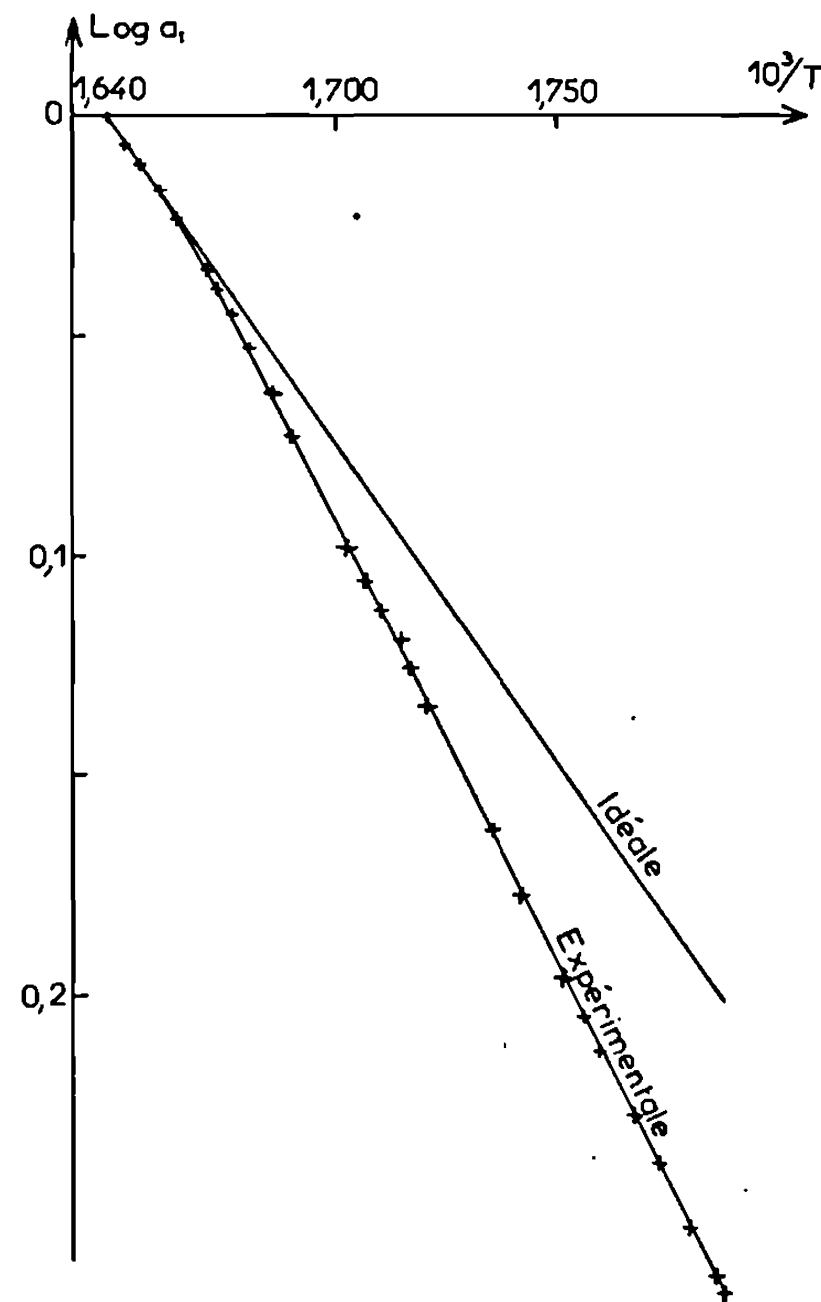
Faisons maintenant l'hypothèse d'une dissociation totale, à toutes concentrations, des deux sels. Il vient, en appelant X_1 et X_2 les fractions molaires de KNO_3 et de Ag_2SO_4 :

$$a_1 = \frac{X_1^2}{2 - X_1} f_1.$$

L'équation de la courbe cryoscopique est alors

$$\operatorname{Log} a_1 = 1435\left(\frac{1}{606,82} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{R}\left(\frac{607}{T} - 1 - \operatorname{Log}\frac{607}{T}\right).$$

Le second terme est négligeable, surtout si l'on tient compte de l'incertitude sur l'enthalpie de fusion, car d'après Kelley ([6]), ΔC vaut seulement 0,7 cal/mole.



Les valeurs expérimentales de $\text{Log} f_1$, tirées de la courbe I, sont données dans le tableau II. L'écart à l'idéalité est positif, ce qui est cohérent avec le fait que KNO_3-Ag_2SO_4 est la diagonale stable du système.

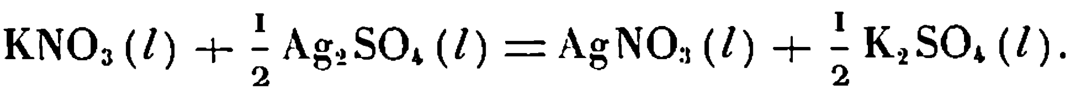
TABLEAU II.

X_1	0,9966	0,9921	0,9870	0,9790	0,9675
$\text{Log} f_1$ ($i = 3$)	0	0,0008	0,0028	0,0080	0,0170
i ($f_1 = 1$)	3	2,91	2,79	2,57	2,50
X_1	0,9585	0,9300	0,9215	0,9134	
$\text{Log} f_1$ ($i = 3$)	0,0255	0,0530	0,0575	0,0660	
i ($f_1 = 1$)	2,35	2,22	2,21	2,19	

La théorie de Flood, Forland et Grjotheim ([7]) conduit à l'équation

$$\text{Log} f_1 = x_{Ag^+} x'_{SO_4^{--}} \frac{\Delta G^0}{RT},$$

où $x'_{SO_4^{--}}$ est la fraction *équivalente* anionique de SO_4^{--}, et ΔG^0 est l'enthalpie libre de la réaction en phase liquide :



$$KNO_3(l) + \frac{1}{2} Ag_2SO_4(l) = AgNO_3(l) + \frac{1}{2} K_2SO_4(l).$$

D'après les tables de Rossini ([2]) nous avons trouvé, en première approximation, $\Delta G^0 = 4$ kcal/mole. Mais cette formule n'est valable que pour les solutions suffisamment diluées.

Au lieu d'une dissociation totale du sulfate nous pouvons aussi envisager une ionisation partielle au coefficient α. La présence des molécules non dissociées vient alors perturber les sous-réseaux de Temkin, aussi semble-t-il préférable de prendre les fractions ioniques dans la notation de Haase ([8]) : $x_i = n_i / \sum n_i$ la somme étant étendue à l'ensemble des particules, anions, cations, molécules. Il vient

$$a_1 = \frac{X_1^2}{\left(X_1 + \frac{i}{2} X_2\right)^2} f'_1,$$

f'_1 est le nouveau coefficient d'activité du nitrate et $i = 1 + 2\alpha$, le nombre de particules par molécule Ag_2SO_4.

Les valeurs expérimentales de i à chaque concentration s'obtiennent immédiatement dans l'hypothèse $f'_1 = 1$, c'est-à-dire dans le cas où l'écart à l'idéalité serait entièrement dû à la rétrogradation de l'ionisation. Ces valeurs sont portées dans le tableau II. Elles permettent le calcul d'une constante d'ionisation K' avec un coefficient d'activité γ_2 du sel dissous (dans l'échelle des molalités) égal à l'unité. Mais l'extrapolation à l'origine quand $m \to 0$ et que $f'_1 \to 1$ et $\gamma_2 \to 1$ donne la vraie valeur de la constante K. La comparaison avec K' donne i et γ_2 en relation avec f'_1 par la formule de Gibbs-Duhem. Ainsi peut-on atteindre expérimentalement $\text{Log} f'_1$.

Nous pensons pouvoir donner ultérieurement une interprétation globale de ce système réciproque (K^+, Ag^+, NO_3^-, $SO_4^=$) en tenant compte essentiellement de la dissymétrie des charges et des quatre systèmes binaires.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) Attachée de Recherche au C. N. R. S. du Liban.

([2]) F. D. ROSSINI, *Selected Values of chemical Thermodynamic Properties*, U. S. N. B. S. Circular 500, 1952.

([3]) V. A. SOKOLOV et N. SCHMIDT, *Izv. Sek. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 27, 1956, p. 217.

([4]) C. SINISTRI et P. FRANZOSINI, *La Rie. Scient.*, II A, 4, 1963, p. 419.

([5]) M. TEMKIN, *Acta Phys. Chim.*, U. R. S. S., 20, 1945, p. 411.

([6]) K. K. KELLEY, *Bull. Mines N. B. S.*, 1960, p. 584.

([7]) H. FLOOD, T. FORLAND et K. GRJOTHEIM *Z. anorg. allgerm. Chem.* 276, 1954, p. 289.

([8]) R. HAASE, *Z. Naturf.* 8 *a*, 1953, p. 380.

(Laboratoire de Thermodynamique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul des aires occupées par les molécules dans une couche interfaciale binaire ; estimation de l'aire moléculaire de l'eau et de l'éthanol à dilution infinie à partir de la tension superficielle.* Note (*) de MM. **Francis Vergara** et **Bernard Lespinasse**, transmise par M. Marcel Prettre.

On étend un test thermodynamique proposé par Yen-Ping Shih et Show-An Chen au cas d'une variation des aires moléculaires avec la composition interfaciale. Dans le cas du mélange eau-éthanol, sous l'hypothèse d'une variation linéaire, on satisfait le test en calculant par optimisation les aires occupées par les molécules dans la couche interfaciale pure et à dilution infinie.

Lorsque la tension superficielle γ et les coefficients d'activité f_i d'un mélange binaire ($i = 1, 2$) sont connus en fonction des titres molaires x_i au sein de la solution, la thermodynamique permet de calculer les titres x_i^s et les coefficients d'activité f_i^s des constituants dans la couche interfaciale; ils sont donnés par des expressions classiques ([1]) qui peuvent se mettre sous la forme

$$(1)\qquad x_1^s = 1 - x_2^s = x_1 \frac{\mathrm{RT} - f_1 x_2 \bar{\mathrm{A}}_2 \dfrac{d\gamma}{d(f_1 x_1)}}{\mathrm{RT} + f_1 x_1 x_2 (\bar{\mathrm{A}}_1 - \bar{\mathrm{A}}_2) \dfrac{d\gamma}{d(f_1 x_1)}},$$

$$(2)\qquad x_i^s f_i^s = x_i f_i \exp\left(\frac{\gamma \bar{\mathrm{A}}_i - \gamma_i \mathrm{A}_{ii}}{\mathrm{RT}}\right) \qquad (i = 1, 2),$$

avec les notations suivantes : R, constante des gaz parfaits pour une mole; T, température absolue; γ_i, tension superficielle du constituant i pur; A_{ii}, aire molaire du constituant i dans la phase superficielle limitant i pur; $\bar{\mathrm{A}}_i$, aire molaire partielle du constituant i dans la phase superficielle limitant la solution binaire.

Dans les équations (1) et (2), les aires sont généralement déduites du volume molaire à l'état liquide mais cette estimation est souvent incorrecte pour les molécules polaires ou les molécules s'écartant notablement de la forme sphérique : c'est le cas du système eau-éthanol pour lequel Ericksson ([2]), puis récemment Yen-Ping Shih et Show-An Chen ([1]) ont été conduits à admettre une variation des aires molaires avec la composition interfaciale.

Nous avons repris les travaux antérieurs [([1]) à ([5])] effectués sur le système eau-éthanol en supposant que, dans la couche interfaciale, les aires molaires partielles $\bar{\mathrm{A}}_i$ varient linéairement avec les titres x_i^s; si A_{12} et A_{21} désignent

les aires molaires des constituants 1 et 2 en solution infiniment diluée dans 2 et 1, on a alors

(3) $$\bar{A}_1 = A_{11} x_1^s + A_{12} x_2^s; \qquad \bar{A}_2 = A_{21} x_1^s + A_{22} x_2^s.$$

Nous étendrons tout d'abord le test thermodynamique de cohérence proposé par Yen-Ping Shih et Show-An Chen [1] au cas d'une variation quelconque des aires molaires partielles $\bar{A}_i$ puis, en tenant compte de notre hypothèse (3), nous chercherons la valeur du vecteur $\vec{A}$ de composantes $\{A_{11}, A_{12}, A_{22}, A_{21}\}$ permettant de le satisfaire.

Les variations d'enthalpie libre correspondant à la formation de la phase superficielle s'écrivent respectivement

$$\Delta G_m^s = RT\,(x_1^s \ln f_1^s x_1^s + x_2^s \ln f_2^s x_2^s)$$

et

$$\Delta G_{m\,\text{idéal}}^s = RT\,(x_1^s \ln x_1^s + x_2^s \ln x_2^s)$$

selon qu'on la suppose non idéale ou idéale. L'expression de l'enthalpie libre d'excès :

$$\Delta G_{ex}^s = \Delta G_m^s - \Delta G_{m\,\text{idéal}}^s = RT\,(x_1^s \ln f_1^s + x_2^s \ln f_2^s)$$

s'en déduit; sa différentielle est égale à

(4) $$d(\Delta G_{ex}^s) = RT\left(x_1^s\, d\ln f_1^s + x_2^s\, d\ln f_2^s + \ln \frac{f_1^s}{f_2^s}\, dx_1^s\right).$$

Le test intégral proposé par Yen-Ping Shih et Show-An Chen [1] résulte de la remarque que l'intégrale définie

$$Y = \int_1^2 d\Delta G_{ex}^s = \Delta G_{ex_2}^s - \Delta G_{ex_1}^s$$

est identiquement nulle puisque les enthalpies d'excès $\Delta G_{ex\,i}^s$ sont nulles pour chaque corps pur $i = 1, 2$. Tenant compte de (1) et (2) il vient, dans le cas général où les $\bar{A}_i$ dépendent de la composition :

(5) $$\int_0^1 RT \ln \frac{f_1^s}{f_2^s}\, dx_1^s + \gamma\,(x_1^s\, d\bar{A}_1 + x_2^s\, d\bar{A}_2) = 0.$$

Lorsque les $\bar{A}_i$ sont constants, l'expression (5) se réduit à la forme $\int_0^1 \ln(f_1^s/f_2^s)\, dx_1^s = 0$, proposée et utilisée par Yen-Ping Shih et Show-An Chen; elle s'écrit finalement

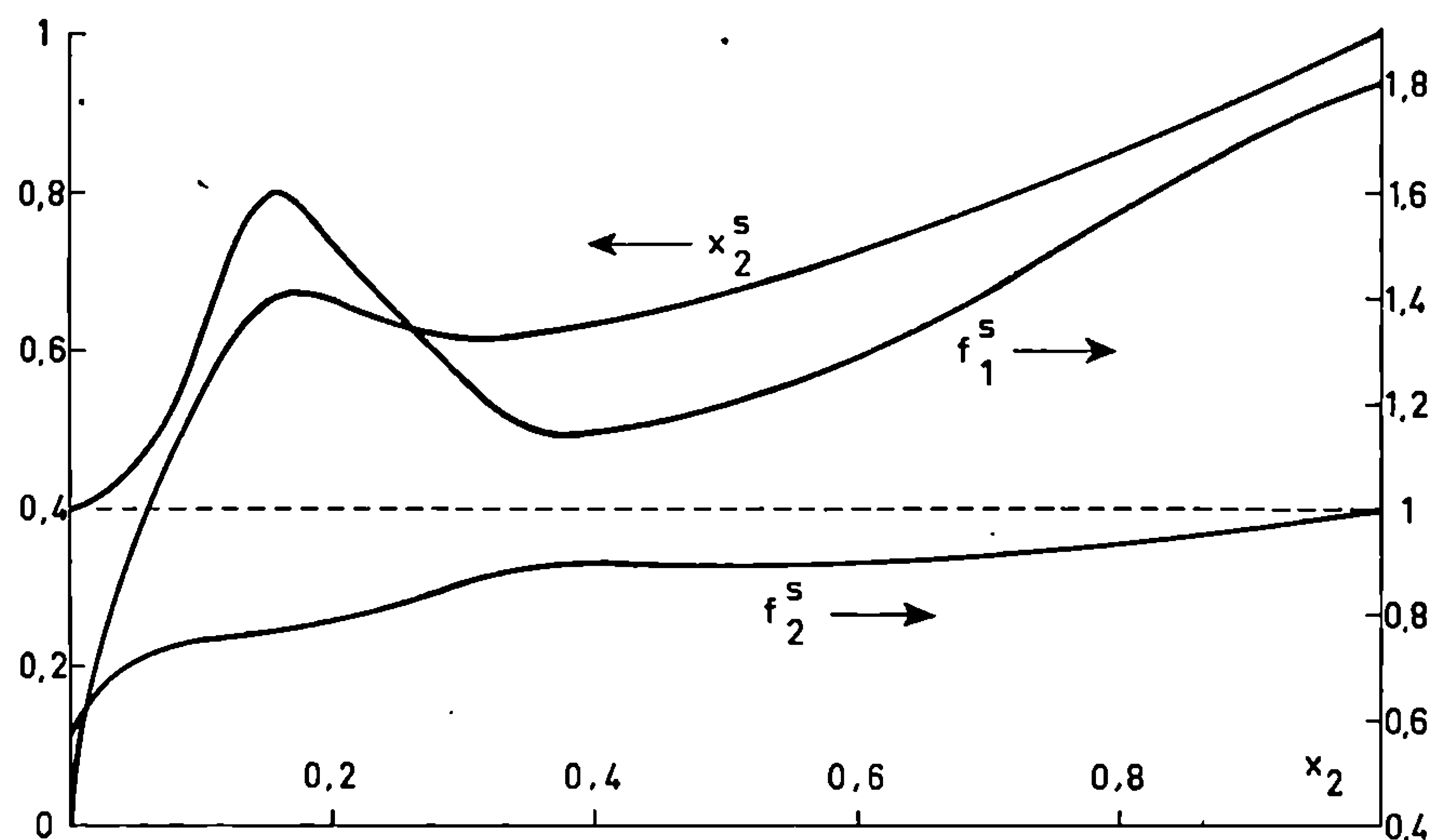
(6) $$Y = \int_0^1 F(\vec{A}, x_1^s)\, dx_1^s = 0,$$

avec

$$F(\vec{A}, x_1^s) = RT \ln \frac{f_1^s}{f_2^s} + \gamma\,[x_1^s(A_{11} - A_{12}) + (1 - x_1^s)(A_{21} - A_{22})],$$

si l'on tient compte de (3), c'est-à-dire si les aires molaires partielles varient linéairement avec la composition superficielle.

Dans le cas du mélange binaire eau-éthanol, nous avons cherché la valeur optimale du vecteur $\vec{A}$ permettant de satisfaire (6) en calculant les x_1^s et f_i^s par (1) et (2) à partir de la variation de la tension



superficielle [(6), (7)] et des coefficients d'activité f_i [(1), (3)] avec les titres x_i. Dans ce but, nous avons minimisé la fonction d'erreur inférieure à l'unité :

$$(7)\qquad B(\vec{A}) = \frac{\left|\sum_{1}^{n} F\left[\vec{A}, x_1^s(j)\right] \Delta x_1^s\right|}{\sum_{1}^{n} \left|F\left[\vec{A}, x_1^s(j)\right] \Delta x_1^s\right|} \qquad (j = 1, n)$$

dont le numérateur n'est autre que Y, en utilisant la méthode directe proposée par Rosenbrock (8); le calcul de (7) a été effectué avec un pas de 4.10^{-3} sur le titre en éthanol x_2.

TABLEAU.

Aires moléculaires a (Å²).

a(Å²) d'après :	$\vec{A}_{optimal}$.	Volume (1) molaire.	Adsorption (9) sur T. M.
Eau	$a_{11} = 6$; $a_{12} = 8$	9,6	7
Éthanol	$a_{22} = 20$; $a_{21} = 10$	21	12,5

Pour différentes valeurs initiales du vecteur $\vec{A}$, on obtient, à l'issue des calculs, $B(\vec{A}_{optimal}) = 2.10^{-7}$. Les aires moléculaires a(Å²) correspondantes sont rassemblées dans la première colonne du tableau; elles varient avec la composition interfaciale.

Dans le cas de l'eau, cette variation est faible; les aires moléculaires calculées s'accordent mieux avec la valeur (tableau, colonne 3) déduite de l'adsorption sur le tamis moléculaire (T. M.) Linde 3 A [9] qu'avec celle obtenue à partir du volume molaire (colonne 2). La variation est plus nette pour l'éthanol puisque l'aire moléculaire à l'interface est deux fois plus petite en solution infiniment diluée (a_{21}) que dans le cas de l'alcool pur (a_{22}). La valeur en solution infiniment diluée, en bon accord avec celle déduite de l'adsorption sur le tamis moléculaire Linde 4 A [9] conduit à penser que les molécules d'éthanol sont alors disposées perpendiculairement à l'interface; dans le cas de l'alcool pur, la phase interfaciale ne paraît pas plus ordonnée que le sein de la solution puisque l'aire moléculaire est voisine de celle déduite du volume molaire (tableau).

La figure donne, pour la valeur optimale du vecteur $\vec{A}$, l'évolution calculée de x_2^s et f_i^s en fonction du titre en éthanol x_2. On constate que la composition de la phase superficielle présente deux extremums; cette variation déjà observée par Schofield et Rideal [5], Butler [3] et Guggenheim [4] à la suite de calculs fondés sur des hypothèses différentes a été interprétée par l'imperfection des modèles adoptés : c'est vraisemblablement le cas du modèle que nous avons proposé bien qu'il fournisse des valeurs cohérentes pour les aires moléculaires.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) YEN-PING SHIH et SHOW-AN CHEN, *A. I. Ch. E. J.*, 14, 1968, p. 973.
(2) ERICKSSON, *Advances in Chem. Phys.*, VI, p. 150, Interscience Pub., New-York, 1964.
(3) BUTLER et WIGHTMAN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2089.
(4) GUGGENHEIM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 139, 1933, p. 218.
(5) SCHOFIELD et RIDEAL, *Ibid.*, A, 109, 1925, p. 57.
(6) VERGARA, *Thèse*, Université de Lyon, 1970.
(7) VERGARA et LESPINASSE, *Rev. Gen, Caoutchouc et Plastiques*, 47, 1970, p. 337.
(8) ROSENBROCK, *Computer J.*, 3, 1960, p. 175.
(9) LAURENT, *Thèse*, Université de Lyon, 1966.

(Laboratoire de Génie chimique,
Institut National des Sciences appliquée,
de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformation hélice-chaîne statistique des polypeptides en solution. Étude comparée par spectrométrie infrarouge de l'interaction de la poly*-L-*alanine et d'un amide modèle avec l'acide trifluoroacétique*. Note de M. **Philippe Combelas** et Mlle **Chantal Garrigou-Lagrange**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La comparaison des spectres dans la région de la bande amide I [ν (C=O)] de la poly-L-alanine et du N-méthylacétamide en solution dans des mélanges d'acide trifluoroacétique et de chloroforme montre que, contrairement à l'amide modèle, le polypeptide n'est pas protoné par l'acide : il forme avec ce dernier des complexes par liaisons hydrogène sur ses groupes carbonyle.

Cette Note concerne l'étude par spectroscopie de vibration dans la région 1500-1700 cm^{-1} de solutions de poly-L-alanine (PLA) dans des mélanges d'acide trifluoroacétique (TFA) et de chloroforme, dans des conditions où les polypeptides subissent des transitions conformationnelles du type « hélice-pelote ».

Selon les auteurs, l'interaction polypeptide-acide s'établissant au cours de ces phénomènes de transition de structure est, soit une protonation des fonctions peptidiques [(1), (2), (3)] [principaux travaux effectués par spectroscopie dans le proche infrarouge (1)], soit une association par ponts d'hydrogène [(3) à (6)] [recherches effectuées principalement par RMN (4), (6)].

L'analyse par spectroscopie infrarouge des vibrations fondamentales du groupement peptidique devrait permettre de préciser ce problème. On relève dans la littérature seulement quelques études partielles de ce genre, effectuées principalement dans la région de la vibration amide I [ν(C = O)]; leurs conclusions sont assez diverses [(3) à (7)].

Afin de faciliter l'interprétation des phénomènes, nous avons comparé le comportement de la PLA à celui d'un amide secondaire proche du motif répétitif : le N-méthylacétamide (NMA).

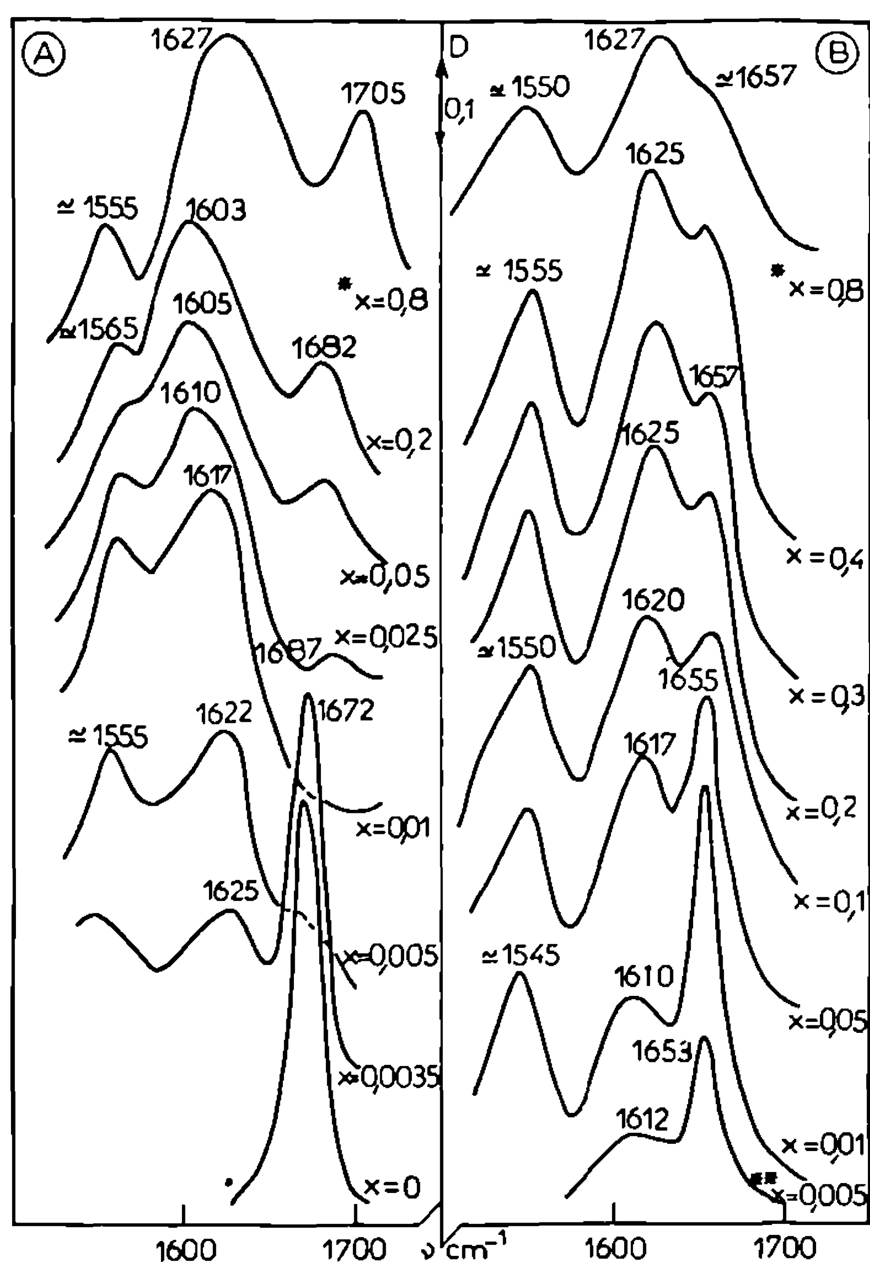
La figure 1 montre l'évolution des massifs ν(C=O) du NMA et de la PLA en solution dans des mélanges TFA-$CHCl_3$ de compositions variables. Dans le chloroforme pur, la bande ν(C=O) du NMA est située à 1672 cm^{-1} (*fig.* 1 A). Dès qu'on ajoute de l'acide, son intensité diminue au profit d'une nouvelle bande plus large qui apparaît vers 1625 cm^{-1} (11). Cette dernière est attribuable à la bande ν(C = O) amide associé des complexes par liaison hydrogène de type 1 : 1 formés entre l'acide et l'amide



(I) $H_3C(NH)C=O\ldots HOOCCF_3$

Ceci est vérifié par l'examen de la bande ν(OH) (≃ 3 490 cm⁻¹) de l'acide monomère ([8]).

A partir d'une fraction molaire en acide $x = 0{,}025$, le spectre du NMA change notablement : apparition d'une nouvelle bande vers 1687 cm⁻¹, déplacement de la bande associée (I) de 1620 cm⁻¹ environ jusqu'à



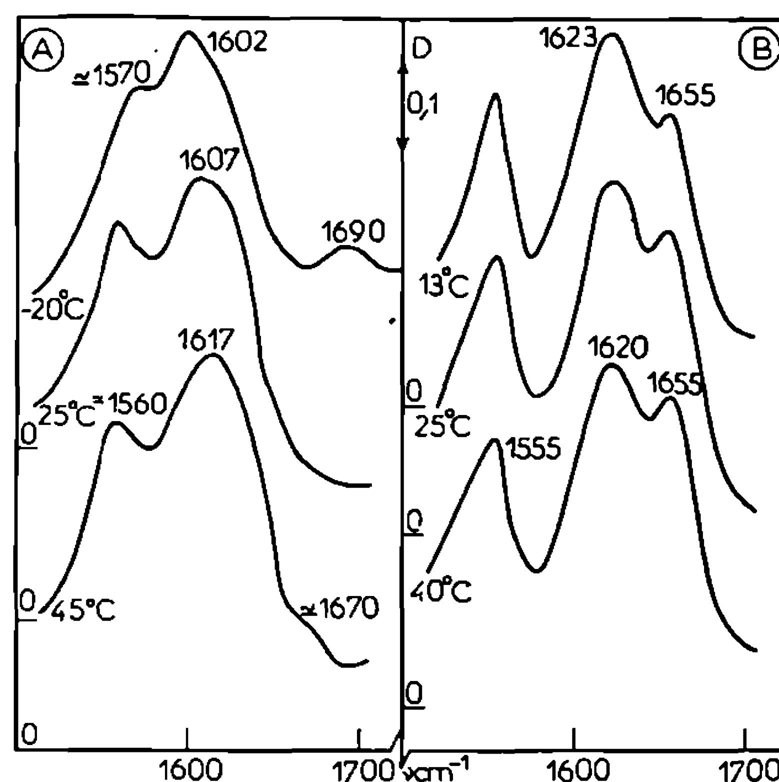


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Massifs d'absorption ν(C=O) du NMA (A) et de la PLA (B) dans des mélanges TFA-$CHCl_3$ (x : fractions molaires de TFA). Concentration en amide (ou polypeptide) : ≃ 0,08 mole/l (ou motif-gramme/l). Cellule CaF_2 0,2 mm. Spectromètre « Perkin-Elmer » 225.

★ Concentration en amide : ≃ 2 M/l (ou M-g/l). Épaisseur de la cellule : quelques microns.

★★ Concentration en polymère : ≃ 0,03 M-g/l.

Fig. 2. — Étude de l'influence de la température sur des solutions de NMA (A) et PLA (B) dans des mélanges TFA-$CHCl_3$ de fractions molaires en acide $x = 0{,}01$ (A) et $x = 0{,}3$ (B). Concentration en amide : 0,08 M/l (ou M-g/l). Cellule CaF_2 0,2 mm thermostatée ([10]).

1603 cm⁻¹ pour $x = 0{,}2$ (*fig.* 1 A). Ces modifications peuvent être expliquées par analogie avec le comportement d'amides N, N-disubstitués en solution dans des mélanges analogues, comportement analysé dans un précédent travail ([9]). La bande à 1687 cm⁻¹ est due à une vibration du cation amidium (II) formé par protonation de l'amide :



(II) $H_3C(NH)C{=}O\ldots HOOCCF_3\ (I) \rightleftharpoons [H_3C(NH)COH]^{+}\,{}^{-}OOCCF_3.$

La vibration $\nu_a(COO^-)$ attendue vers 1600 cm^{-1} est difficile à identifier; toutefois le déplacement (1620 à 1603 cm^{-1}) de la bande associée (I) doit, pour une bonne part, être dû à la contribution croissante de la vibration $\nu_a(COO^-)$. De plus, l'existence probable dans ces milieux de paires d'ions plus ou moins complexées avec le solvant rend délicate la caractérisation des groupes carboxylates. Dans le mélange le plus riche en acide, les fréquences des ions amidium et carboxylate sont plus élevées (1705 et 1627 cm^{-1}) (probablement à cause de la modification des propriétés diélectriques du milieu), elles sont toutefois très comparables à celles du N, N-diméthylacétamide dans des mélanges TFA-CH_2Cl_2 riches en acide (1698, 1624 cm^{-1}) [9].

Le comportement de la PLA est représenté sur la figure 1 B. Pour la plus faible concentration en acide exigée pour obtenir une solubilisation suffisante du polymère, on distingue la bande $\nu(C=O)$ (1653 cm^{-1}) caractéristique des structures hélicoïdales et une bande plus large vers 1612 cm^{-1}. Par additions successives d'acide, cette dernière devient prédominante. Par analogie avec le NMA, nous l'attribuons aux complexes formés par liaison hydrogène (I) entre le polymère et l'acide, cette interaction prenant place au détriment de l'association intramoléculaire : =C=O...HN=. Notons que la complexation du polymère est beaucoup moins rapide que celle du NMA : ceci est visible lorsqu'on compare les spectres de NMA et PLA pour $x = 0{,}01$ par exemple (*fig.* 1 A et 1 B), ou bien quand on examine le spectre de l'acide dans la région $\nu(OH)$ monomère [8].

Soulignons enfin que, contrairement au NMA, on n'observe pas dans les spectres de la PLA en solutions très riches en acide (*fig.* 1 B) les bandes précédemment attribuées à la protonation. On ne constate qu'une augmentation du nombre de motifs peptidiques associés à l'acide caractérisés par la bande à $\simeq$1620 cm^{-1} [12]. Dans l'acide presque pur, on remarque qu'une faible proportion de segments hélicoïdaux subsiste encore (épaulement $\simeq$ 1657 cm^{-1}).

L'interprétation qui vient d'être donnée est vérifiée par la mise en évidence de la réversibilité de ces phénomènes d'association et de protonation sous l'influence de la température (*fig.* 2). Le réchauffement de solutions acides de NMA (*fig.* 2 A) et de PLA (*fig.* 2 B) initialement à 25°C diminue le nombre de groupes amide associés à l'acide alors qu'un refroidissement déplace les équilibres en sens inverse et favorise de plus la protonation dans le cas du NMA (*fig.* 2 A).

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Klotz et coll. [1] qui ont conclu à la protonation des polypeptides par les acides carboxyliques halogénés. Par contre, ils confirment l'hypothèse de ponts d'hydrogène polymère-acide avancée par certains auteurs, principalement ceux ayant travaillé par RMN [[4], [6]].

Une étude plus détaillée des autres vibrations fondamentales amide et acide perturbées par l'interaction PLA-TFA (en particulier les vibrations

des groupes NH amide et C=O acide) est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) I. M. KLOTZ, S. F. RUSSO, S. HANLON et M. A. STAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4774; M. A. STAKE et I. M. KLOTZ, *Biochem.*, 5, 1966, p. 1726; S. HANLON et I. M. KLOTZ, *Developments in Appl. Spectros.*, 6, 1968, p. 219 (et références citées à l'intérieur).

([2]) J. H. BRADBURY et M. D. FENN, *Aust. J. Chem.*, 22, 1969, p. 357.

([3]) B. Z. VOLCHEK et A. V. PURKINA, *Vysokomd. Sœdin.*, A 9, 1967, p. 1257; A 11, 1969, p. 1563.

([4]) W. E. STEWART, L. MANDELKERN et R. E. GLICK, *Biochem.*, 6, 1967, p. 143 et 150; A. TAKAHASHI, L. MANDELKERN et R. E. GLICK, *Biochem.*, 8, 1969, p. 1673.

([5]) C. LAPP et J. MARCHAL, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 1032.

([6]) E. M. BRADBURY et H. W. E. RATTLE, *Polymer*, 9, 1968, p. 201.

([7]) T. IIO et S. TAKAHASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1970, p. 515.

([8]) P. COMBELAS, Résultats non publiés.

([9]) P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON et M. REY-LAFON, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 668.

([10]) P. PINEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

([11]) L'absorption située vers 1555 cm^{-1} est due à la bande amide (II). Son intensité et sa position sont imprécises à cause de la forte absorption du chloroforme dans cette région.

([12]) La fréquence de cette bande croît par addition d'acide jusqu'à 1627 cm^{-1} (probablement par effet de milieu); sa position est alors identique à celle du NMA dans les mêmes conditions (*fig.* 1 A), mais comme le montre l'analyse de l'ensemble des spectres, cette coïncidence n'est pas la conséquence de comportements identiques.

(Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine universitaire, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE. — *Taux de « zwittérions » d'amino-acides aromatiques en solution.* Note (*) de M. **Ivan Mentre**, présentée par M. Henri Normant.

L'utilisation de méthodes nouvelles a permis de calculer à des températures comprises entre — 110 et + 50°C, le taux de « zwittérions » (Z) des acides amino-benzoïques et de 8 acides aminonaphtoïques dans des solvants mixtes eau-méthanol de composition variée. En solution aqueuse à 20°C, le taux de Z est compris entre 4 % (acide paraaminobenzoïque) et 98 % (acide amino-8 naphtoïque-1).

Les études de l'équilibre de tautomérie entre molécule (M) : $H_2N—R—COOH$ et « zwittérion » (Z) : $H_3^+N—R—COO^-$ d'aminoacides aromatiques faites jusqu'à présent [(1) à (4)] n'ont été développées que dans un seul milieu (l'eau) et le plus souvent à une seule température (20 ou 25°C).

Nous avons montré précédemment [(5), (6)] que les constantes d'ionisation d'aminoacides aromatiques peuvent être déterminées simplement par mesures spectrophotométriques ou potentiométriques dans l'eau et les mélanges eau-méthanol, sur une gamme de température comprise entre + 50 et — 110°C.

L'écriture des équilibres qui existent entre les différentes formes de l'aminoacide, neutres ou ioniques, en fonction du pH de la solution, permet de constater qu'il manque une relation pour que chacune des constantes de dissociation vraie puisse être déterminée (5) directement. C'est pourquoi le calcul des constantes vraies, à partir des constantes apparentes mesurées, nécessite l'introduction d'hypothèses, et peut être entrepris suivant deux voies différentes :

a. Une hypothèse extrathermodynamique visant à estimer l'influence de l'un des substituants sur une ionisation, permet de fixer la constante vraie correspondante et de calculer les autres.

b. Le déplacement de l'équilibre de tautomérie, en précisant les caractéristiques de M et Z, rend possible la détermination de chaque constante, sans faire aucune hypothèse sur les équilibres.

Seule la première méthode a été employée jusqu'alors, la technique la plus courante consistant à étudier l'ionisation de l'amine en remplaçant le groupe substituant —COOH par le groupe —COOR, où R représente un radical alkyle.

Nous avons employé cette approximation classique (5), mais nous en proposons deux nouvelles qui donnent, dans la plupart des cas, des résultats tout à fait concordants.

1° L'utilisation d'une relation semblable à celle que propose Robinson (7) permet le calcul du pK de l'amine substituée par COO^- (pK_{Ax}) à partir

de celui du phénol ou du naphtol (pK_{Px}) substitué par le même groupe, en posant :

(1) $$pK_{Ax} = a\,pK_{Px} + b.$$

2° L'analogie de comportement entre les groupes —OH et —NH_2, mise en évidence par la relation de Robinson, ne se limite pas aux valeurs de pK

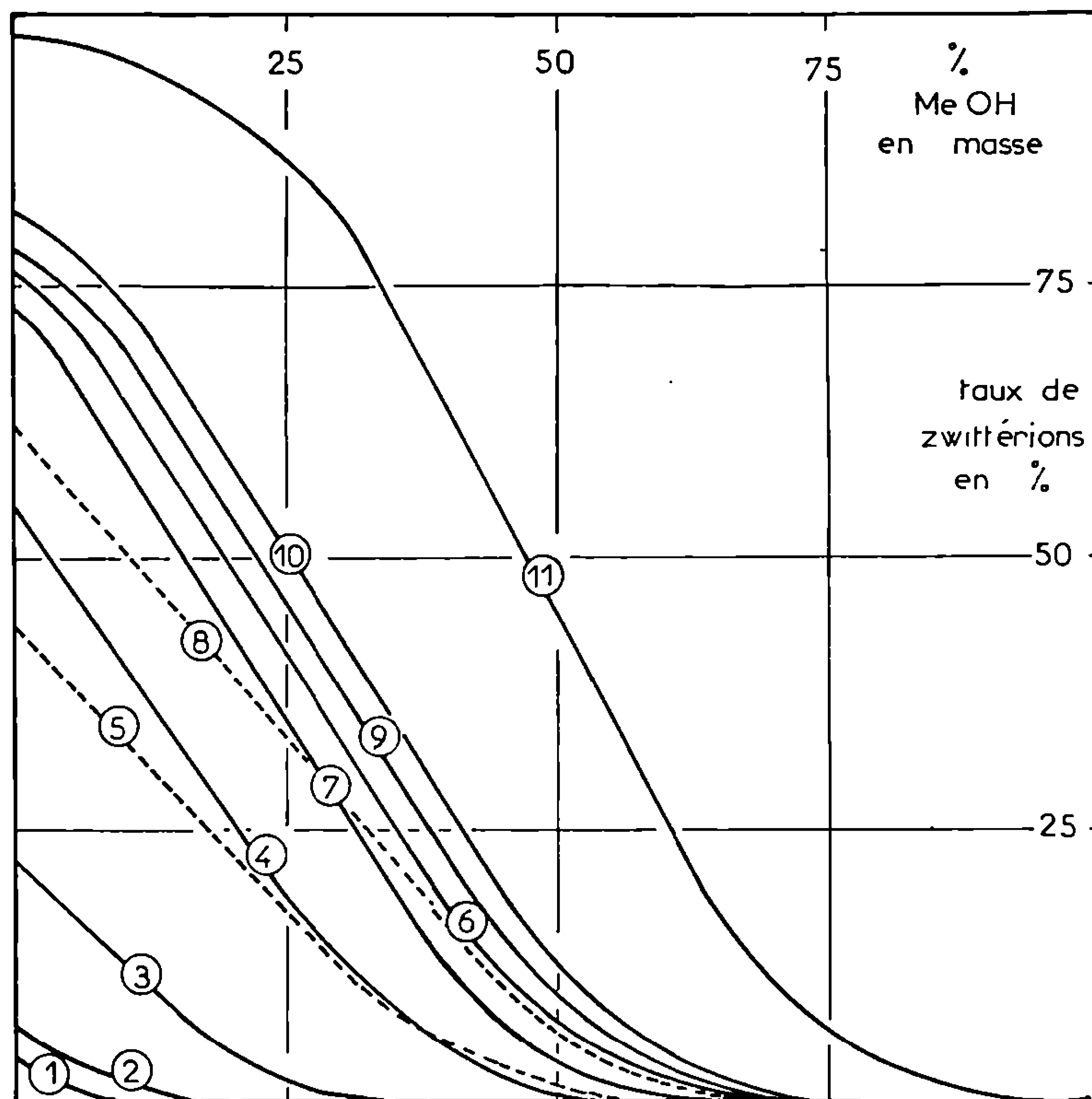


Fig. 1. — Variation du taux de « zwittérions » avec la composition du mélange solvant à + 20°C :

— Acides amino-2 (4), amino-3 (9), amino-4 (1) benzoïques;

— Acides amino-3 (10), amino-4 (2), amino-5 (6), amino-6 (7), amino-8 (11) naphtoïques-1;

— Acides amino-1 (3), amino-3 (8), amino-4 (5) naphtoïques-2.

des phénols et des ions anilinium, et nous avons pu proposer ([8]) une corrélation simple liant les pK (dans un solvant S) d'acides carboxyliques aromatiques substitués par l'un ou l'autre de ces deux groupes, en écrivant

(2) $$pK_{-OH} = pK_{-NH_2} + c.$$

Quelques valeurs de a, b, c, correspondant aux équations (1) et (2), sont données à titre d'exemple, dans le tableau; les numérotations sont celles de la figure 1.

TABLEAU.

		Aminoacide n°						
		1.	2.	5.	6.	7.	9.	10.
Éq. (1).	a	1,31	1,20	1,20	1,20	1,20	1,34	1,20
	b	—8,38	—7,56	—7,36	—7,33	—7,26	—8,78	—7,32
Éq. (2).	c	0,39	—	—	—0,01	0,12	0,12	—

Le déplacement de l'équilibre de tautomérie, soulève quelques difficultés d'ordre expérimental, mais il permet de suivre « en continu » les variations de composition du mélange X = M + Z dont les caractéristiques sont telles qu'il se comporte comme une entité unique vis-à-vis des réactions acide-base.

L'enregistrement du spectre ultraviolet de la forme intermédiaire X, pour des teneurs en méthanol croissantes dans le mélange solvant, montre

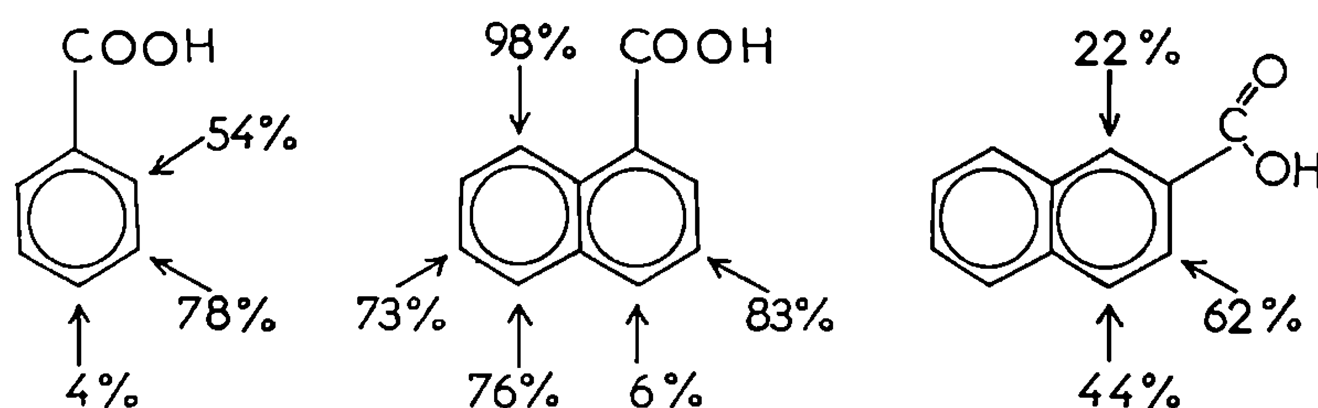


Fig. 2. — Taux de « zwittérions » à + 20°C en solutions aqueuses des acides aminobenzoïques et naphtoïques étudiés.

le remplacement progressif de Z par M dans ce mélange. La détermination expérimentale du rapport Z/M conduit au calcul direct de toutes les constantes vraies, sans faire intervenir d'hypothèse extrathermodynamique. Nous avons pu, ainsi, obtenir le taux de « zwittérions » à 20° dans une suite de mélanges eau-méthanol pour des acides aminobenzoïques et naphtoïques variés (*fig.* 1).

Enfin, si le mélange peut être refroidi suffisamment pour faire évoluer complètement l'équilibre de tautomérie vers la formation de « zwittérions » purs, l'obtention du spectre de Z permet d'arriver à trois types de résultats :

1° Le taux de « zwittérions » est calculable à toute température. Dans un mélange contenant 43,2 % de méthanol en masse, le refroidissement d'une solution d'acide amino-8 naphtoïque-1 — qui, à 20°C dans ce milieu, est sous forme dipolaire à 56 % — permet d'observer à — 54°C le spectre de Z pur, alors que le réchauffement de cette même solution jusqu'à + 57°C montre que la forme M existe pratiquement seule.

2° La connaissance des constantes vraies à ces diverses températures permet de calculer les valeurs thermodynamiques ΔH et ΔS correspondant à chaque équilibre, et en particulier à celui entre M et Z.

3° Le calcul du taux de « zwittérions » à toute température permet de contrôler la valeur obtenue à + 20°C par les autres méthodes.

Grâce à l'utilisation simultanée de ces diverses techniques, nous avons pu obtenir dans des conditions de précision excellentes (incertitude maximale sur le taux de « zwittérions » inférieure à 8 %) le pourcentage de forme dipolaire des aminoacides étudiés, en solution aqueuse à 20°C. La figure 2 résume les résultats obtenus dans ces conditions.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) E. J. COHN et J. T. EDSALL, *Proteins Aminoacids, Peptides*, Reinhold Co, New-York, 1943.

(2) A. BRYSON et R. W. MATTHEWS, *Austr. J. Chem.*, 14, 1961, p. 237.

(3) J. J. CHRISTENSEN, D. P. WRATHALL, R. M. IZATT et D. O. TOLMAN, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 3001.

(4) H. SCHMID, H. SOFER, et H. PLESCHBERGER, *Monat. Chem.*, 98, 1966, p. 353.

(5) R. GABORIAUD, I. MENTRE et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1093.

(6) I. MENTRE, R. GABORIAUD, G. HUI BON HOA, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2332.

(7) R. A. ROBINSON, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 68 A, n° 2, 1964, p. 159.

(8) I. MENTRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1583.

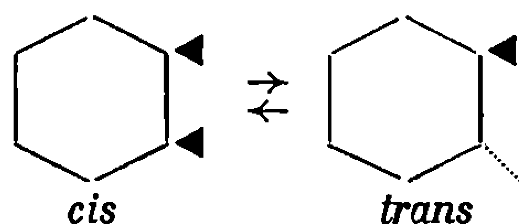
(Physicochimie des Solutions,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Comparaison de l'activité de catalyseurs platine sur alumine pour les réactions de déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane et d'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane.* Note (*) de

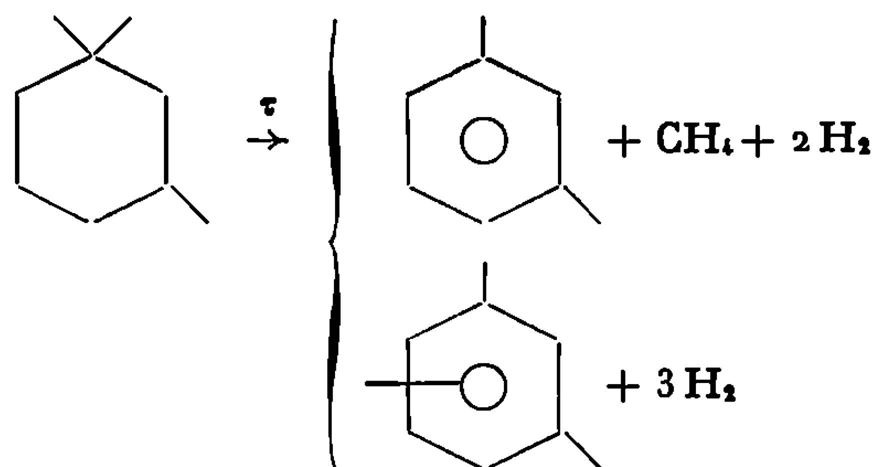
M. RAYMOND MAUREL, Mme GINETTE LECLERCQ et M. LUCIEN LECLERCQ, transmise par M. Marcel Prettre.

Les activités pour la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane à 310°C (dont la vitesse est proportionnelle à l'aire métallique) et pour l'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane *cis* à 180°C de catalyseurs platine sur alumine d'aire variable sont dans un rapport constant quels que soient la teneur en métal sur le support et le traitement thermique subi par le catalyseur. On en conclut que l'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane *cis* se produit sur tous les sites métalliques superficiels.

Nous avons appliqué la réaction d'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane *cis* dont l'équation s'écrit :



à la mesure de l'activité métallique de catalyseurs au platine déposé sur alumine dont nous avons fait varier l'aire métallique en modifiant la teneur en métal et la température de prétraitement. Nous avons ensuite comparé les valeurs ainsi obtenues à l'activité des mêmes catalyseurs pour la réaction de déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane que nous avions étudiée précédemment [1] :



Chaque molécule d'hydrocarbure ayant réagi produit trois molécules gazeuses. Pour calculer le taux de transformation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane, il suffit de mesurer le débit de gaz à la sortie du réacteur. Le catalyseur s'encrasse, mais après 20 mn environ, la courbe $1/\tau = f$ (temps) devient une droite qui, par extrapolation au temps zéro, nous donne le taux de conversion initial et donc l'activité du platine dans cette réaction.

Roger et Barbaux [2] ont montré que, sur platine-alumine, la vitesse spécifique de cette réaction, exprimée en moles par heure et par gramme de métal, est proportionnelle à l'aire métallique mesurée par chimisorptions successives d'hydrogène et d'oxygène, à condition toutefois que le catalyseur ait été traité sous hydrogène au moins à 500°C. Nous avons donc une mesure indirecte de l'aire du platine.

L'étude de la vitesse d'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane *cis* a été réalisée dans un réacteur à flux, identique à celui qui a été utilisé pour la réaction précédente, et dans les conditions suivantes : vitesse

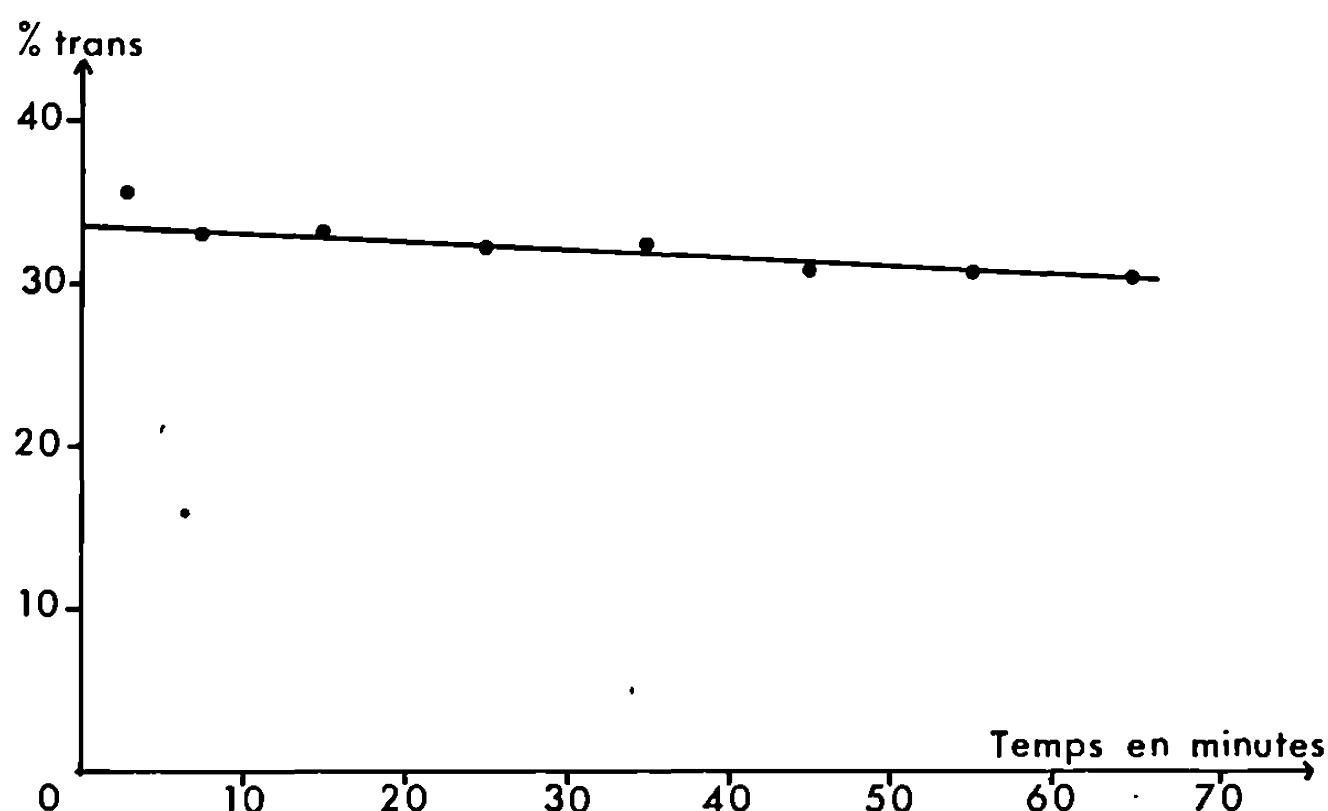


Fig. 1. — Courbe d'encrassement d'un $Pt\text{-}Al_2O_3$ à 1 %-0,5 g $Pt\text{-}Al_2O_3$.
$v_l = 2$ cm³/h; $p_{H_2} = 0,9$ atm; T = 180°C.

d'injection de l'hydrocarbure, 2 cm³/h, soit 0,0142 mole/h; $p_{H_2} = 0,9$ atm; $P_{totale} = 1$ atm; T = 180°C.

Les produits sont recueillis et analysés par chromatographie toutes les 10 mn. La courbe d'encrassement $\tau = f$ (temps) est une droite de pente faible (*fig.* 1) dont l'extrapolation nous permet de calculer la vitesse d'épimérisation en moles/h/g de platine.

Les catalyseurs utilisés étaient des platines sur alumine à 0,2, 0,5 et 1 % en métal, préparés par imprégnation de l'alumine « Péchiney » SAP 350 (aire spécifique, 330 m²/g) en grains de 0,1 mm de diamètre avec une solution d'acide chloroplatinique, puis réduction à 300°C. Ces catalyseurs étaient testés, soit après simple réduction à 300°C, soit après traitement sous hydrogène pendant 2 ou 10 h à 500, 600 ou 800°C. Nous avons ainsi obtenu des catalyseurs d'aires métalliques très différentes.

On appellera respectivement a_1 et a_2 les activités des catalyseurs pour la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane à 310°C et pour l'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane à 180°C.

Nous avons d'abord constaté que, pour les catalyseurs seulement réduits à 300°C sans traitement thermique ultérieur, les activités a_1 et a_2 sont insensibles à la teneur en platine :

$$a_1 = 0,314 \pm 0,007 \text{ mole/h/g de platine,}$$
$$a_2 = 0,963 \pm 0,32 \quad » \quad »$$

Un traitement sous hydrogène pendant 2 h à 500°C ne modifie pas les activités a_1 et a_2 des catalyseurs à 0,5 et 1 %, mais divise par 2 environ celles du platine-alumine à 0,2 %.

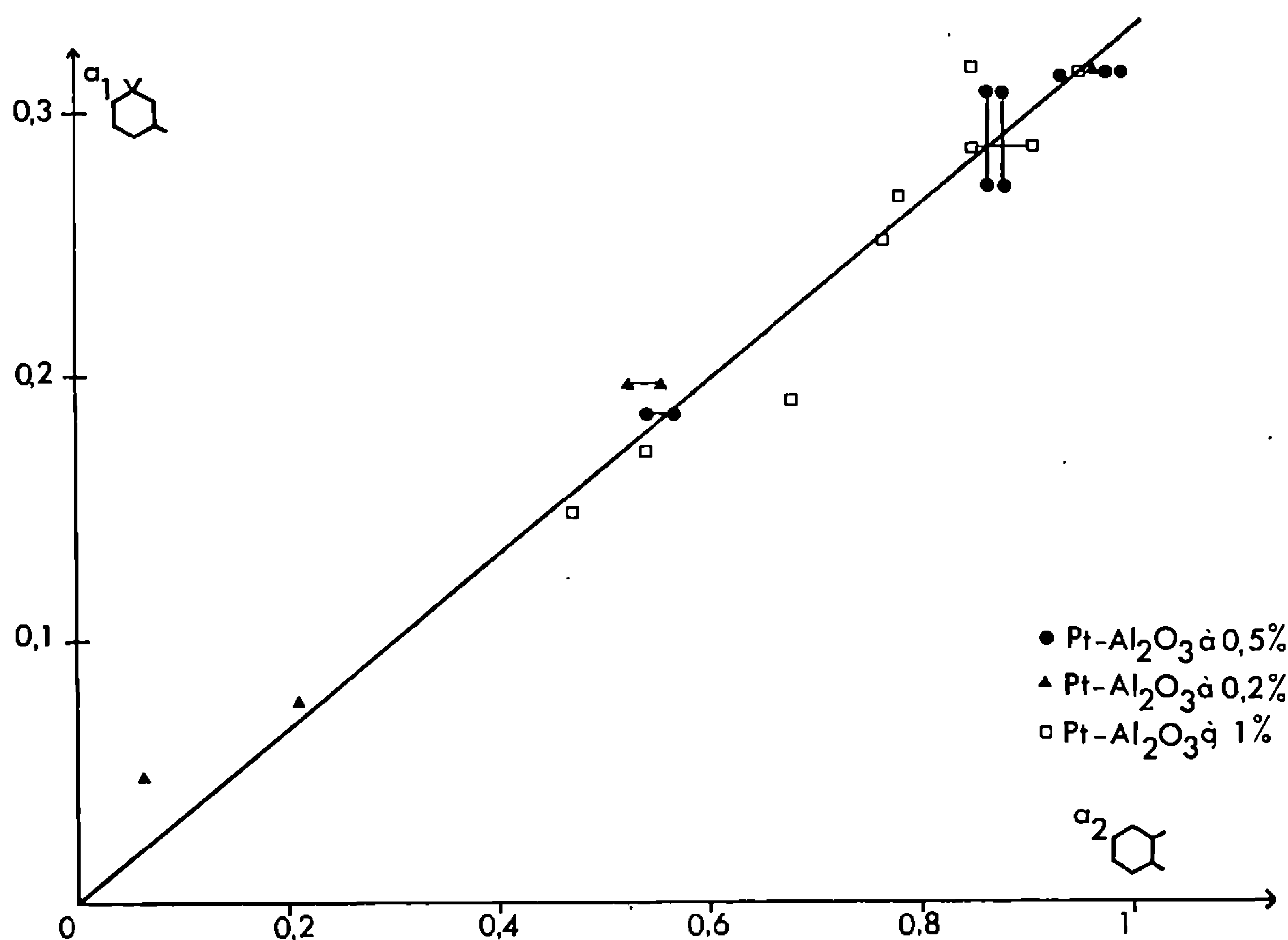


Fig. 2. — Activité $a_1 = f(a_2)$ pour une série de catalyseurs Pt-Al_2O_3.
Les points reliés l'un à l'autre correspondent à deux mesures différentes sur un même catalyseur.

Le fait de porter les catalyseurs sous hydrogène à 600 ou 800°C diminue fortement leur activité spécifique.

Nous avons tracé la courbe $a_1 = f(a_2)$ sur la figure 2 : c'est une droite passant par l'origine et de pente 0,33 environ. Les deux activités a_1 et a_2 sont proportionnelles et la vitesse de l'épimérisation du diméthyl-1.2 cyclohexane *cis* est donc proportionnelle à l'aire du métal. Cette réaction serait donc une réaction « facile » ou « insensible à la structure » selon Boudart ([3]), c'est-à-dire qu'elle se produit sur tous les sites métalliques du catalyseur. On trouve de nombreux exemples de réactions faciles : entre autres, l'oxydation de l'anhydride sulfureux ([4]), l'hydrogénation

du cyclopropane ([5]), l'échange hydrogène-deutérium, l'hydrogénation d'oléfines, la déshydrogénation du cyclohexane [([6]), ([7])], l'hydrogénation du benzène ([8]).

Il faut noter cependant que, d'après Roger et Barbaux ([2]), pour que la vitesse de déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane soit proportionnelle aux mesures de chimisorption, il faut que le $Pt-Al_2O_3$ ait été traité au moins à 500°C. Or nous avons trouvé que les activités a_1 et a_2 sont proportionnelles quel que soit le traitement subi par les catalyseurs. On peut donc penser qu'il y a, entre les mécanismes des deux réactions une parenté encore plus grande que celle qui existe entre deux réactions « faciles » quelconques.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) R. Maurel et J. E. Germain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 930.

([2]) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 1041.

([3]) M. Boudart, *Advances in Catalysis*, 20, 1969, p. 158.

([4]) G. K. Boreskov et V. S. Chesalova, *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 1956, p. 2560.

([5]) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty et C. Girvin Harkins, *J. Catalysis*, 6, (1), 1966, p. 92.

([6]) O. M. Poltorak et V. S. Boronin, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 1476 et 2491.

([7]) O. M. Poltorak et V. S. Boronin, *Zh. Fiz. Khim.*, 40, 1966, p. 2671 et 2990.

([8]) P. C. Aben, J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *4th International Congress on Catalysis*, Moscow, Preprint 31.

(*Groupe de recherches sur la Catalyse organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude, à l'aide de la microscopie électronique à balayage, de la corrosion intergranulaire de l'aluminium.* Note (*) de M. Michel Froment et Mme Colette Vignaud, présentée par M. Jean Wyart.

Étude de la corrosion intergranulaire de bicristaux orientés d'aluminium mis en présence de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. La microscopie électronique à balayage permet d'atteindre la profondeur et l'angle d'ouverture des sillons apparus, au cours de l'attaque, le long des joints de flexion symétriques autour de ⟨ 001 ⟩. On trouve une évolution caractéristique de la pénétration intergranulaire en fonction de la désorientation.

Un certain nombre de travaux ont mis en évidence l'influence de la désorientation entre les grains sur l'importance de l'attaque des joints de métaux purs [(1), (2)] ou d'alliages (3). Il est bien établi que l'augmentation de la désorientation θ entre les grains, jusqu'à une valeur d'environ 20° entraîne une pénétration intergranulaire de plus en plus profonde. En revanche on ne dispose que de peu de données sur l'influence des fortes désorientations sur la corrosion intergranulaire. Ainsi O. P. Arora et M. Metzger (4) ont trouvé que la profondeur de l'attaque intergranulaire de bicristaux d'aluminium, immergés dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, semblait indépendante de la désorientation, au-delà de 20°. Par contre, au cours de la corrosion intergranulaire de bicristaux d'aluminium dans l'eau chaude J. Y. Boss et C. Goux (5) ont mis en évidence une évolution caractéristique de la pénétration intergranulaire en fonction de la désorientation. Les faibles valeurs des pénétrations intergranulaires, dans le cas des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (quelques microns), et la méthode de mesure mise en œuvre (microscopie optique), laissent supposer que l'imprécision des mesures a pu masquer une évolution de la corrosion en fonction de la désorientation.

Nous montrerons dans cette Note que la microscopie électronique à balayage permet une étude quantitative de l'attaque intergranulaire de l'aluminium dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

Nous avons utilisé une série de bicristaux d'aluminium pur, présentant des joints de flexion symétrique autour de ⟨001⟩ et qui ont été préparés au Département de Métallurgie de l'École des Mines de Saint-Étienne; la désorientation entre deux cristaux est repérée par l'angle θ compris entre 10 et 85°. Après polissage électrolytique les bicristaux sont immergés 290 h dans une solution aqueuse contenant 10 % en volume d'acide chlorhydrique et maintenue à 20°C. Après ce traitement, on prépare des répliques plastiques recouvertes d'une mince couche d'or. Ces répliques sont observées au microscope électronique à balayage sous une incidence de 80°.

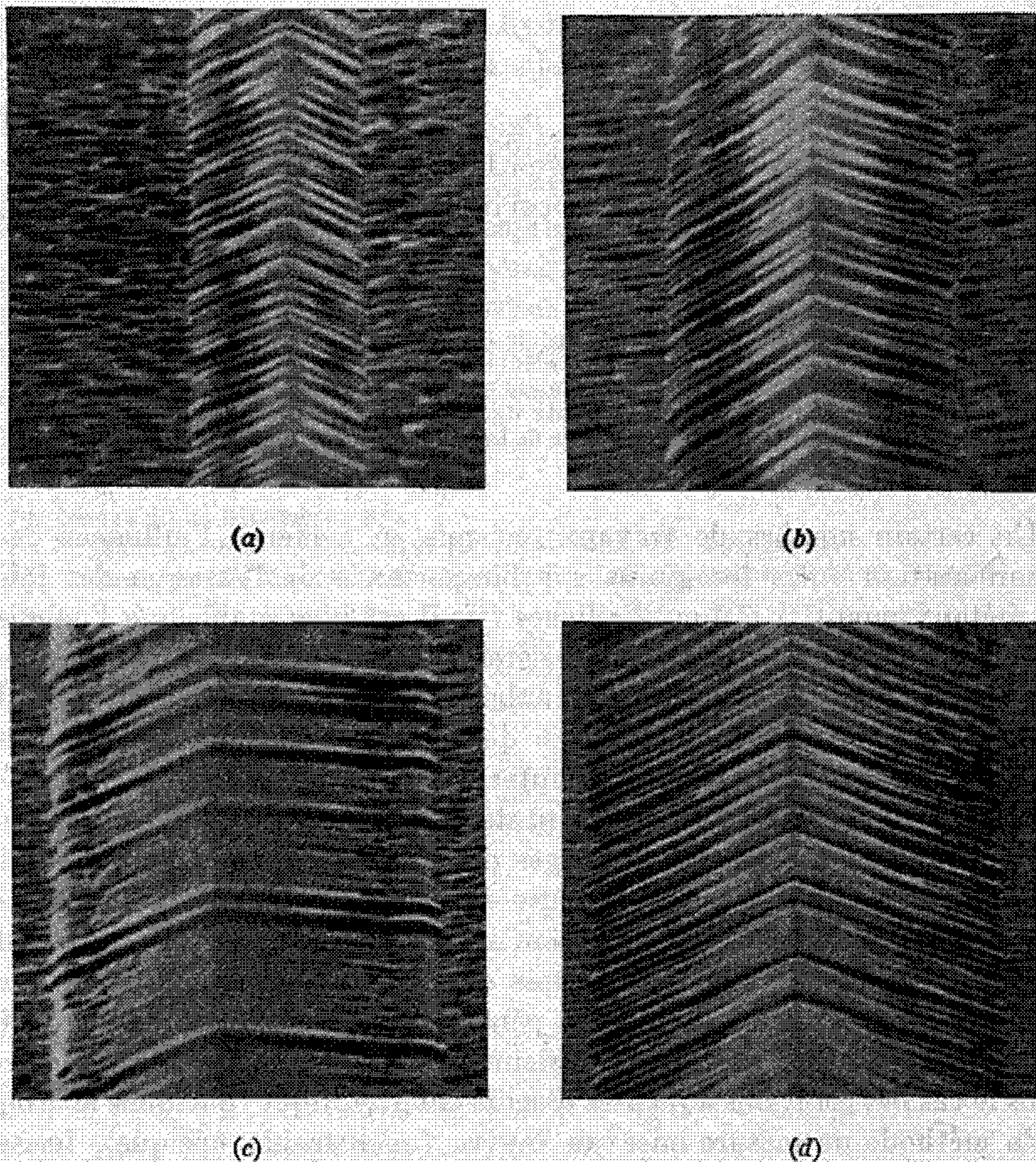


Fig. 1. — Observation au microscope électronique à balayage des sillons apparus après attaque des joints de bicristaux possédant diverses désorientations θ. (G × 7 000.)

1 a. — $\theta = 15°$. 1 b. — $\theta = 28°$. 1 c. — $\theta = 37°$. 1 d. — $\theta = 53°$.

La figure 1 montre, à titre d'exemple, l'aspect des joints observé pour 4 valeurs de la désorientation θ. L'attaque entraîne la formation d'un sillon à bords nets; elle fait également apparaître, tout le long du joint, la trace des plans {001}. L'examen des clichés permet d'atteindre l'angle d'ouverture α et la profondeur h des sillons; l'incertitude des mesures est de l'ordre de 2° sur α et de 0,03 μ sur h.

La figure 2 montre l'évolution de α et h en fonction de la désorientation θ; chaque point est la moyenne de mesures effectuées à quatre

endroits différents du joint. Les courbes de la figure 2 mettent en évidence, comme cela avait déjà été remarqué ([5]), une évolution rapide de l'attaque au voisinage de $\theta = 0$ et plus lente au voisinage de $\theta = 90°$. En outre, on observe une variation caractéristique de l'attaque intergranulaire

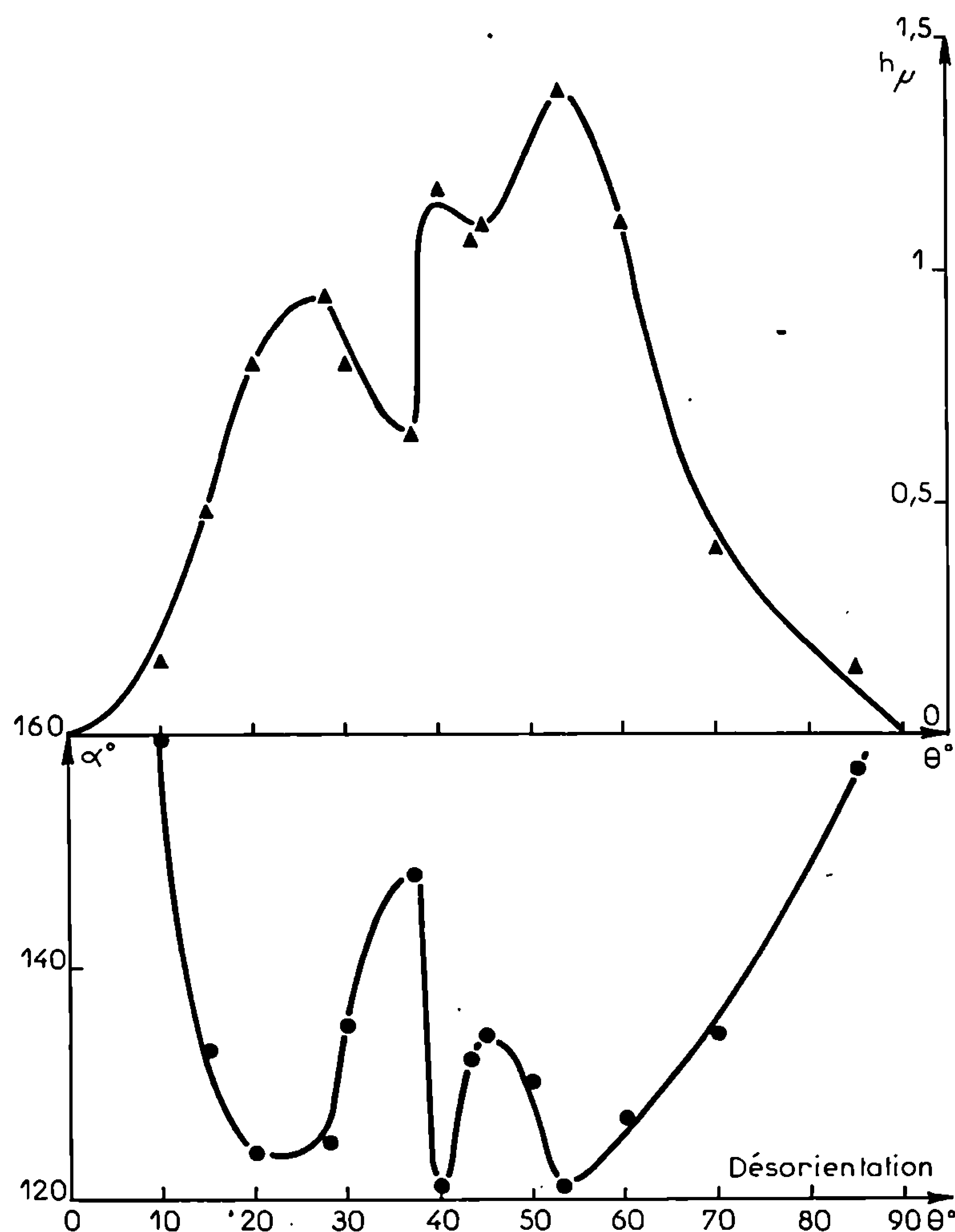


Fig. 2. — Influence de la désorientation θ sur l'angle d'ouverture α (degrés) et la profondeur *h* (microns) des sillons apparus après attaque des joints de flexion symétriques autour de ⟨ 001 ⟩.

pour des valeurs de θ comprises entre 20 et 60°. Ainsi les bicristaux ayant des désorientations de 36°52′ et 53°08′, correspondant aux joints de macle {013} et {012}, ont un comportement très particulier vis-à-vis de la corrosion intergranulaire; il pourrait être rapproché de celui observé au cours du fluage intergranulaire ([6]). Cependant, l'évolution de l'attaque intergranulaire que nous avons mise en évidence ne peut pas être direc-

tement rattachée à celle de l'énergie des joints, surtout dans le domaine des désorientations comprises entre 20 et 70° ([7]). Ceci laisserait supposer l'intervention d'autres facteurs comme une ségrégation d'impuretés au niveau des joints dont l'importance pourrait dépendre de la désorientation ([8]).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) P. LACOMBE et N. YANNAQUIS, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 921.
([2]) J. MIELUCH et M. SMIALOWSKI, *Corros. Sci.*, 4, 1969, p. 237.
([3]) J. R. LEGGETT et H. W. PAXTON, *Corros. Sci.*, 2, 1962, p. 217.
([4]) O. P. ARORA et M. METZGER, *Trans. Mettallurg. Soc. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 1205.
([5]) J. Y. BOOS et C. GOUX, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 978.
([6]) M. BISCONDI et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, 1968, p. 167.
([7]) G. C. HASSON et C. GOUX, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1048.
([8]) J. LE COZE, C. RANSON et C. GOUX, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1120.

(*Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.,*
Physique des liquides et Électrochimie,
associé à la Faculté des Sciences de Paris,
Tour 22,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Population du second état triplet du biacétyle.* Note (*)
de MM. **Michel Bouchy, Jean-Claude André, Jacques Lemaire** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de l'influence de divers facteurs macroscopiques sur la photoénolisation du biacétyle permet de proposer un mécanisme de population du second état triplet, lorsque le biacétyle est excité dans son premier ou son second état singulet.

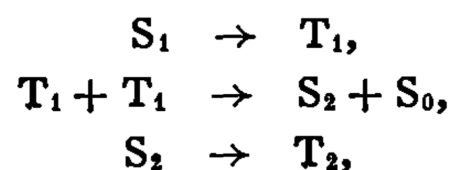
Dans un précédent travail, nous avons mis en évidence l'existence d'un second état triplet T_2 du biacétyle, précurseur de la photoénolisation du biacétyle [1].

Nous proposons ici un mécanisme de population de T_2, lorsque le biacétyle est excité, en solution aqueuse, dans l'un ou l'autre de ses deux premiers états singulets S_1 et S_2.

Il est important de noter que, par excitation du biacétyle dans son premier ou dans son second état singulet [2], le produit énolique apparaît comme identique et que les expériences d'inhibition de la photoénolisation donnent les mêmes résultats [3]. Ceci justifie l'identité de l'état précurseur T_2 dans l'un ou l'autre cas.

1. Excitation dans le premier état singulet S_1. — L'énergie de l'état triplet T_2 a été évaluée à environ 70 kcal/mole [1]; l'énergie de l'état singulet S_1 étant de 66 kcal/mole, il est donc nécessaire que la molécule puisse acquérir de l'énergie pour passer de S_1 à T_2.

La population de T_2 peut être interprétée par une annihilation entre deux molécules dans l'état triplet T_1 selon



$$\begin{aligned} S_1 &\rightarrow T_1, \\ T_1 + T_1 &\rightarrow S_2 + S_0, \\ S_2 &\rightarrow T_2, \end{aligned}$$

la transition $S_1 \rightarrow T_1$ étant très efficace, puisque son rendement quantique est de l'ordre de 1 [4].

Cependant, si un tel mécanisme était le principal responsable de la population de T_2, le rendement quantique de formation de T_2 (et donc le rendement quantique d'énolisation $\varphi_{\text{énol}}$) serait proportionnel à I_a, intensité absorbée; or on observe expérimentalement que $\varphi_{\text{énol}}$ est proportionnel à $I_a^{0,1}$. Il n'y a donc qu'une participation restreinte de ce processus à la population de T_2.

Le gain énergétique peut être réalisé par activation vibrationnelle : l'influence de la température sur le rendement quantique $\varphi_{\text{énol}}$ indique qu'il existe une énergie d'activation de 5 à 6 kcal/mole de la photoénoli-

sation, par excitation dans le premier état singulet. Au contraire, il n'existe pas d'énergie d'activation mesurable par excitation du biacétyle dans le second état singulet. Comme, dans les deux cas, l'énol provient du même état triplet T_2, c'est donc dans les transitions intersystèmes $S_1 \rightarrow T_2$ ou $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_2$ qu'interviendrait l'activation vibrationnelle.

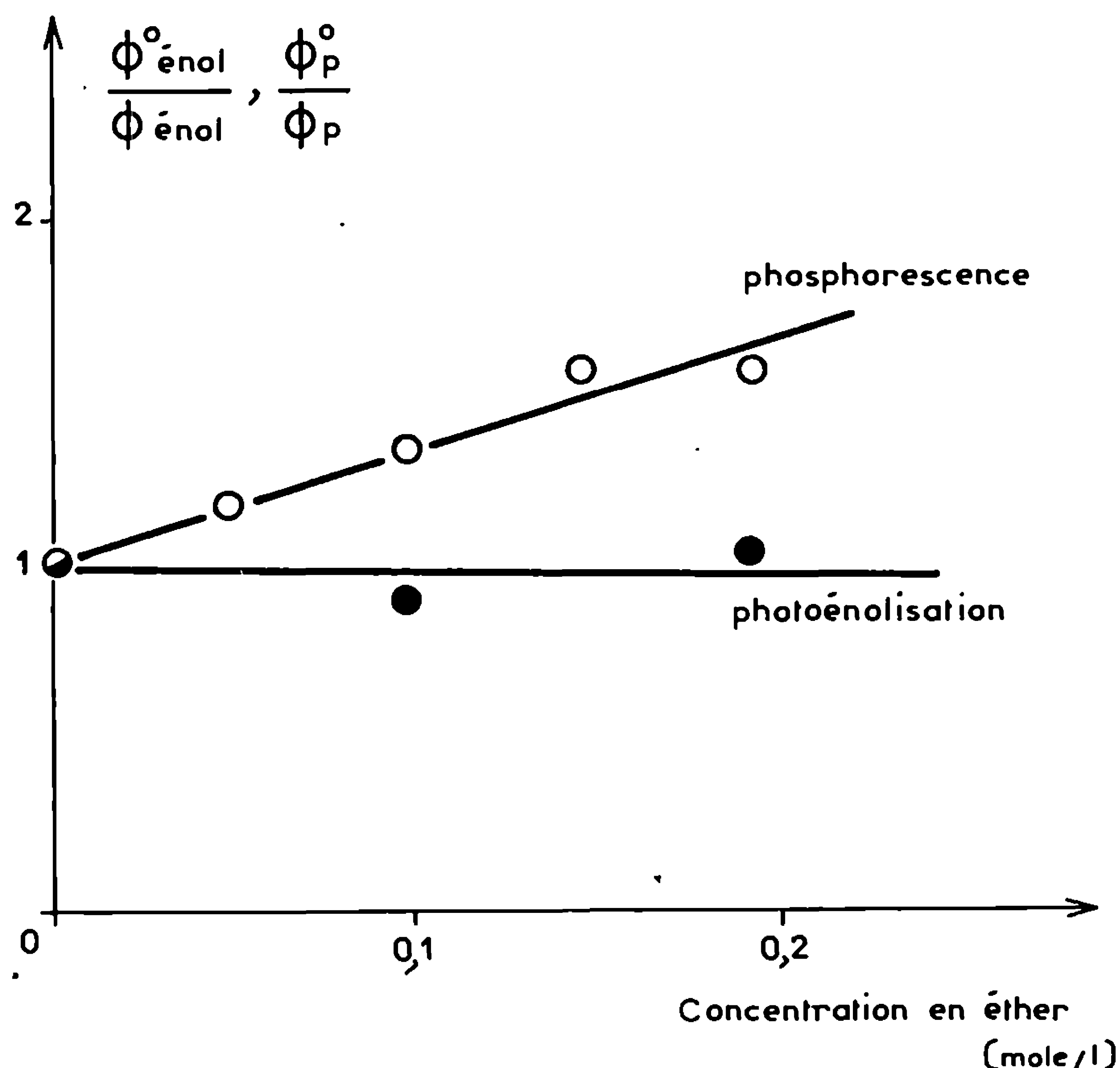


Fig. 1. — Influence de l'éther diéthylique sur la phosphorescence et sur la photoénolisation du biacétyle.

L'indice ° est relatif à la solution exempte d'inhibiteur. $\varphi_{énol}$: rendement quantique de photoénolisation; φ_P : rendement quantique de phosphorescence; $I_a \simeq 10^{-7}$ E.cm^{-3}.s^{-1}; $\theta \simeq 20°$C.

L'écart énergétique entre S_1 et T_2 est de l'ordre de 4 kcal/mole, celui entre T_1 et T_2 de l'ordre de 13 kcal/mole. Seule la première transition $S_1 \rightarrow T_2$ est compatible avec notre estimation expérimentale de l'énergie d'activation.

Remarquons que, si le rendement de la transition $S_1 \rightarrow T_1$ est voisin de 1, ceci n'exclut pas la transition $S_1 \rightarrow T_2$, le rendement en énol étant très faible (environ 5.10^{-3}).

On peut vérifier que T_1 n'est pas un intermédiaire de la transition $S_1 \rightarrow T_2$, en montrant que l'on peut désactiver sélectivement T_1 sans modifier la concentration stationnaire de T_2. On constate, en effet, que l'éther diéthylique [5] inhibe l'émission de phosphorescence (processus issu de T_1) sans

affecter la photoénolisation (processus issu de T_2) (*fig.* 1); avec l'alcool isopropylique on observe une inhibition de la phosphorescence plus marquée que celle de la photoénolisation; de tels effets s'interprètent aisément en tenant compte de la durée de vie très courte de T_2 (de l'ordre de 10^{-6} s) par rapport à celle de T_1 (de l'ordre de 10^{-3} s) ([4]).

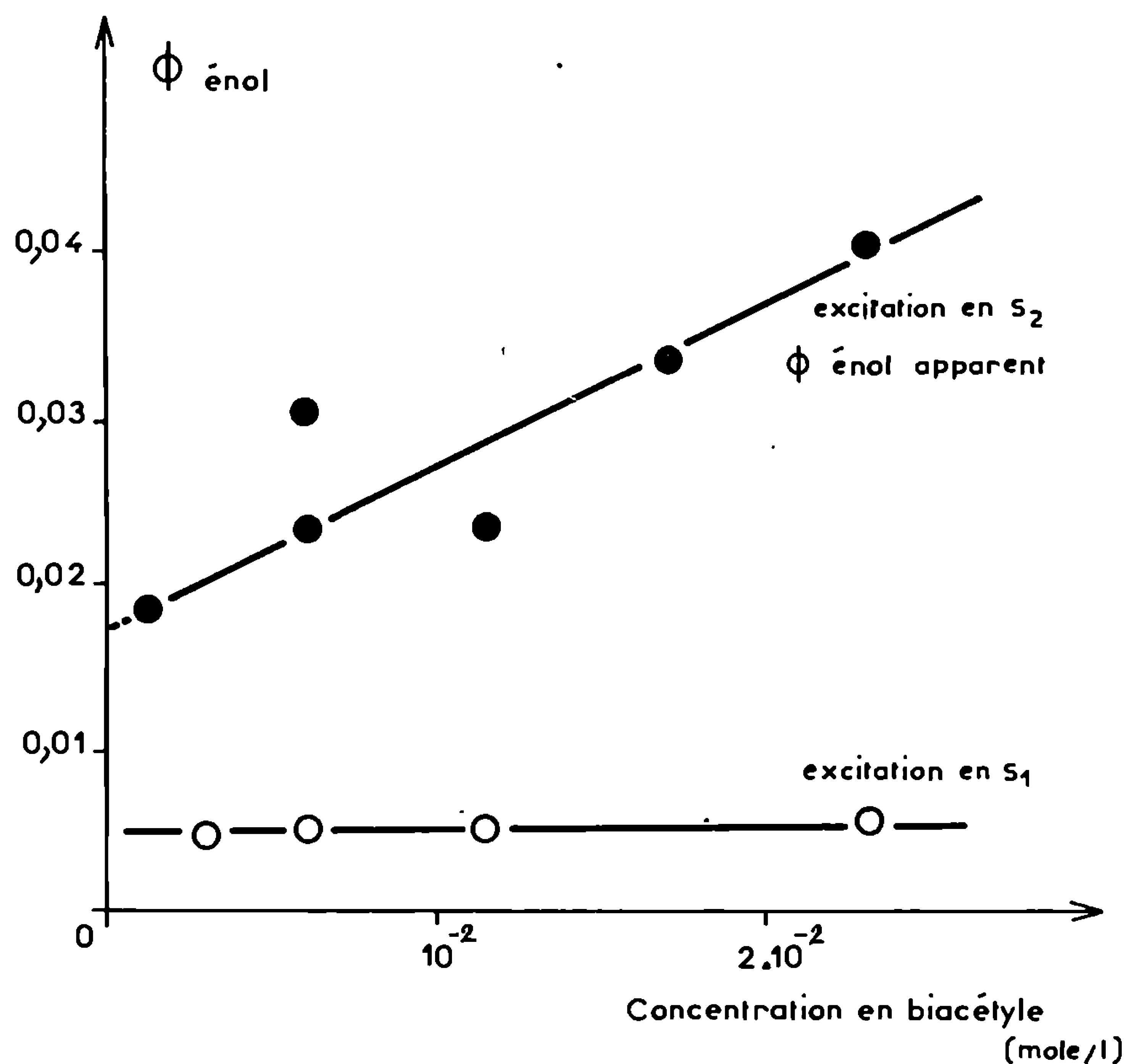


Fig. 2. — Photoénolisation du biacétyle.
Influence de la concentration.
$I_a \simeq 10^{-7} E.cm^{-3}.s^{-1}$; $\theta \simeq 20°C$.

2. Excitation dans le second état singulet S_2. — On observe que $\varphi_{\text{énol}}$ est alors indépendant de l'intensité lumineuse absorbée et de la température.

Mais alors que la concentration en biacétyle n'a aucun rôle sur $\varphi_{\text{énol}}$ par excitation dans le premier état singulet, on observe que, par excitation dans le second état singulet ([6]), l'augmentation de la concentration favorise l'énolisation (*fig.* 2).

Il est assez difficile d'analyser le système, une partie importante de l'intensité lumineuse étant absorbée par l'hydrate $CH_3COC(OH)_2CH_3$. Nous proposons l'interprétation suivante :

— il y a, d'une part, population de T_2 par transfert triplet-triplet à partir de l'hydrate; ce processus est favorisé par l'augmentation de la

concentration en biacétyle « libre », à intensité absorbée constante, c'est-à-dire à vitesse constante de production de triplets de l'hydrate;

— il y a, d'autre part, population de T_2 par la transition inter-systèmes $S_2 \to T_2$, indépendante de la concentration.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) J. LEMAIRE, M. NICLAUSE, X. DEGLISE, J. C. ANDRÉ, G. PERSSON et M. BOUCHY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 33.

(2) L'excitation dans le second état singulet est accompagnée de l'excitation parasite de la forme hydratée du biacétyle $CH_3COC(OH)_2CH_3$.

(3) M. BOUCHY, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, 1970.

(4) H. L. J. BÄCKSTRÖM et K. SANDROS, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 48.

(5) Certaines difficultés expérimentales nous ont conduits à l'emploi de désactivants « chimiques », plutôt que de désactivants « physiques », type anthracène.

(6) Dans le cas de l'excitation en S_2, du fait de l'absorption parasite par l'hydrate, $\varphi_{\text{énol}}$ est le rendement quantique « apparent » de formation d'énol, relatif à l'intensité absorbée par la solution (biacétyle et hydrate).

(*Laboratoire de Chimie générale,*
E. R. nº 136
associée au C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle
et *Laboratoire de Photochimie,*
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue P. Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en métalloïdes sur le mode de déformation du fer monocristallin à 77°K.* Note (*) de MM. **Alain Serreau** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de traction effectués avec des échantillons monocristallins de fer, ayant des concentrations variables en carbone et oxygène, permettent de montrer que l'apparition du maclage à 77°K semble liée à la présence de l'oxygène.

A la température ambiante et dans les conditions habituelles de vitesse, la déformation du fer a toujours lieu par glissement. Par contre, à basse température, elle peut se produire par glissement ou par maclage. Nous avons étudié l'influence de la teneur en impuretés sur le mode de déformation à 77°K.

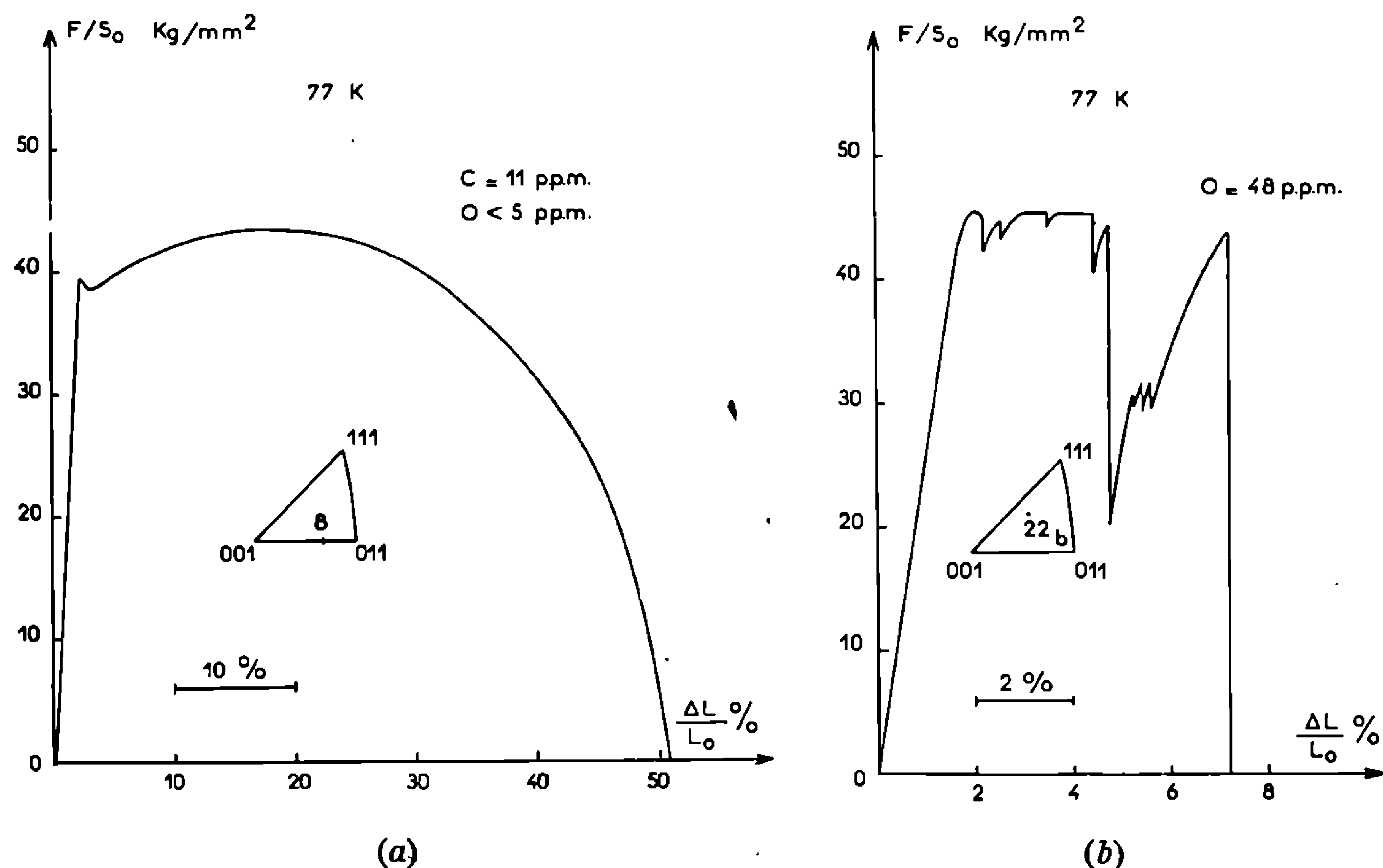


Fig. 1. — Courbes de traction à 77°K de monocristaux de fer.
(*a*) fer pur;
(*b*) fer contenant 48.10^{-6} d'oxygène.

Des éprouvettes de traction monocristallines ont été découpées à la scie électrolytique dans des monocristaux de fer de titre 99,98 % préparés par la méthode précédemment décrite [(1), (5)]. Après découpage les éprouvettes sont recuites pendant 48 h à 870°C sous hydrogène pur. Les teneurs en carbone et oxygène sont déterminées dans les échantillons [(2), (3)], après l'essai de traction effectué à 77°K avec une vitesse de $8,3.10^{-5}\,s^{-1}$; dans quelques cas nous avons utilisé une vitesse 20 fois plus grande.

TABLEAU.

Éprouvette n°	Teneur (p. p. m.) en carbone.	Teneur (p. p. m.) en oxygène.	Vitesse de traction (s^{-1}).	Mode de déformation à 77°K.
7	10	5	$1,7.10^{-3}$	Glissement
8	11	≤ 5	$8,3.10^{-5}$	»
23 *a*	12	6,5	8,3 »	»
3	20	5	$1,7.10^{-3}$	»
23 *b*	30	6,5	$8,3.10^{-5}$	»
13	38	14	8,3 »	»
8	11	≤ 5	$8,3.10^{-5}$	Glissement
23 *a*	12	6,5	8,3 »	»
15 *b*	13	25	8,3 »	Maclage
22 *b*	–	48	8,3 »	»
26 *b*	–	49	8,3 »	Glissement
14 *b*	–	58	8,3 »	Maclage
15 *a*	15	80	8,3 »	Fragilité
26 *a*	7,5	80	8,3 »	Glissement
22 *a*	–	140	8,3 »	»
14 *a*	–	155	8,3 »	»

A 77°K nos éprouvettes à basse teneur en métalloïdes se sont déformées uniquement par glissement, ce qui se traduit par une courbe de traction régulière, sans décrochements dus à la formation de macles (*fig.* 1 *a*). Cette remarque est valable même pour l'échantillon n° 11 (*fig.* 2) dans lequel l'axe de traction est proche de la direction 001, orientation très favorable à l'apparition du maclage [4]. On peut admettre que la scission critique de maclage, dans le fer pur étudié, est supérieure à la contrainte exercée sur le système de maclage le plus favorisé dans cet échantillon. En considérant le système $\langle 111 \rangle (\bar{1}\bar{1}2)$ et la contrainte de traction mesurée à la limite élastique, on trouve ainsi une valeur de 16,8 kg/mm^2 qui constitue une limite inférieure pour la scission critique de maclage.

Par contre, lorsque la teneur en métalloïdes est supérieure, les éprouvettes se déforment à 77°K, soit par glissement, soit par maclage (*fig.* 1 *b*); on peut même observer pour certains échantillons un comportement fragile. Ces résultats montrent que la pureté intervient dans le choix du mode de déformation. Pour déterminer quel est l'élément étranger responsable du maclage nous avons classé les éprouvettes suivant leur teneur en carbone ou en oxygène. Une série d'essais a été réalisée avec des éprouvettes de teneurs en carbone variables, la teneur en oxygène étant faible dans tous les cas (éprouvettes n°s 7 à 13 du tableau). Toutes ces éprouvettes se sont déformées par glissement. L'apparition du maclage au cours de la déformation à 77°K ne peut donc être reliée au carbone, dans le domaine de concentration étudié, c'est-à-dire de 10 à 40.10^{-6}.

Une autre série d'essais a été effectuée avec des éprouvettes de teneur en oxygène variant de 5 à 155.10^{-6}, la teneur en carbone étant de l'ordre

de 10.10^{-6} (éprouvettes nos 8 à 14 *a* du tableau). Selon leur teneur en oxygène les éprouvettes ont un comportement différent :

— les éprouvettes ayant une teneur en oxygène faible ($6,5.10^{-6}$) se déforment uniquement par glissement;

— pour des concentrations comprises entre 25 et 80.10^{-6} on peut observer les trois types de comportement;

— enfin pour des teneurs de l'ordre de 150.10^{-6} la déformation se produit par glissement.

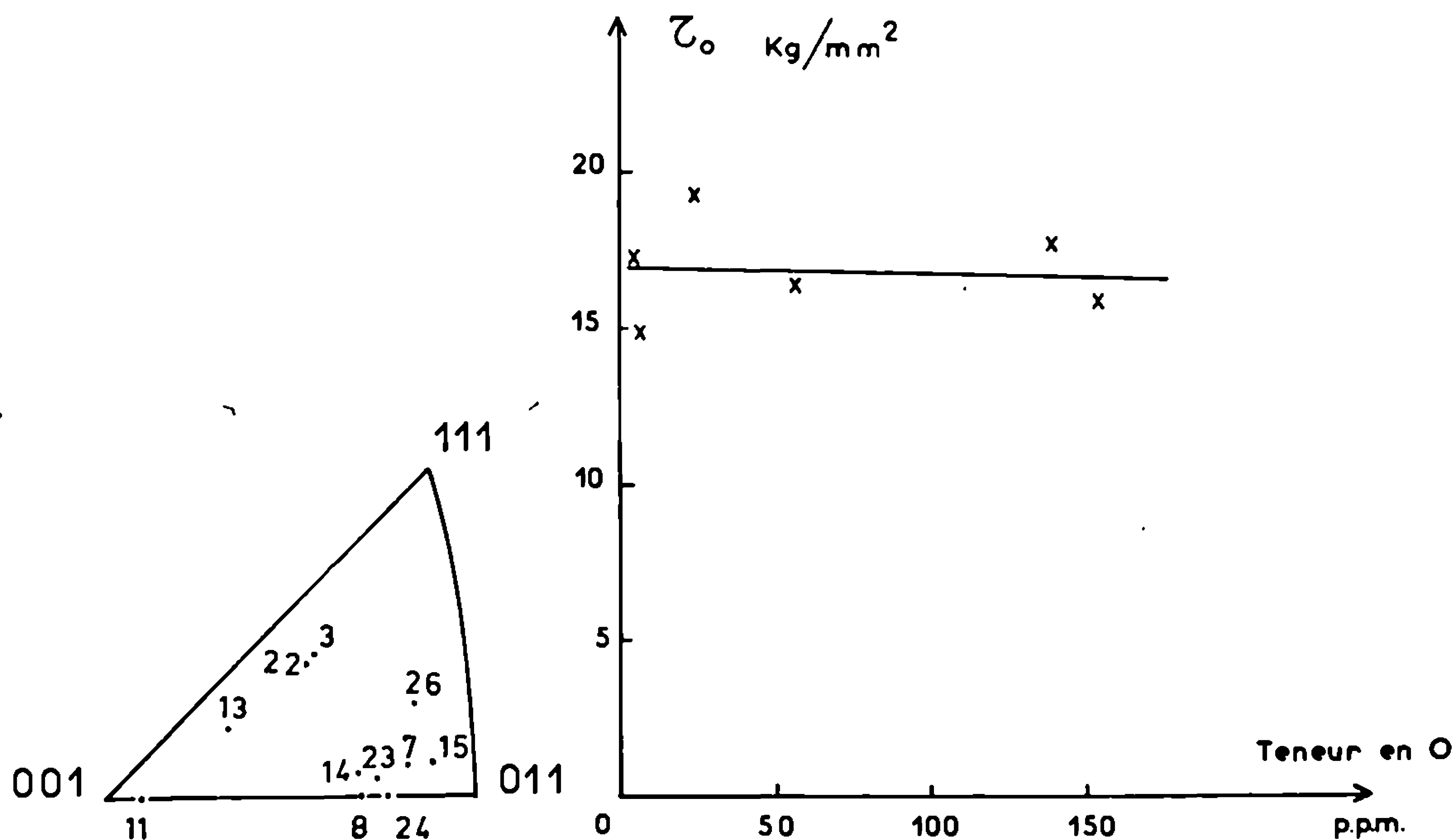


Fig. 2. Fig. 3.

Fig 2. — Orientation des axes de traction des monocristaux de fer étudiés.

Fig. 3. — Variation de la scission critique avec la teneur en oxygène.

On voit que toutes les éprouvettes ayant maclé avaient une teneur notable en oxygène, mais que la présence de cet élément ne constitue pas une condition suffisante. La comparaison d'éprouvettes de même orientation, mais présentant des concentrations différentes en oxygène (nos 14 *a* et 14 *b*, 15 *a* et 15 *b*, 22 *a* et 22 *b*) montre que les différences de comportement ne peuvent être attribuées à un effet d'orientation.

Le fait que le maclage soit favorisé par rapport au glissement pour certaines éprouvettes contenant de l'oxygène pourrait être dû soit à une augmentation de la scission critique de glissement, soit à une diminution de la scission critique de maclage. Les résultats de nos essais permettent de rejeter la première hypothèse. La figure 3 où nous avons porté la scission critique de glissement en fonction de la teneur en oxygène montre en effet que la présence d'oxygène ne s'accompagne pas d'une augmentation impor-

tante de la scission critique de glissement. On est donc amené à conclure que l'apparition du maclage, observée en présence d'impuretés est liée à une diminution de la scission critique de maclage. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur un fer pur industriel ([6]) va également dans le sens de cette conclusion. Les auteurs trouvent en effet une scission critique de glissement un peu supérieure à celle que nous observons, mais une scission critique de maclage très inférieure.

On pourrait envisager, avec Tomalin et Stein ([7]) de relier l'effet de l'oxygène à la présence de précipités dans le métal. Cependant nous n'avons pas jusqu'à présent d'observations directes permettant de conclure sur ce point.

En conclusion, nous avons montré que des monocristaux de fer à basse teneur en métalloïdes se déforment exclusivement par glissement à 77°K, pour toutes les orientations étudiées. L'apparition du maclage n'est pas favorisée par la présence de carbone alors que l'oxygène exerce une influence importante. Cette action semble se traduire principalement par un abaissement de la scission critique de maclage.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) A. SERREAU, Mme J. RZEPSKI et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1006.

([2]) J. C. DURAND, TH. CHAUDRON et J. MONTUELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.

([3]) P. ANTONIUCCI, J. C. DURAND, B. RONDOT et J. MONTUELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1209.

([4]) F. TERASAKI, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1057.

([5]) A. SERREAU, Mme J. RZEPSKI et O. DIMITROV, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 64, n° 12, 1968, p. 877.

([6]) PH. VAGNIEUX, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1635.

([7]) D. S. TOMALIN et D. F. STEIN, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 2056.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Considération sur l'existence d'une limite d'accommodation absolue des alliages.* Note (*) de Mme **Élisabeth Plenard** et M. **Jacques Boutault**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination directe de la limite d'accommodation comporte parfois des difficultés. Le but de cette Note est de présenter une méthode générale, exempte de toute interprétation subjective et apportant en outre la preuve de l'existence de la limite d'accommodation.

La limite d'accommodation σ_L est une caractéristique des matériaux relativement nouvelle, mise en évidence par l'un de nous (1).

Rappelons que c'est la contrainte maximale dont l'action répétée est susceptible de conférer une élasticité acquise à un matériau exempt de

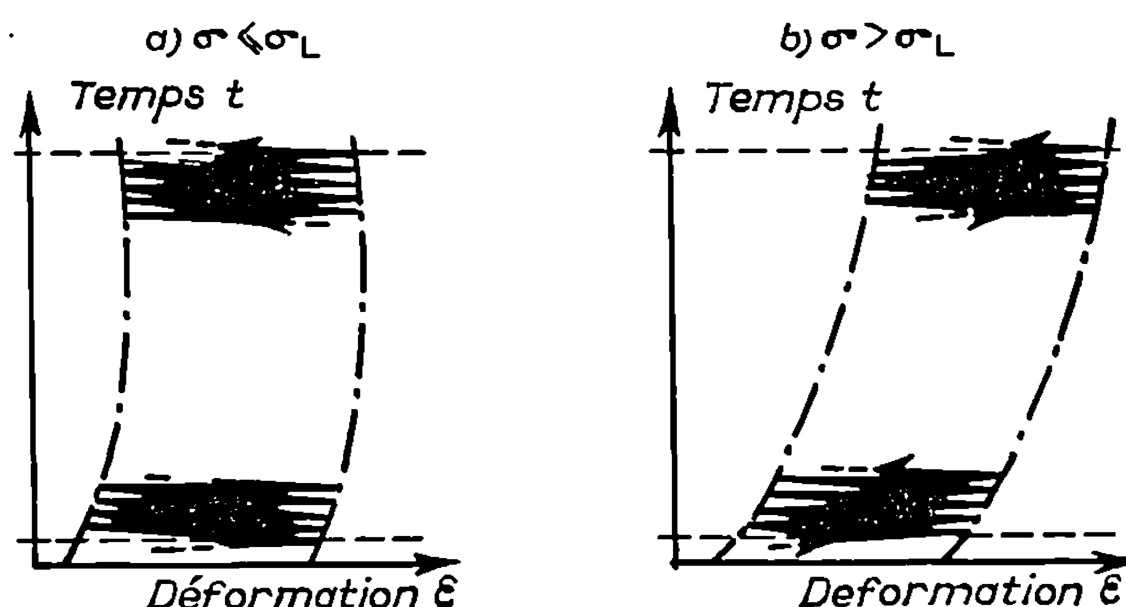


Fig. 1. — Déformation en fonction du temps au cours de sollicitations cycliques : (*a*) $\sigma \leqq \sigma_L$; (*b*) $\sigma > \sigma_L$.

toute sollicitation préalable (2). Cette caractéristique garantit donc la stabilité dimensionnelle sous l'action de sollicitations répétées. Elle est particulièrement utile pour les alliages ne présentant ni palier d'écoulement ni domaine de proportionnalité entre les sollicitations et les déformations qui en résultent.

Toutefois la détermination directe de la limite d'accommodation peut comporter quelques difficultés susceptibles d'amener à douter de l'existence même de cette caractéristique.

Le but de la présente Note est d'exposer une méthode générale de détermination de σ_L, exempte de toute interprétation subjective et apportant de plus la preuve de l'existence de la limite d'accommodation.

En effet, pour déterminer σ_L d'après sa définition, il convient de tracer le diagramme liant le temps t aux déformations résiduelles ε_r subsistant après chaque cycle. Si l'on considère l'enveloppe des déformations résiduelles (*fig.* 1), on peut dire que le métal est accommodé lorsque le diagramme présente une asymptote parallèle à l'axe des temps (*fig.* 1 *a*);

la valeur de la contrainte correspondante est donc inférieure à σ_L et constitue une valeur par défaut de la limite d'accommodation; lorsqu'il n'y a pas accommodation ε_r croît constamment, plus ou moins rapidement, et la contrainte correspondante est alors supérieure à σ_L et constitue une valeur par excès.

La détermination de σ_L par défaut est sans ambiguïté mais il n'en est pas de même de la valeur par excès. En effet, on peut toujours se demander si

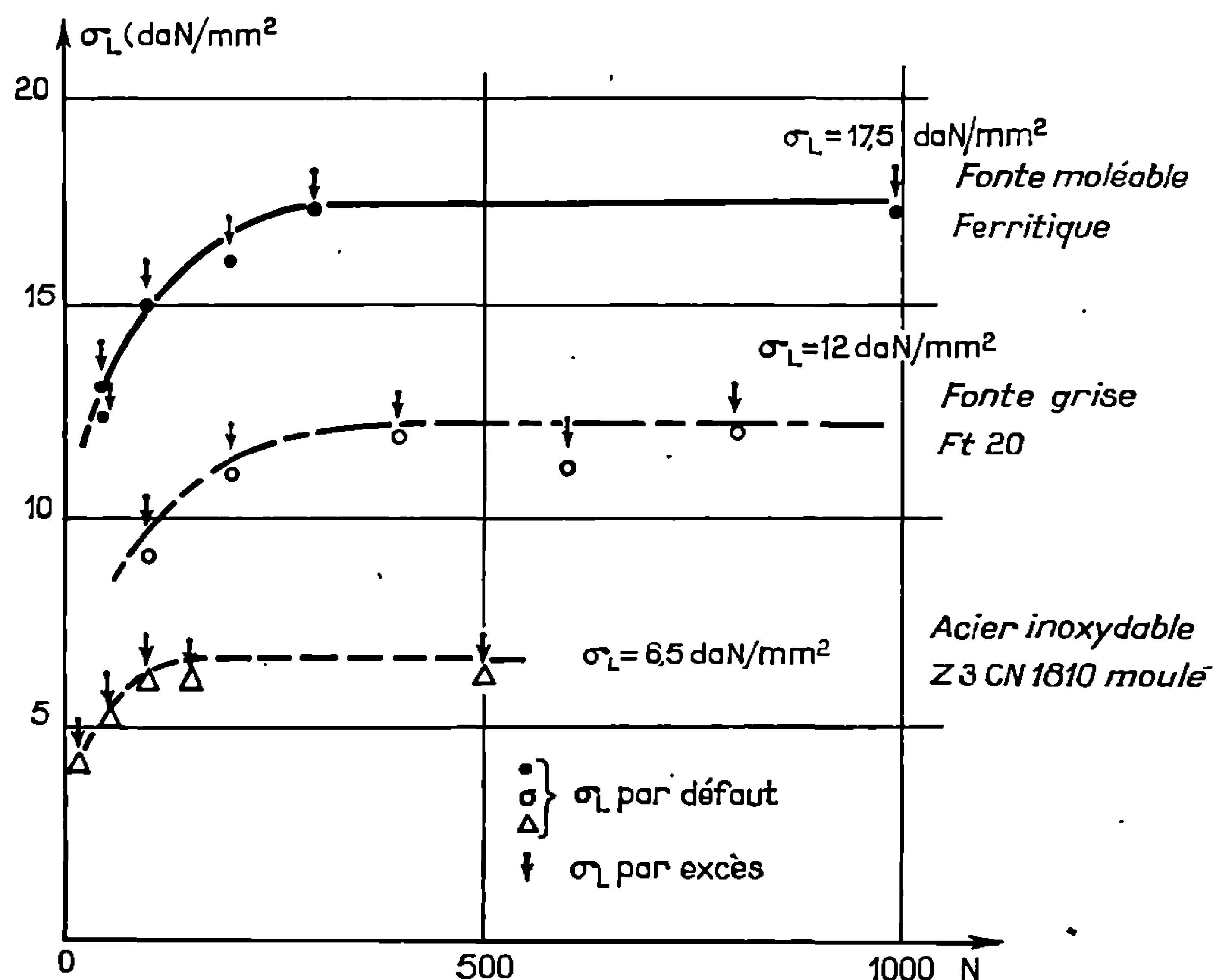


Fig. 2. — Détermination de la limite d'accommodation absolue σ_L.

en poursuivant suffisamment longtemps l'application des sollicitations cycliques le diagramme ne finirait pas par présenter une asymptote parallèle à l'axe des temps pour autant que l'éprouvette ne se soit pas rompue par fatigue.

Pour répondre à cette objection de principe, nous avons mis au point une méthode qui présente le double avantage :

1° de permettre la détermination sûre de σ_L;

2° de démontrer *ipso facto* l'existence de σ_L.

Cette méthode est la suivante :

— On détermine la limite d'accommodation par défaut et par excès correspondant à un nombre de cycles donné N. La difficulté signalée ci-dessus n'existe plus puisqu'on considère un nombre de cycles fini et les deux valeurs de σ_L par défaut et par excès sont parfaitement mesurables sans aucune interprétation subjective.

Pour connaître la valeur de σ_L absolue, il suffit alors de reprendre cet essai pour diverses valeurs de N et d'examiner les variations de σ_L par défaut et par excès, en fonction de N.

L'expérience montre que la courbe représentative tend toujours vers une asymptote horizontale dont l'ordonnée est égale à la valeur de σ_L absolue.

A titre d'exemple la figure 2 illustre les résultats obtenus sur :

— un acier Z 3 CN 18.10 moulé;

— une fonte Ft 20;

— une fonte malléable

pour lesquels la limite d'accommodation absolue a respectivement pour valeur :

— 6,5 daN/mm²;

— 12 »

— 17,5 »

La forme de ces courbes démontre bien l'existence d'une limite d'accommodation absolue. Il convient toutefois de noter que le nombre de cycles nécessaire pour amener un alliage à l'état accommodé peut être très différent selon la nature de cet alliage et que la valeur de la limite d'accommodation est nettement distincte de celle de la limite de fatigue correspondant au même type de sollicitation (tractions répétée dans les exemples cités).

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) E. Plenard, *Revue de Métallurgie*, décembre 1968, p. 845-862.

(2) E. Plenard et J. Boutault, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 487.

(3) E. Plenard et S. Nishijima, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1086.

(*Laboratoire du Centre technique des Industries de la Fonderie, 44, avenue de la Division-Leclerc, 92-Sèvres, Hauts-de-Seine* et *Laboratoire de Métallurgie du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris, 3e*.)

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence d'un durcissement induit par le vieillissement après déformation dans le zirconium α.* Note (*) de MM. **Evando de Paula e Silva, Jacques Com-Nougué** et **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un traitement de vieillissement après déformation du zirconium se traduit par un décrochement sur la courbe de traction. Quelques caractéristiques, telles que l'influence de la durée et de la température de vieillissement, ainsi que l'influence de la teneur en oxygène, ont été étudiées.

Dans beaucoup de métaux, des décrochements ont été déjà observés sur la courbe de traction après un vieillissement du métal préalablement déformé. Ce phénomène, surtout typique des métaux cubiques centrés [(1) à (4)], est généralement associé à l'interaction dislocations-atomes

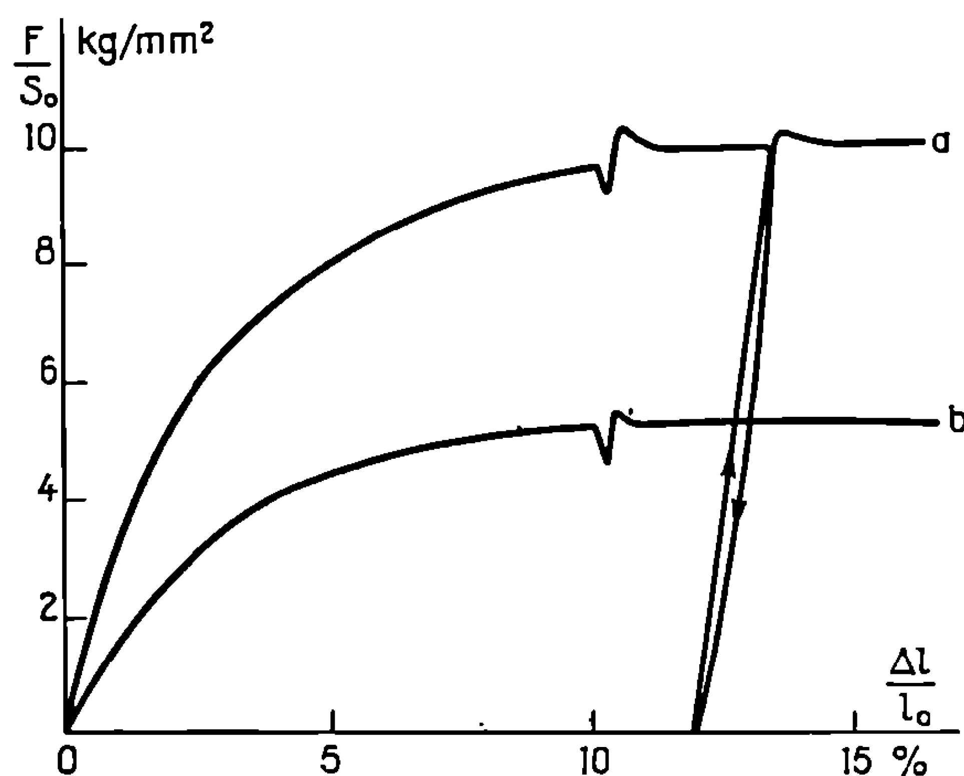


Fig. 1. — Décrochements caractéristiques du vieillissement après déformation (température : 290°C; essais sous argon).

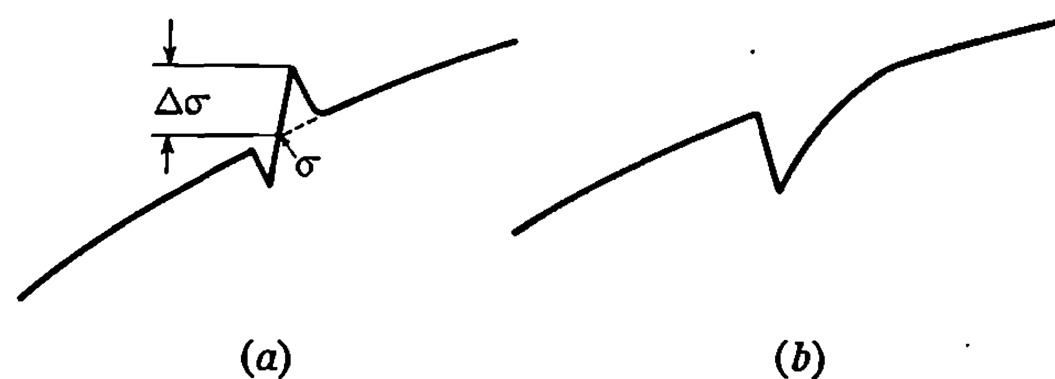
(*a*) Zirconium Kroll; (*b*) Zirconium Van Arkel.

en insertion dans le cristal (1). Dans le cas du zirconium et de ses alliages, des anomalies signalées sur la courbe de traction suggèrent l'existence d'un phénomène analogue [(5), (6)]. Notre étude a eu pour but de confirmer l'existence d'un effet de vieillissement après déformation dans le zirconium et de préciser l'influence de la teneur en oxygène sur ses caractéristiques, l'oxygène étant l'impureté interstitielle prépondérante dans le cas de ce métal.

Nous avons employé du zirconium Van Arkel (teneurs en éléments d'insertion : 68.10^{-6} O; 15.10^{-6} N; 13.10^{-6} H; $< 50.10^{-6}$ C) et du zirconium Kroll (430.10^{-6} O; 15.10^{-6} N; 4.10^{-6} H; $< 100.10^{-6}$ C). Des

échantillons plus chargés en oxygène contenant 2 700, 3 600 et 5 400.10^{-6} d'oxygène (correspondant à 1,5 ; 2,0 et 3,0 at % O) ont été préparés suivant un procédé décrit par ailleurs (7), à partir du zirconium Kroll précédent. Les essais de traction ont été réalisés, soit sous balayage d'argon pur à l'aide d'une machine Chévenard, doté d'un dispositif d'enregistrement électronique, soit sous vide secondaire à l'aide d'une machine Instron. La vitesse de déformation a été fixée dans les deux cas à $\dot{\varepsilon} = 6{,}5 . 10^{-3}$ mn^{-1}.

Le schéma de chaque essai est le suivant : on tractionne l'éprouvette à une température donnée, comprise entre 200 et 500°C jusqu'à un certain taux de déformation; la traction est alors arrêtée et l'éprouvette est soumise à un vieillissement, soit sous charge, soit en relâchant la contrainte; après un temps *t* (durée de vieillissement) l'essai de traction est repris. Les temps de vieillissement étaient compris entre quelques secondes et plusieurs heures.



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Schéma du décrochement.

(*a*) Zirconium (Kroll ou Van Arkel);
(*b*) Zirconium chargé en oxygène ($> 2\,700 . 10^{-6}$).

La figure 1 montre un résultat typique obtenu après vieillissement, la contrainte σ augmente de Δσ, puis ensuite subit une chute vers un niveau qui correspond au prolongement de la courbe antérieure au traitement de vieillissement (*fig.* 2 *a*). A titre d'exemple, pour les conditions correspondant à la figure 1, et pour le vieillissement sous contrainte, nous avons mesuré :

Zirconium Kroll : $\sigma = 9{,}5$ kg/mm², $\Delta\sigma = 0{,}78$ kg/mm² d'où $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \simeq 8{,}2$ %;

» Van Arkell : $\sigma = 5{,}0$ kg/mm², $\Delta\sigma = 0{,}15$ kg/mm² d'où $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \simeq 3{,}0$ %.

On remarque que la valeur Δσ observée après vieillissement sous contrainte est supérieure à celle observée lorsqu'on relâche cette contrainte (*fig.* 1). De plus, le décrochement Δσ observé diminue quand la pureté du zirconium augmente.

Dans le cas du vieillissement sous charge, outre le décrochement, on observe l'existence d'un phénomène de relaxation de la contrainte, à partir du moment où la traction est interrompue.

Dans le cas du zirconium plus chargé en oxygène ($> 2\,700 . 10^{-6}$) le traitement de vieillissement après déformation dans les conditions étudiées,

n'entraîne aucune augmentation de la contrainte (*fig.* 2 *b*). Par contre, la relaxation de la contrainte est devenue plus importante.

La figure 3 représente dans le cas du zirconium Kroll l'évolution de l'amplitude du décrochement avec la température, pour une durée de vieillissement donnée (8 mn). Cette figure caractérise, pour cette durée, le domaine de température pour lequel on peut détecter le durcissement.

L'influence de la durée de vieillissement, *t*, sur $\Delta\sigma/\sigma$ à température constante est illustrée sur la figure 4. On constate qu'à 290°C pour les deux nuances étudiées, l'amplitude du décrochement augmente rapidement

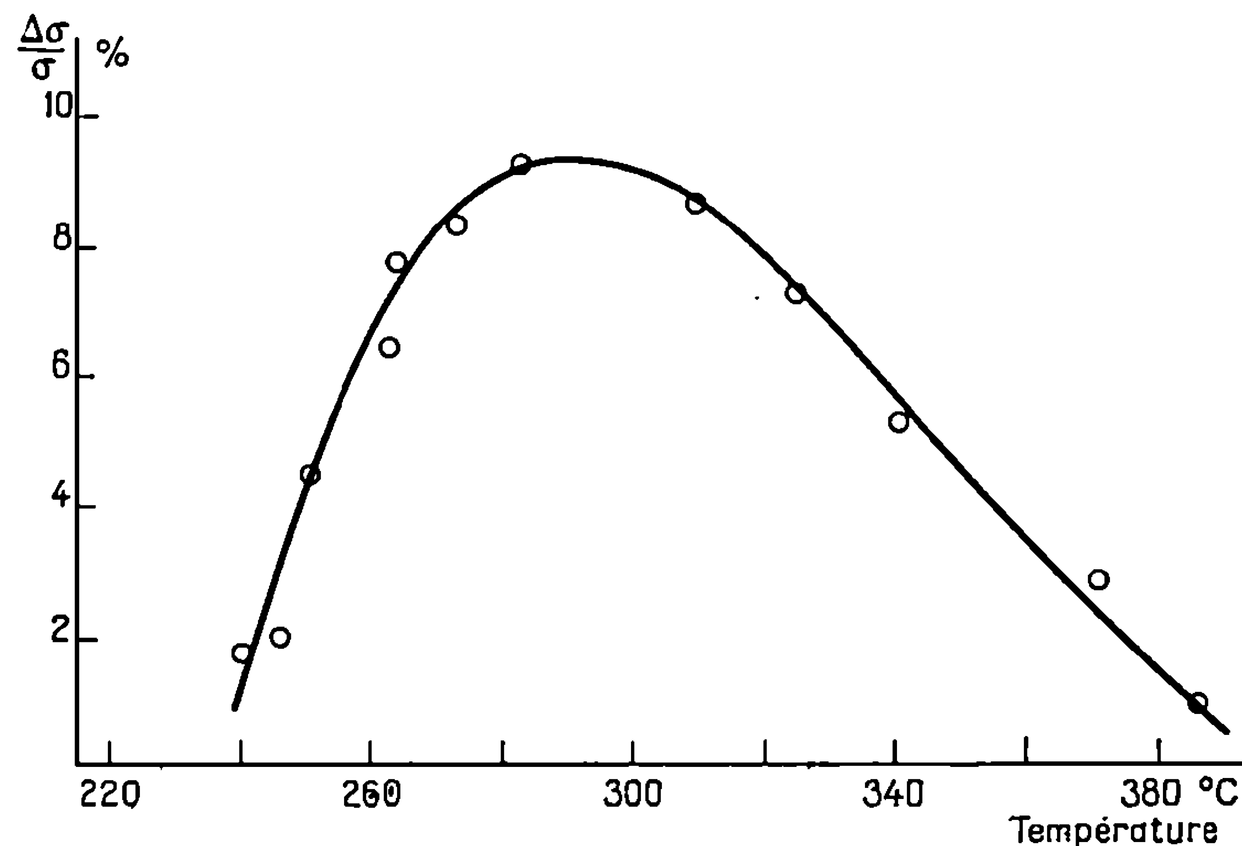


Fig. 3. — Variation de $\Delta\sigma/\sigma$ avec la température de vieillissement [zirconium Kroll non allié; durée de vieillissement : 8 mn; essais sous argon].

avec le temps, passe par une valeur maximale puis diminue ensuite lentement. Cependant, à plus basse température, la courbe observée, dans les conditions étudiées, ne présente pas de maximum.

Un calcul simplifié, fondé sur les modèles proposés par certains auteurs [(1), (11)] permet en première approximation d'estimer l'ordre de grandeur de la concentration minimale en impuretés nécessaire pour ancrer les dislocations dans le zirconium. Nous avons ainsi trouvé la valeur de $1{,}3.10^{-6}$ à l'aide des caractéristiques suivantes pour le zirconium :

Diamètre atomique	3,42 Å (12)
Densité de dislocations	$10^9\,cm^{-2}$ (13)
Paramètres *a* et *c* de la maille hexagonale	$a = 3{,}23$ Å $c = 5{,}15$ Å (14)

Nous n'avons pas tenu compte dans cette estimation de l'atmosphère externe à la dislocation [(4), (11)]. De plus, seule une fraction de la teneur totale se déplace vers les dislocations. Ceci nous a conduits à évaluer la concentration minimale à 30.10^{-6} environ. Parmi les différents éléments

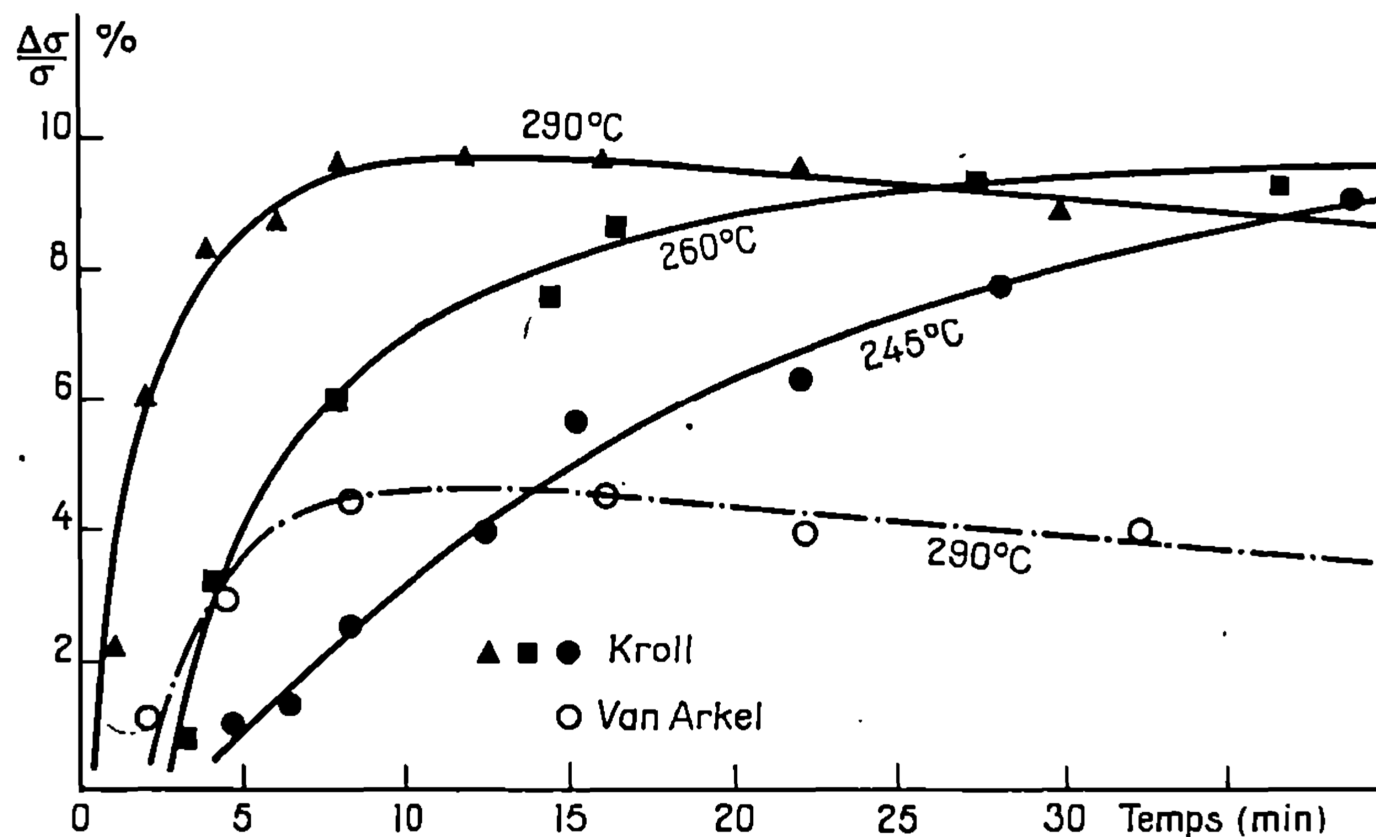


Fig. 4. — Influence de la durée de vieillissement sur $\Delta\sigma/\sigma$ (essais sous argon).

interstitiels contenus dans le zirconium étudié, seuls l'oxygène et le carbone seraient susceptibles d'être responsables du phénomène observé. Il est intéressant de remarquer que dans le cas du titane, qui possède des propriétés analogues à celles du zirconium, certains auteurs attribuent les décrochements observés sur les courbes de traction à l'influence de l'oxygène ([10]). Quant à la relaxation de contrainte observée durant le vieillissement sous charge, certains auteurs l'ont associée à des phénomènes de fluage du type transitoire [([8]), ([9])].

(*) Séance du 30 novembre 1970.

([1]) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A, 62, 1949, p. 49.

([2]) Z. C. Szkopiak et A. P. Miodownik, *J. Nucl. Mat.*, 17, 1965, p. 20.

([3]) C. L. Formby et W. S. Owen, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1841.

([4]) Z. C. Szkopiak'ukaea, T. R. G. Report 1797 (C/X), 1969.

([5]) B. Ramaswami et G. B. Craig, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1226.

([6]) D. Lee, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 1607.

([7]) J. Com-Nougué, K. Ono, B. de Gelas, G. Béranger et P. Lacombe, *J. Less-Common Metals*, 19, 1969, p. 259.

([8]) G. F. Bolling, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 528.

([9]) H. Rosinger et G. B. Craig, *Can. Met. Quant.*, 8, 1969, p. 97.

([10]) A. Churchman, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 22.

([11]) D. V. Wilson et B. Russell, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 468.

([12]) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 455.

([13]) D. Mills et G. B. Craig, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1881.

([14]) P. Boisot et G. Béranger, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 587.

(Centre de Recherches métallurgiques, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78, École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de la susceptibilité diamagnétique des systèmes* II, *dans le cadre de Hückel, au moyen de la technique des perturbations.* Note (*) de MM. **José Gayoso** et **Abdou Boucekkine**, présentée par M. Henri Normant.

Les molécules conjuguées contenant des cycles possèdent, perpendiculairement à leur plan, une forte anisotropie diamagnétique, attribuable en partie, à la délocalisation des électrons π ([1]) et considérée par les chimistes organiciens comme l'un des critères d'aromaticité. London a proposé dès 1937 ([2]) une théorie quantique du phénomène basée sur la simple méthode de Huckel (M. H.). Il nous a semblé intéressant de reprendre cette théorie dans le cadre de la méthode de Hückel autocohérente ω'-ω''-β (M. H. A. C. ω'ω''-β) ([3]). Nous procéderons au préalable à la prise en compte de susceptibilités, négligées par London, et correspondant aux liaisons chimiques effectives ainsi qu'à une formulation plus générale de la technique de calcul proposée par Mac Weeny ([4]).

1. L'Équation séculaire. — Les orbitales moléculaires sont construites au moyen de l'approximation C. L. O. A. mais sur une base d'orbitales atomiques invariantes de Jauge ([5]) (O. A. I. J.). Les éléments de la matrice hamiltonienne s'obtiennent en explicitant l'action, sur les O. A. I. J., de l'opérateur monoélectronique en présence de champ ([6]), en tenant compte de la symétrie des O. A. $2p_z$ et en introduisant l'approximation de London dans le calcul du terme de Jauge. Dans les expressions ainsi obtenues,

$$H_{lm}=\exp\left(\frac{ie}{\hbar c}S_{lm}\mathcal{H}\right)\left(H^0_{lm}+\frac{e^2}{2mc^2}\langle\varphi_l\,|\,(A-A_m)^2\,|\,\varphi_m\rangle\right)=\eta_{lm}\left(H^0_{lm}-\frac{1}{2}\chi_{lm}\mathcal{H}^2\right),$$

H^0_{lm} représente un élément matriciel de l'hamiltonien en l'absence de champ, S_{lm} l'aire algébrique du triangle formé par l'origine des coordonnées avec les atomes l et m et $\mathcal{H}$ un champ magnétique homogène perpendiculaire au plan de la molécule. Si l'on néglige le défaut d'orthogonalité des O. A. I. J. et les échanges entre atomes non chimiquement liés, l'introduction explicite des éléments matriciels d'une méthode de Huckel autocohérente,

$$H^0_{ll}=\alpha_0+k_{ll}(q_l,\,q_l)\,\beta_0,\qquad H^0_{lm}=k_{lm}(p_{lm})\,\beta_0,$$

conduit à la forme particulière de l'équation séculaire aux valeurs propres :

$$\text{(1)}\qquad\left[\,|\,k_{ll},\,\eta_{lm}k_{lm}\,|-\frac{1}{2}\mathcal{H}^2\,|\,\gamma_{ll},\,\eta_{lm}\gamma_{lm}\,|-x_i\mathrm{I}\right]C_i=0,\qquad\gamma_{lm}=\frac{\chi_{lm}}{\beta_0}.$$

Le terme χ_{ll} représente la susceptibilité diamagnétique d'un électron localisé sur l'O. A. φ_l, alors que χ_{lm} correspond à une « susceptibilité

d'échange » pour un électron situé à la fois sur les O. A. φ_l et φ_m. Ces derniers termes n'ont, à notre connaissance, pas été introduits en théorie de London en conjonction avec le cadre de Hückel. Les valeurs numériques obtenues avec les O. A. de Slater, pour $Z = 3,25$ et $R = 1,4$ Å,

$$\chi_{ll} = -1,350.10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S./mole} \quad \text{et} \quad \chi_{lm} = -1,021.10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S./mole}$$

montrent que pour des atomes voisins χ_{lm} n'est ni proportionnel au recouvrement ni négligeable. Ces termes seront donc maintenus dans la suite du développement.

2. Simplification de l'équation séculaire. — L'équation (1) contient deux matrices hermitiques, K et Γ, à éléments imaginaires, dans lesquelles tous les éléments non diagonaux contiennent le champ magnétique. Mac Weeny ([4a]) a montré qu'il était possible de simplifier le problème au moyen d'un changement de base à matrice U diagonale unitaire. La transformation qu'il propose ne s'applique qu'aux molécules dont les carbones peuvent former une chaîne ouverte non ramifiée. Nous allons décrire une transformation unitaire à matrice diagonale applicable à un système π quelconque. Les atomes participant au système π sont reliés par une ligne brisée continue, ramifiée ou non ramifiée, et numérotés, à partir de 1, dans un ordre $a, b, c, \ldots, x$ quelconque. Nous noterons $(1, l)$ le plus court trajet permettant de passer de 1 à l le long de la ligne brisée sans revenir en arrière et nous associerons à chacun de ces trajets un élément de la matrice U. Les éléments de K s'écrivent alors explicitement :

$$(2) \quad \overline{K}_{lm} = U^{+}_{ll} K_{lm} U_{mm} = k_{lm} \eta_{11} \eta_{1a} \ldots \eta_{xl} \eta_{lm} \eta_{mx'} \ldots \eta_{a'1} \eta_{11} = k_{lm} \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} \mathcal{H} \, S(1, lm, 1)\right).$$

Il en est de même pour les éléments de la matrice Γ. Dans l'expression (2), $S(1, lm, 1)$ représente la surface du circuit partant de 1, passant par les atomes l et m, et décrit dans le sens qui va de l vers m. Les seuls circuits possédant des surfaces non nulles sont ceux qui passent par les liaisons non inclues dans la ligne brisée ayant servi à la construction de la matrice U; ces liaisons sont celles qui complètent les divers cycles de la molécule. Ceci montre que la matrice $\overline{K}$ ne contribue à la susceptibilité π que si la molécule contient des cycles.

3. Calcul non approché de la susceptibilité π. — La possibilité d'un calcul de la susceptibilité π à partir des solutions $\{x_l^0, C_l^0\}$, de l'équation séculaire en l'absence de champ a d'abord été signalée par Mayot, Berthier, Pullman ([7]), puis utilisée par Mac Weeny [([4b]), ([4a])]. Ces auteurs développaient de façon limitée l'exponentielle complexe contenue dans l'équation (1). Nous allons montrer que la technique des perturbations peut être appliquée sans effectuer ce développement. L'opérateur $\overline{K}^1 = \overline{K} - 1/2 \mathcal{H} \overline{\Gamma}$ étant considéré comme une perturbation, les

TABLEAU ([a]).

	χ_π^C ([b]).	χ_π^C ([b]).	χ_π^A ([c]).	χ_π^L ([c]).	χ_π^C ([c]).	π_π^R ([c]).	χ_π^D ([c]).	χ_π ([c]).
1. Benzène	1,331	1,331	8,1	8,2	30,7	2,0	32,7	47,0
2. Styrène	1,223	1,253	10,8	10,6	28,9	2,5	31,4	50,3
3. Naphtalène	2,908	2,755	13,5	14,0	67,7	3,8	71,5	91,1
4. Benzocyclobutadiène	—2,357	—0,100	10,8	10,6	—0,2	2,4	2,2	21,2
5. Biphénylène	—0,176	0,945	16,2	16,8	21,8	4,6	26,4	54,8
6. Fulvène	0,101	—0,106	8,1	7,5	—2,4	1,4	—1,1	13,2
7. Azulène	3,002	2,983	13,5	13,6	68,9	3,4	72,3	96,0
8. Acénaphtylène	2,558	2,424	16,2	16,9	55,9	4,7	60,6	89,0
9. Pléiadiène	3,097	2,085	18,9	19,5	46,7	5,2	51,9	85,1
10. Acépléiadylène	6,290	5,755	21,6	22,7	132,8	6,3	139,1	177,1
11. Fluoranthène	3,812	4,078	21,6	23,0	84,0	6,6	90,6	128,6
12. Calicène	0,635	0,197	10,8	10,9	4,5	2,7	7,3	26,2
13. Sesquifulvalène	2,318	0,352	16,2	16,0	8,1	3,8	11,9	40,3

([a]) Colonne 1 : M. H.; colonnes 2 à 8 : M. H. A. C. ω′ω″-β; χ_π^A : premier terme de (4); χ_π^L : second terme de (4); ([b]) unités : $10^{-17}\,\beta_0$; ([c]) unités : 10^{-6} u. é. m. C. G. S./mole; ([d]) géométries : polygones réguliers de 1,4 Å de côté; ([e]) $\beta_0 = -2,39$ eV, les M. H. et de Pople donnent ainsi le même χ_π^C pour le benzène ([f]) $\chi_\pi^D = \chi_\pi^R + \chi_\pi^C$.

corrections à la $i^{\text{ième}}$ valeur propre, d'ordre $2p + t$ supérieur à 2, s'expriment de façon générale ([8]) en fonction des termes d'ordre inférieur :

$$(3)\qquad x_{i,2p+t} = C_{i,2p+t}^{+}[\overline{K}^1 - x_{i,1}]\,C_{i,p} - \sum_{k=2}^{p}\sum_{j=0}^{k-1} x_{i,k}\,C_{i,p+t+j-k}^{+}\,C_{i,p-j} \qquad (t = 0 \text{ ou } 1).$$

Les facteurs des divers produits de (3) tendent tous vers zéro avec le champ; la dérivée seconde de $x_{i,2p+t}$ est donc nulle pour $\mathcal{H} = 0$. Ceci montre que le diamagnétisme des états monoélectroniques est déterminé exactement par les perturbations du premier et du second ordre, et qu'il s'exprime, pour $\mathcal{H} = 0$, en fonction des dérivées première et seconde des matrices $\overline{K}$ et $\overline{\Gamma}$. La susceptibilité π perpendiculaire au plan de la molécule s'obtient alors, en fonction des densités électroniques, des ordres de liaison et polarisabilités « imaginaires » de Mac Weeny ([4a]) :

$$(4)\qquad \chi_\pi = \sum_{r=1}^{n} q_r \chi_{rr} + 2\sum_{rs=1}^{m} p_{rs}\chi_{rs} + 2\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \beta_0 \times \left[\sum_{lm}^{M} k_{lm} p_{lm} S_{lm}^2 + 2\sum_{lm}^{M}\sum_{l'm'}^{M} k_{lm} k_{l'm'} \pi_{lm,\,l'm'}^{*} S_{lm} S_{l'm'}\right].$$

L'indiciation *rs* porte sur toutes les liaisons, tandis que les couples *l*, *m* ne désignent que des liaisons complétant des cycles. L'ordre du couple *l*, *m* doit correspondre au sens dans lequel est décrit le circuit passant par *l* et *m*. La part π_π^D qui, dans l'expression (4), revient à la délocalisation, contient en plus du terme π_π^C caractéristique de l'existence de cycles, une contribution, $\chi_\pi^R = kE_\pi^R$, proportionnelle à l'énergie E_π^R de résonance et

provenant du « diamagnétisme interatomique d'échange » représenté par les χ_{lm}. Si l'on utilise la constante $\chi_{00} = -1{,}021 \cdot 10^{-6}$ u. é. m. C. G. S./mole et l'intégrale $\beta_0 = -2{,}7$ eV (9), on obtient une valeur $k = 0{,}39 \cdot 10^{-18}$, deux fois supérieure à celle résultant, dans les mêmes conditions, de l'amélioration apportée par Hoarau (9) au calcul du terme de Jauge.

4. Susceptibilités de quelques systèmes π et discussion. — Les résultats de ce travail, et ceux obtenus par ailleurs (10) pour une vingtaine de molécules, nous ont permis de conclure à un comportement très satisfaisant de la M. H. A. C. $\omega'\omega''$-β. En ce qui concerne les hydrocarbures alternants, le fait le plus notable est la forte augmentation enregistrée pour les composés 4 et 5. Les phénylpolyènes se rapprochent du benzène, alors que la susceptibilité de cycle des polyacènes et des quinodiméthanes diminue légèrement. Dans la catégorie des hydrocarbures non alternants, le fluoranthène prend une valeur égalant la somme de celles du benzène et du naphtalène, et les autres composés subissent une réduction de leur diamagnétisme. La réduction particulièrement importante obtenue pour 12 et 13 rend compte de la faible aromaticité expérimentale de ces composés. Par ailleurs, la prise en compte, dans le cadre de Hückel, du « diamagnétisme interatomique d'échange », habituellement négligé, introduit dans la susceptibilité de délocalisation un terme proportionnel à l'énergie de résonance. L'importance relative du terme χ_π^L dans la susceptibilité χ_π totale, milite en faveur de l'introduction du « diamagnétisme d'échange » lors de l'évaluation de la contribution π à l'anisotropie expérimentale des systèmes conjugués.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) A. Pacault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. D 40.
(2) F. London, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 28; *J. phys. Rad.*, 8, 1937, p. 397.
(3) J. Gayoso, J. C. Andrieux et V. Hérault, *J. Chim. phys.*, 66, 1969, p. 1631.
(4) (*a*) Mc Weeny, *Mol. phys.*, 1, 1958, p. 311; (*b*) *Proc. Phys. Soc.*, A 65, 1952, p. 839.
(5) B. Pullman et A. Pullman, *Théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952, p. 535.
(6) J. D. Memory, *Quantum theory of magnetic resonance parameters*, Mc Graw Hill, New York, 1968, p. 87.
(7) M. Mayot, G. Berthier et B. Pullman, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 652.
(8) J. O. Hirschfelder, W. B. Brown, S. T. Epstein, *Advances in quantum chemistry* édité par P. O. Lowdin, Academic Press, New York, 1964, I, p. 266.
(9) J. Hoarau, *Ann. chim.*, 1, 1956, p. 544; *Thèse*, Paris, 1954.
(10) A. Boucekkine, Rapport de Stage de D. E. A., Alger, juin 1970.

(Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad
Alger, Algérie.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude numérique des titrages acidobasiques en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Serge Combet** et **Claude Rossi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la variation du degré de dissociation d'un acide faible en fonction du pH est susceptible de renseigner sur les diverses interactions des groupements acides en solution diluée, à condition de pouvoir étudier expérimentalement et avec précision tout le domaine de dissociation. Ceci impose, si l'acide n'est pas très faible, la technique du titrage par une base forte non carbonatée, d'un mélange (II) de l'acide faible étudié et d'un acide fort [1].

Cependant, il est indispensable de préciser exactement ce que l'on entend par mesure de pH. Si l'on utilise une pile sans jonction du type

(1) Ag/AgCl/Solution étudiée/Électrode de verre,

la quantité parfaitement définie à toute force ionique à partir des mesures de la force électromotrice E [2] est à 25°C :

$$(2) \qquad p\,(C_{H^+}.\gamma_{H^+}.\gamma_{Cl^-}) = \frac{E^0 - E}{0{,}05916} + \log C_{Cl^-},$$

dans laquelle E^0 comprend en particulier le potentiel normal de l'électrode de verre utilisée; les coefficients d'activité γ sont pris dans l'échelle des concentrations molaires C. Pour simplifier l'écriture, nous notons cette quantité : pH'. L'étalonnage de la chaîne de mesure se fait avec une solution de pH' connu [3]. Précisons que la « lecture de pH » sur la solution étudiée doit faire l'objet de deux corrections pour fournir le pH'.

La première concerne l'écart éventuel à l'idéalité de l'électrode de verre dont la pente α de la droite d'étalonnage doit être déterminée au préalable. La deuxième est relative à la différence de *concentration* en ion chlorure entre la solution étudiée et celle d'étalonnage. On a alors

$$\text{pH}' = \frac{\text{pH}_{\text{lu}}}{\alpha} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\text{pH}'_{\text{étal}} + \log\frac{C_{Cl^-(\text{sol})}}{C_{Cl^-(\text{étal})}}.$$

Dans ces conditions, la comparaison graphique de la courbe de titrage, obtenue point par point, de la solution d'acide fort seul (I) et de celle du mélange (II), permet de déterminer pour toute valeur pH'_i du pH' la différence de volume $(v_{i\text{II}} - v_{i\text{I}})$ de base introduite. Cette différence est une fonction simple du degré de dissociation recherché à une constante additive près, due à l'éventuelle inégalité des quantités d'acide fort contenues respectivement dans I et II. Toutefois, en notant par h^* le nombre de protons dissociés par unité de masse (selon le cas, la mole, le gramme,

ou le motif monomère) en un point quelconque du titrage pris comme référence, et par h_i toute autre valeur de ce nombre de protons dissociés à pH'_i, la quantité $h^* - h_i$ est indépendante de cette constante additive. En effet, en supposant dans I et II des quantités d'acide fort différentes, nécessitant respectivement v_{eI} et v_{eII} ml de base pour leur neutralisation, et en notant V le volume total de la solution à étudier, m la molarité de la soude utilisée (de même force ionique et C_{Cl^-} que le milieu à titrer) et G la quantité d'acide faible mise en jeu, on obtient la relation

$$(3)\qquad \frac{v_{eI} - v_{iI}}{V + v_{iI}} = \frac{v_{eII} - v_{iII}}{V + v_{iII}} + \frac{h_i G}{m . 10^{-3} (V + v_{iII})} = \frac{v_{eI} - v'_{iI}}{V + v_{iII}},$$

dans laquelle v'_{iI} est le volume de base à considérer si, toutes choses étant égales par ailleurs, la dilution du milieu était $V + v_{iII}$ au lieu de $V + v_{iI}$. Finalement h_i est donné par l'équation

$$(4)\qquad h_i = (v_{iII} - v'_{iI}) \frac{m . 10^{-3}}{G} + (v_{eI} - v_{eII}) \frac{m . 10^{-3}}{G}.$$

Le deuxième terme de l'équation (2) est la constante qui disparaît dans $h^* - h_i$.

Pour la détermination de $(v_{iII} - v'_{iI})$, la détermination de v_{iI} par interpolation graphique sur le titrage I peut être avantageusement remplacée par une méthode numérique. Pour chaque valeur pH'_{iII} du pH', il s'agit donc de calculer le volume v_{iI} dans le titrage I c'est-à-dire d'expliciter la relation biunivoque : $pH'_{jI} = f(v_{jI})$ liant les variables expérimentales des points j du titrage I par l'expression (5) avant le point d'équivalence, et une expression analogue après ce point :

$$(5)\qquad pH'_{jI} = -\log\left(\frac{v_{eI} - v_{jI}}{V + v_{jI}} + \frac{C_{OH^-}}{m}\right) - \log m \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}.$$

En ne considérant que les points pour lesquels le deuxième terme de la parenthèse de l'équation (5) est négligeable devant le premier et en supposant constants les coefficients d'activité (même force ionique invariable dans tous les titrages) l'équation (5) se réduit à la forme (6) où D est une constante :

$$(6)\qquad pH'_{jI} = \log \frac{v_{eI} - v_{jI}}{V + v_{jI}} + D.$$

A titre de vérification un grand nombre de titrages du type I ont été exploités au moyen de l'équation (6). Dans tous les cas, le pH' expérimental varie bien linéairement en fonction du premier terme de cette équation tant que le pH' ne dépasse pas une valeur voisine de 3. Au-delà de cette valeur, tantôt les points expérimentaux se situent sur la même droite (cas A), tantôt ils s'en éloignent de plus en plus par des écarts $\Delta pH'$, soit positifs (cas B), soit négatifs (cas C). L'analyse de ces écarts montre

qu'une erreur systématique a par excès ou par défaut sur le volume expérimental v_{e1} suffit à rendre compte des cas B et C par l'introduction d'un terme d'erreur selon l'équation

$$(7) \qquad \mathrm{pH}'_{j1} = \log \frac{v_{e1} - v_{j1}}{V + v_{j1}} - \log\left(1 - \frac{a}{v_{e1} - v_{j1}}\right) + D.$$

La valeur de a pour chaque titrage, s'obtient en identifiant le terme d'erreur avec l'un quelconque des écarts déjà définis et l'on remarque qu'elle est compatible avec l'erreur expérimentale sur les volumes. Un exemple est fourni dans le tableau; les valeurs du terme d'erreur (quatrième colonne) sont en accord avec les écarts expérimentaux (troisième colonne) compte tenu de l'erreur standard sur les mesures expérimentales.

TABLEAU.

pH'_{j1}.	v'_{j1}.	$\Delta\mathrm{pH}' = \mathrm{pH}'_{th} - \mathrm{pH}'_{exp}$.	$-\log\left(1 - \frac{a}{v_{e1} - v_{j1}}\right)$.	$\mathrm{pH}'_{j1(calc)} - \mathrm{ph}'_{j1(exp)}$.
2,298......	$0{,}050_0$	$-0{,}0006_3$	$+0{,}0005_8$	$+0{,}000_{16}$
$2{,}348_0$.....	$0{,}100_0$	$+0{,}0001_3$	$+0{,}0006_5$	$-0{,}000_{22}$
$2{,}405_0$.....	$0{,}150_0$	$-0{,}0001_5$	$+0{,}0007_4$	$+0{,}000_{03}$
$2{,}436_0$.....	$0{,}175_0$	$+0{,}0001_7$	$+0{,}0008_0$	$-0{,}000_{09}$
$2{,}470_0$.....	$0{,}200_0$	$-0{,}0001_1$	$+0{,}0008_6$	$+0{,}000_{07}$
$2{,}506_5$.....	$0{,}225_0$	$-0{,}0001_1$	$+0{,}0009_3$	$+0{,}000_{09}$
2,546......	$0{,}250_0$	$+0{,}0001_7$	$+0{,}0010_2$	$-0{,}000_{00}$
$2{,}598_8$.....	$0{,}275_0$	$+0{,}0001_1$	$+0{,}0011_3$	$+0{,}000_{03}$
$2{,}637_5$.....	$0{,}300_0$	$+0{,}0009_7$	$+0{,}0012_7$	$-0{,}000_{21}$
$2{,}693_0$.....	$0{,}325_0$	$+0{,}0000_5$	$+0{,}0014_4$	$+0{,}000_{03}$
$2{,}756_0$.....	$0{,}350_0$	$-0{,}0006_2$	$+0{,}0016_6$	$+0{,}000_{14}$
$2{,}828_0$.....	$0{,}375_0$	$+0{,}0001_3$	$+0{,}0019_6$	$-0{,}000_{00}$
$2{,}914_0$.....	$0{,}400_0$	$+0{,}0011_0$	$+0{,}0024_0$	$-0{,}000_{14}$
$3{,}025_0$.....	$0{,}425_0$	$-0{,}0011_1$	$+0{,}0030_9$	$+0{,}000_{00}$
$3{,}139_5$.....	$0{,}445_0$	$-0{,}0037_0$	$+0{,}0040_0$	$+0{,}000_{06}$
$3{,}172_0$.....	$0{,}450_0$	$-0{,}0031_0$	$+0{,}0043_4$	$+0{,}000_{02}$
$3{,}208_8$.....	$0{,}455_0$	$-0{,}0041_0$	$+0{,}0047_2$	$+0{,}000_{03}$
$3{,}292_1$.....	$0{,}465_0$	$-0{,}0055_0$	$+0{,}0057_2$	$+0{,}000_{02}$
$3{,}340_5$.....	$0{,}470_0$	$-0{,}0065_0$	$+0{,}0064_0$	$+0{,}000_{02}$
3,456......	$0{,}480_0$	$-0{,}0081_3$	$+0{,}0084_0$	$-0{,}000_{00}$
$3{,}527_2$.....	$0{,}485_0$	$-0{,}0089_2$	$+0{,}0099_5$	$-0{,}000_{01}$
3,610......	$0{,}490_0$	$-0{,}0077$	$+0{,}0022_0$	$-0{,}000_{03}$
$3{,}726_8$.....	$0{,}495_0$	$-0{,}0204_8$	$+0{,}0157_7$	$+0{,}000_{00}$

Titrage avec une pile du type (1); $C_{Cl^-} = 2.10^{-2}$ mole.l^{-1} et force ionique : I = 1,02 mole.l^{-1}; Température : 25°C; V = 50,0 ± 0,05 ml.; m = 1,0075 mole.l^{-1}; v_{e1} expérimental = 0,5136 ml; $a = 0{,}0006_{21}$ ml; v_{e1} ajusté = 0,51241 ± 0,00011 ml; $\sigma_{pH'}$ = 0,001 et σ_{v_j} = 0,0008 ml.

mentales. La valeur de v_{e1} à utiliser dans l'équation (6), apparaît comme un paramètre ajustable à partir de la valeur approchée obtenue expérimentalement. Comme la valeur de la constante D est aussi nécessaire, la méthode la plus rationnelle ([4]) consiste à ajuster simultanément les paramètres v_{e1} et D à partir de l'équation (6) et de l'ensemble des points expé-

rimentaux ($v_{j\text{I}}$, $\text{pH}'_{j\text{I}}$). Nous avons utilisé une méthode d'ajustement par les moindres carrés pondérés ([5]). A partir des paramètres ainsi déterminés, les valeurs calculées de $\text{pH}_{j\text{I}}$ ne diffèrent des valeurs expérimentales que des quantités faibles et aléatoires indiquées dans la dernière colonne du tableau.

La connaissance des paramètres de l'équation (6) permet donc de calculer en tout point du titrage II le premier terme de l'équation (4), seul utile pour la détermination des quantités $h^* - h_i$. Cette technique de calcul sera utilisée pour décrire les équilibres de dissociations d'acides faibles en solution diluée.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) S. Combet, *Thèse Doctoral Sciences physiques*, Montpellier, 1962.
(2) E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1758.
(3) R. G. Bates et R. Gary, *J. Res. Natl Bur. Std.*, 65 A, 1961, p. 495.
(4) W. E. Deming, *Statistical adjustement of Data*, New-York, Dover Publ., 1964.
(5) W. E. Wentworth, *J. Chem. Ed.*, 42, 1965, p. 96.

(*Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire*,
3, *place Victor-Hugo*, 13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés acides et oxydantes des mélanges nitrométhane, chlorure d'aluminium.* Note (*) de Mme **Denise Bauer** et M. **Alain Foucault**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude voltampérométrique des mélanges nitrométhane, chlorure d'aluminium montre que leurs propriétés oxydantes sont dues à une espèce chimique dont le potentiel normal est de 1,72 V par rapport à l'électrode Ag↓/AgCl↓/chlorure de tétraéthylammonium saturé. Il semble que cette espèce est le proton H^+. Dans ce cas, ces mélanges constitueraient un des milieux les plus acides actuellement connus.

Divers chercheurs ont utilisé les propriétés oxydantes de mélanges nitrométhane, chlorure d'aluminium $CH_3NO_2 + AlCl_3$ (10^{-1} M à 1 ou 2 M) pour obtenir les cations correspondant à la forme oxydée d'hydrocarbures aromatiques substitués ou non [(1), (2), (3)].

L'utilisation des méthodes voltampérométriques nous a donné des informations concernant le mécanisme de ces réactions et, en particulier, la nature de l'oxydant. La figure (courbe *a*) montre que, dans les mélanges $CH_3NO_2 + AlCl_3$, il apparaît en réduction une vague de diffusion liée à la présence du chlorure d'aluminium, dont la hauteur, sans rapport simple avec la concentration de ce dernier croît lentement avec le temps. L'addition de gaz chlorhydrique HCl à la solution conduit également à une augmentation de la hauteur du palier de diffusion.

Le potentiel de demi-vague, mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag↓/AgCl↓/chlorure de tétraéthylammonium saturé (4) est de 1,72 V. La réaction électrochimique est monoélectronique, rapide à une électrode de platine poli comme à une électrode de platine platiné. Sous atmosphère d'azote, après une coulométrie effectuée à 1,6 V, la solution ne contient plus d'espèce électroactive. Néanmoins, l'oxydant se reforme lentement. Le même résultat a été obtenu avec d'autres acides de Lewis, notamment $TiCl_4$, $TaCl_5$, $SnCl_4$.

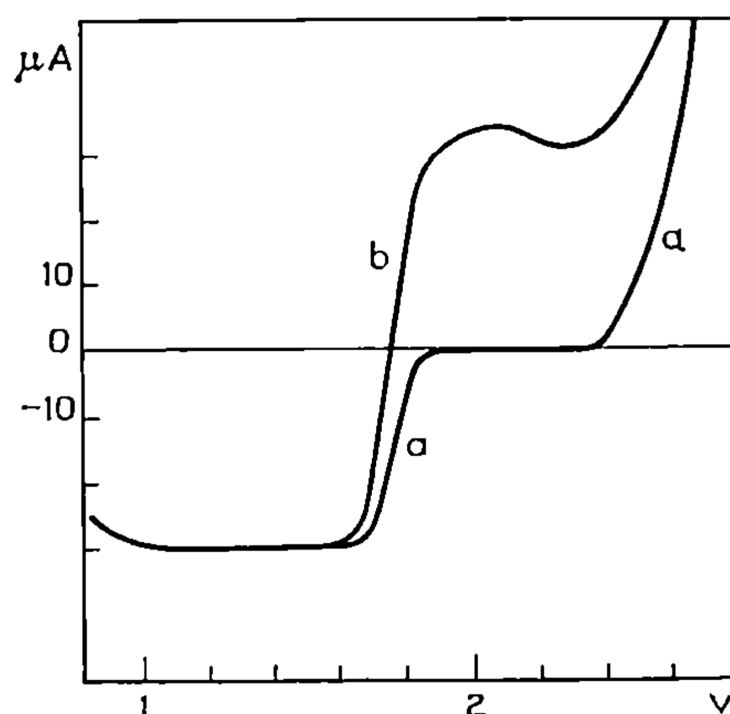
Nous avons vérifié, pour quelques composés, que cet oxydant est bien le responsable des réactions observées précédemment [(1), (2), (3), (5)]. Par exemple, l'anthracène, le diphényl-9.10 anthracène et diéthoxy-1.4 benzène, qui sont oxydés par le mélange $CH_3NO_2 + AlCl_3$, ont, dans le nitrométhane, un potentiel normal d'oxydation inférieur à 1,72 V.

Sous atmosphère d'hydrogène, la courbe voltampérométrique tracée à une électrode de platine platiné, présente une vague en oxydation dont le $E_{1/2}$ est également 1,72 V (*fig.*, courbe *b*).

L'ensemble de ces résultats conduit à penser que l'agent oxydant des mélanges nitrométhane + $AlCl_3$ est l'ion H^+, soit engagé dans un acide complexe de type $HAlCl_4$ ou HAl_2Cl_7 (10), soit solvaté par le nitrométhane lui-même.

Si cet oxydant est le proton, on en déduit alors immédiatement, en utilisant l'hypothèse de Strehlow ([6]), que la valeur de la fonction $R_0(H)$ dans les mélanges nitrométhane + acide de Lewis est de l'ordre de — 25. A titre de comparaison, nous rappelons que l'on atteint — 12 dans l'acide sulfurique anhydre, — 13 dans les oléums ([7]). En outre, la valeur de la fonction de Hammett H_0 ([8]) est de — 13 dans l'acide fluorosulfonique $HFSO_3$ pur, — 18 dans le mélange $HFSO_3 + SbF_5$ et — 23 dans $HFSO_3 + SbF_5 + SO_3$ ([9]).

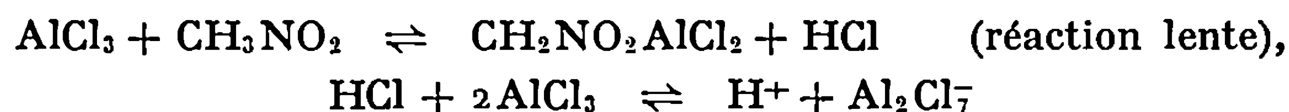
Si l'on admet, en première approximation, que les fonctions $R_0(H)$ et H_0 conduisent à des résultats comparables, comme cela a été vérifié



Courbe voltampérométrique tracée dans les mélanges $CH_3NO_2 + AlCl_3M$.
Électrode indicatrice de platine platiné,
électrode de référence $Ag\downarrow/AgCl\downarrow/Et_4NCl$ saturé :
(*a*) sous atmosphère inerte (N_2);
(*b*) sous atmosphère d'hydrogène.

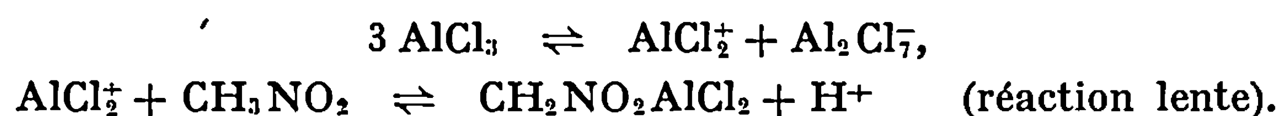
dans l'acide sulfurique ([6]), on voit que l'on atteint dans les mélanges nitrométhane + $AlCl_3$, un niveau d'acidité sensiblement égal à celui du mélange $HFSO_3 + SbF_5 + SO_3$.

Origine de l'acidité. — La seule présence des impuretés (eau résiduelle, acide chlorhydrique provenant du chlorure d'aluminium) ne peut expliquer les quantités d'acide obtenues (10^{-2} à 10^{-1} M). Il semble donc que cet acide provienne du nitrométhane lui-même. D'après les travaux effectués par Lieser et Gütlich et R. C. Paul [([10]), ([11]), ([12])], on peut avancer les schémas suivants :



$$AlCl_3 + CH_3NO_2 \rightleftharpoons CH_2NO_2AlCl_2 + HCl \quad \text{(réaction lente)},$$
$$HCl + 2\,AlCl_3 \rightleftharpoons H^+ + Al_2Cl_7^-$$

ou encore, pour tenir compte de l'ionisation du chlorure d'aluminium, dans le nitrométhane



$$3\,AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_2^+ + Al_2Cl_7^-,$$
$$AlCl_2^+ + CH_3NO_2 \rightleftharpoons CH_2NO_2AlCl_2 + H^+ \quad \text{(réaction lente)}.$$

D'après ces schémas, l'acide serait HAl_2Cl_7 (acide complexe $HCl + 2\,AlCl_3$). Si cet acide est fort, il est totalement dissocié en H^+ et $Al_2Cl_7^-$, H^+ étant, dans ce cas, solvaté par le nitrométhane lui-même. Le fait que d'autres acides de Lewis donnent les mêmes résultats, laisse à penser que cette hypothèse est vraisemblable et que l'on atteint ici l'extrémité de l'échelle d'acidité dans le nitrométhane.

Une étude approfondie de ces milieux et des possibilités qu'ils offrent quant à la protonation de bases extrêmement faibles est actuellement en cours au laboratoire.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) H. M. Buck, W. Bloemhoff et L. J. Oosterhoff, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 5.
(2) W. F. Forbes et P. D. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2862.
(3) W. F. Forbes et P. D. Sullivan, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 317.
(4) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(5) D. Bauer et A. Foucault (à paraître).
(6) H. M. Koepp, H. Wendt et H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 483.
(7) H. Strehlow et H. Wendt, *Z. Phys. Chem.*, 3, 1961, p. 141.
(8) L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.
(9) R. J. Gillespie, *Accounts Chem. Res.*, 1, 1968, p. 202.
(10) K. H. Lieser et P. H. Gütlich, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 445.
(11) R. C. Paul, R. Kaushal et S. S. Pahil, *J. Ind. Chem. Soc.*, 44, 1967, p. 995.
(12) R. C. Paul, R. Kaushal et S. S. Pahil, *J. Ind. Chem. Soc.*, 44, 1967, p. 920.

(Laboratoire de Chimie analytique,
associé au C. N. R. S.,
E. P. C. I.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude thermométrique de la formation des complexes d'halogénures d'argent dans le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de MM. Claude Jambon et Jean-Claude Merlin, présentée par M. Gaston Charlot.

La méthode thermométrique a été utilisée pour mettre en évidence la formation des deux composés qui apparaissent lorsqu'on fait réagir dans le diméthylsulfoxyde, le cation Ag^+ et les halogénures.

Les études potentiométriques et conductimétriques de la précipitation et de la formation des complexes d'halogénures d'argent dans le diméthyl-

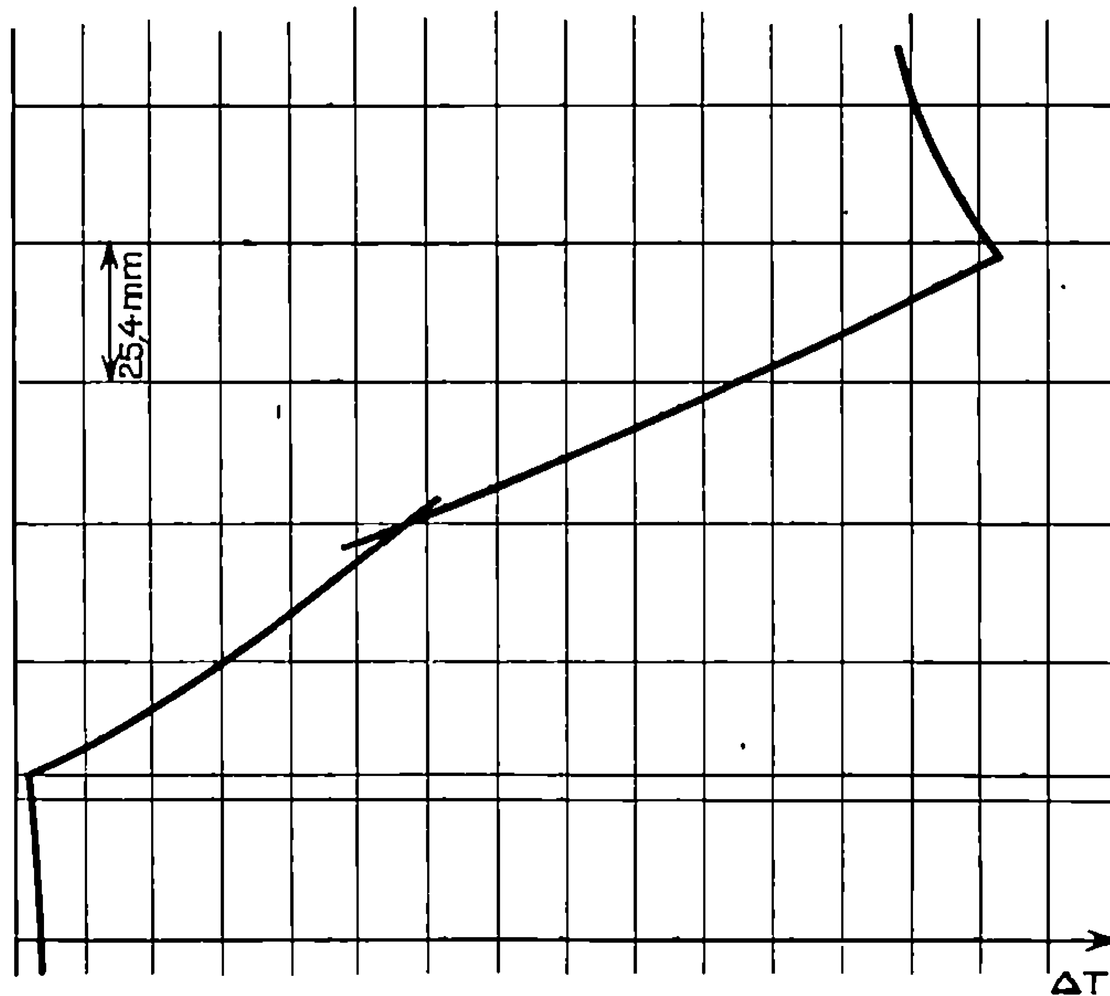


Fig. 1.

Solution à doser : 0,151.10⁻² mole de KBr.
Réactif : $AgNO_3$.
Débit burette : 0,160.10⁻² mole/mm enregistré.

sulfoxyde ont déjà été mentionnées dans la littérature [(1) à (5)]. Les auteurs mettent en évidence des complexes $AgCl_2^-$ et $AgBr_2^-$, mais leurs résultats diffèrent quant à l'existence des complexes avec l'iodure; on trouve en effet cités le complexe AgI_2^- [(1), (2)], le complexe $Ag_2I_3^-$ [(3), (4)] ou encore le complexe $Ag_3I_4^-$ (5).

Des travaux déjà anciens (6) avaient montré qu'on pouvait suivre la formation d'un complexe métallique par voie thermométrique; il nous parut intéressant de suivre, par cette méthode, la formation des complexes d'halogénures d'argent dans le diméthylsulfoxyde.

a. Appareillage et mode opératoire. — L'appareil utilisé est le thermotitrimètre différentiel que nous avons déjà décrit [(7), (8)].

Pour tracer un enthalpogramme on opère de la façon suivante :

— On introduit dans chacun des récipients du thermotitrimètre environ 80 ml de solution titrée du cation à complexer ou du coordinat. L'agitation identique dans les deux récipients est mise en route et dès que l'équilibre de température est obtenu on introduit dans l'un des récipients le réactif de complexation (coordinat ou cation). Un étalonnage préalable permet de déterminer le débit de la burette automatique en mole versée par millimètre enregistré.

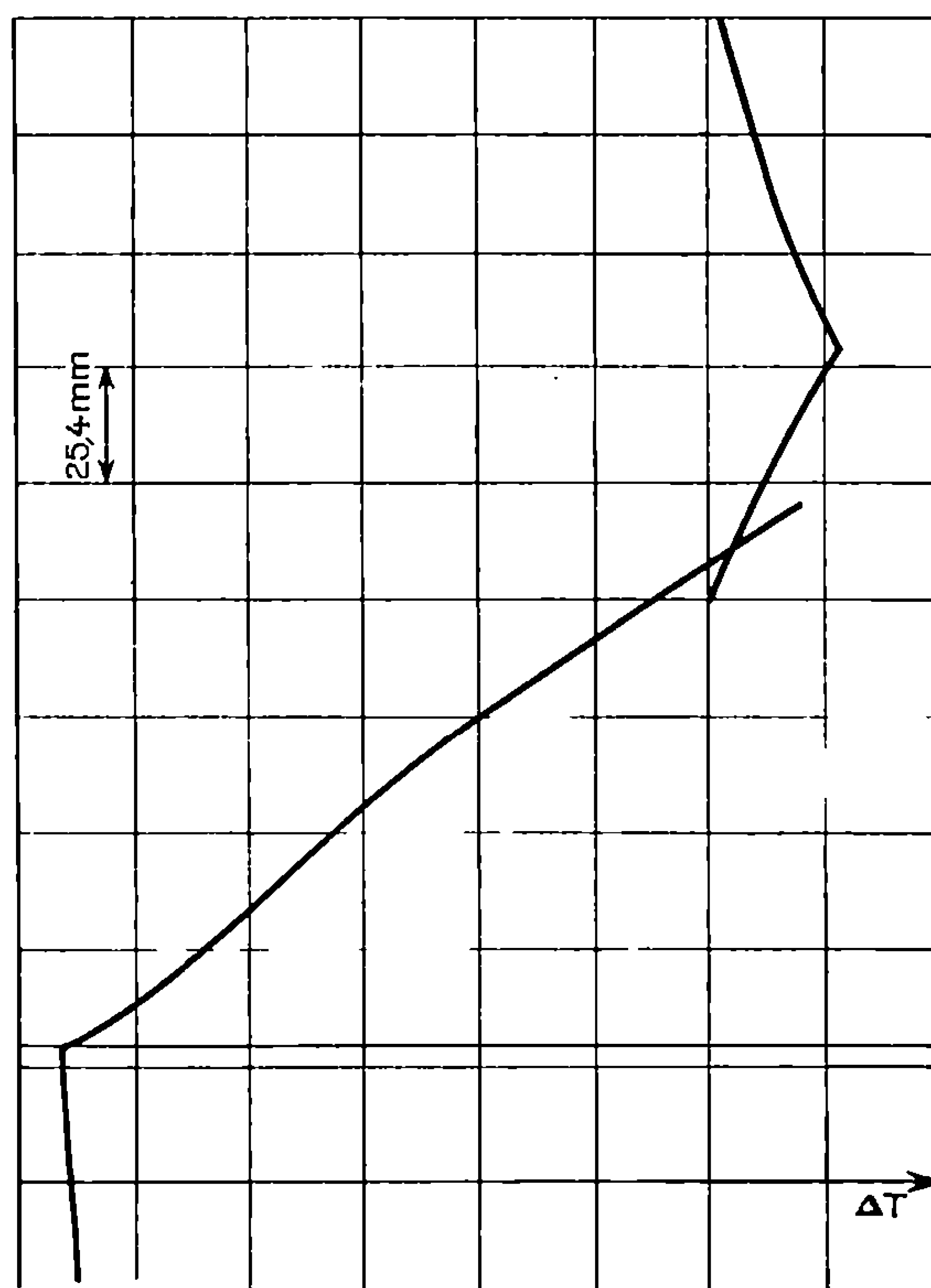


Fig. 2.

Solution à doser : $0,244.10^{-2}$ mole de KI.
Réactif : $AgNO_3$.
Débit burette : $0,244.10^{-2}$ mole/mm enregistré.

b. Complexes des halogénures d'argent dans le diméthylsulfoxyde. — Le solvant utilisé a été purifié suivant la méthode déjà décrite [(6), (9), (10)] et sa pureté vérifiée par la méthode de Rossini; ce qui permet d'évaluer à 18,45°C la température de cristallisation commençante du solvant, à 18,50°C la température de fusion du DMSO à l'état pur, et par conséquent à 99,92 % en mole sa pureté [(8), (9)].

Nous avons réalisé toute une série d'enthalpogrammes en commençant soit par la précipitation de l'halogénure d'argent, soit par la formation du complexe soluble en ajoutant à l'aide de la burette automatique le cation ou le coordinat.

Les courbes montrent deux brisures très nettes mettant en évidence la formation du complexe et la précipitation de l'halogénure d'argent; le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Rapport X^-/Ag^+ dans les complexes du cation Ag^+ avec les halogénures dans le diméthylsulfoxyde.

Cl^-......	1,99	2,01	2,03	2,03	2,01
Br^-......	2,05	2,07	–	–	–
I^-.......	1,40	1,42	1,40	1,41	1,40

Une partie des valeurs ci-dessus sont obtenues en dosant $AgNO_3$ par l'halogénure, les autres résultent du dosage inverse. L'accord entre ces différentes valeurs est tout à fait satisfaisant.

On constate que les chlorures et bromures donnent un rapport égal à 2, ce qui correspond bien aux complexes $AgCl_2^-$ et $AgBr_2^-$ cités par tous les auteurs. Quant à l'iodure, ce même rapport est de 1,4 ce qui correspondrait théoriquement à une composition intermédiaire entre les formules $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$, c'est-à-dire à la formule $Ag_5I_7^{2-}$. Nous avons, en outre, vérifié ces résultats par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence (constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent 0,1 M dans le DMSO, contenu dans un tube fermé à l'extrémité inférieure par un disque de porcelaine poreuse). Les courbes obtenues confirment les résultats trouvés par la méthode thermométrique. Il ne nous paraît donc pas possible, à l'aide des méthodes thermométrique ou potentiométrique de déterminer, d'une manière sûre, la composition du complexe de l'argent avec l'iodure dans le DMSO; ces méthodes étant beaucoup trop fragiles dans le cas où il y a formation de complexes polynucléaires.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

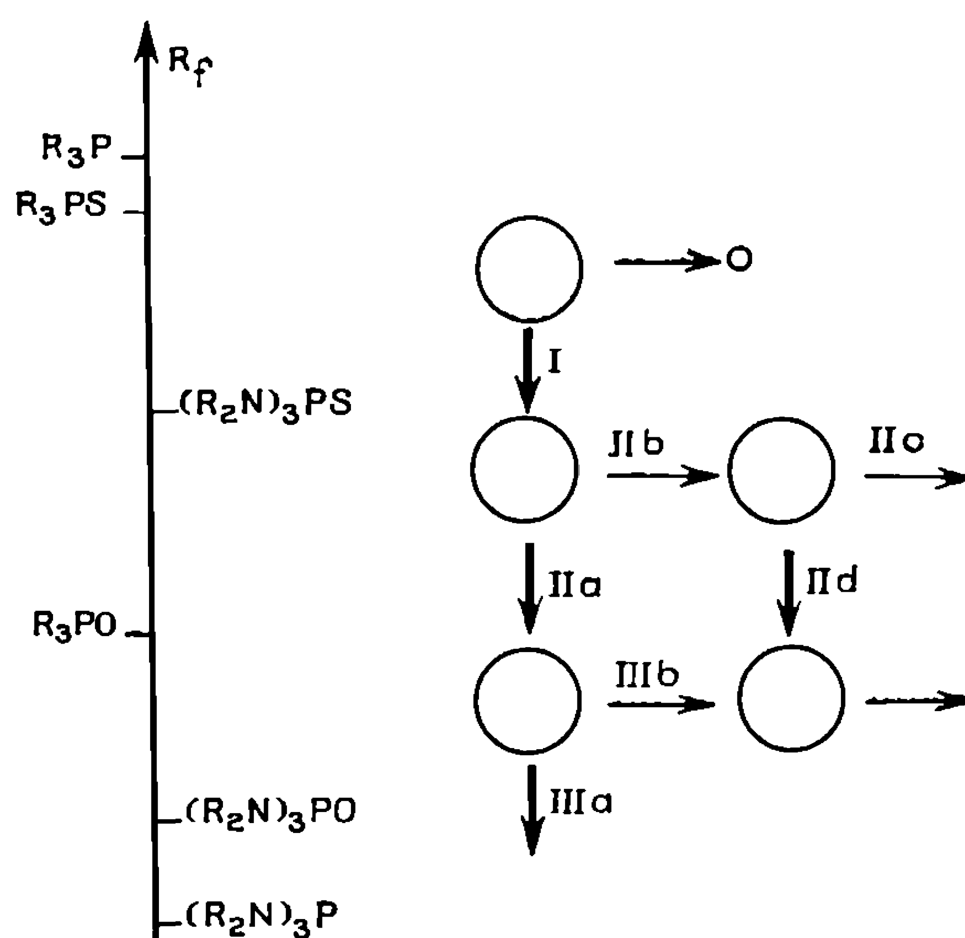
(1) D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto et J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 201-204.
(2) R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703-3712.
(3) T. Skerlac et V. Millicevic, *Glasnik Drusiva Hemicara Thechnol*, Sr. Bosne Hercegovine, 11, 1962, p. 49.
(4) N. A. Rumbaut et H. L. Peeters, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 76, 1967, p. 33.
(5) M. Le Demezet, C. Madec et M. L'Her, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 365.
(6) P. Mondain-Monval et R. Paris, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1154.
(7) C. Jambon et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2594.
(8) C. Jambon, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1968.
(9) C. Jambon et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(10) R. Philippe et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4713.

(*Laboratoire de Chimie analytique I,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application de la chromatographie sur couches minces à l'étude de quelques dérivés azotés du phosphore.* Note (*) de MM. **Jean Pierre Meille** et **Alain Lamotte**, présentée par M. Gaston Charlot.

La chromatographie sur couches minces permet l'analyse rapide et le contrôle de la stabilité des composés organophosphorés avec liaison phosphore-azote. Les résultats obtenus dans cette étude sur la tri (diméthylamino) phosphine (hexamétapil), son oxyde (hexamétapol) et son sulfure (thiopol) peuvent être généralisés à d'autres composés du même type.

L'emploi des composés du phosphore à liaison P-N s'est beaucoup développé ces dernières années, depuis la mise en évidence des propriétés solvantes de l'hexamétapol, des propriétés de l'hexamétapil comme agent de synthèse et des propriétés extractantes d'un certain nombre d'entre eux. C'est à ce dernier titre que nous nous sommes intéressés à ces composés.



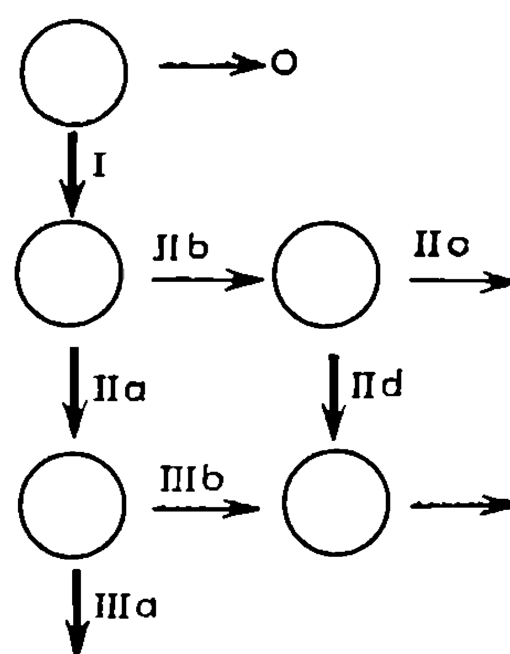


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Ordre de migration des solutés sur silice avec le solvant hexane-acétone (1-3).

Fig. 2. — Schéma de la cristallisation fractionnée.

Séparation chromatographique des tri-aminophospines, de leurs oxydes et sulfures. — Nous nous sommes basés sur les résultats obtenus récemment avec les phosphines tertiaires, leurs oxydes et sulfures [1]. Cependant les solvants à base d'hexane et d'acétone utilisés pour chromatographier ces composés ne se sont pas révélés suffisamment efficaces pour les composés azotés correspondants.

De meilleurs résultats sont obtenus en utilisant des mélanges hexane-butanol tertiaire et hexane-éthanol (tableau). Les composés azotés sont plus fortement adsorbés sur la silice que les dérivés non azotés (*fig.* 1). En effet la fixation d'atomes d'azote sur le phosphore renforce le pouvoir donneur de celui-ci dans les aminophosphines, et celui des groupements phosphoryles et thiophosphoryles dans les oxydes et sulfures.

Purification du thiopol. — Ce composé a été très peu étudié [4]. Il est possible de le préparer au laboratoire par action du soufre sur l'hexa-

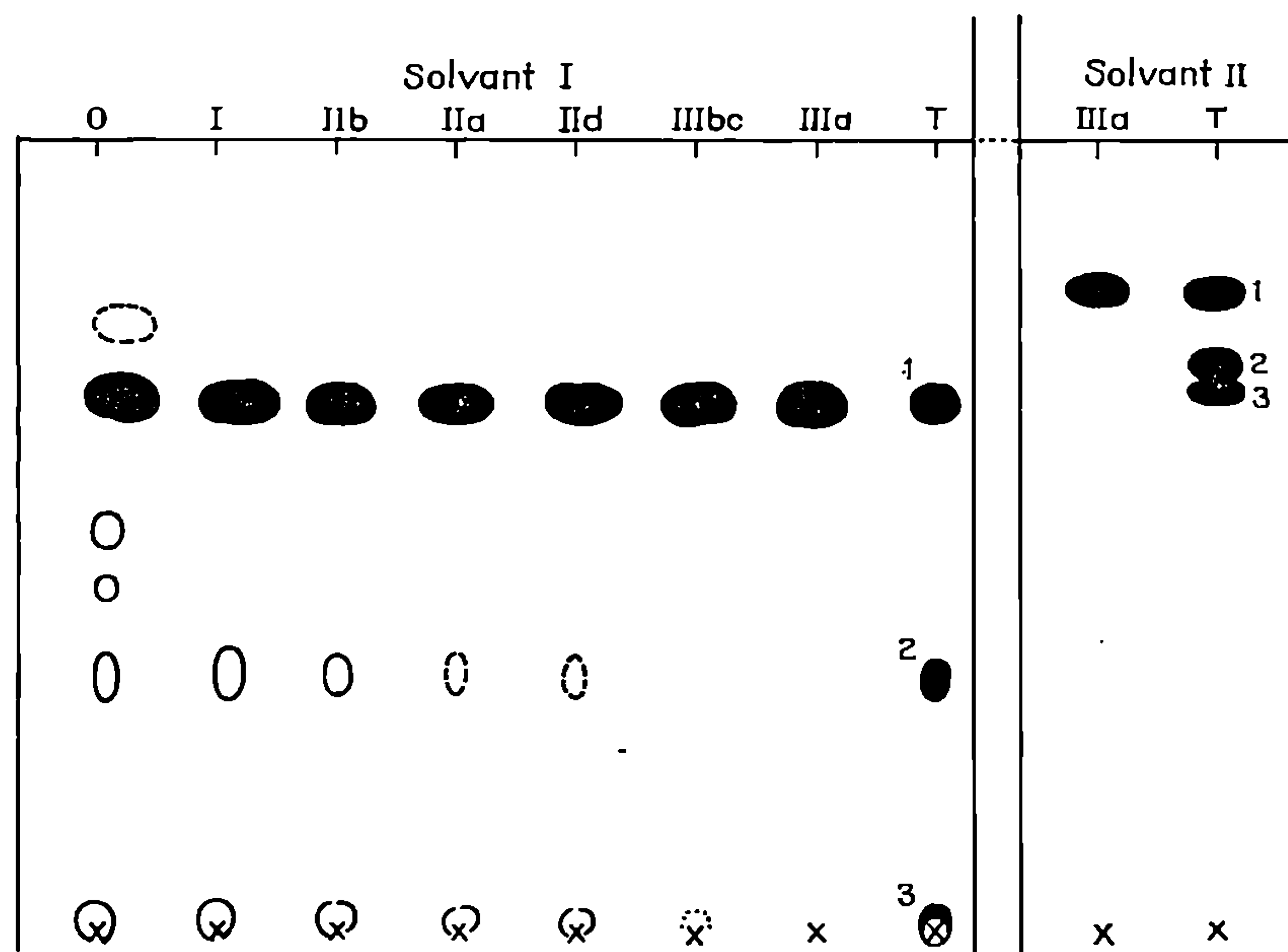


Fig. 3. — Chromatogrammes des différentes fractions obtenues lors de la cristallisation du thiopol.
T : témoin (1 : thiopol; 2 : hexamétapol; 3 : hexamétapil).

métapil [5]. Il est également commercialisé par la société « Pierreffitte » comme produit « technique ».

1° *Purification par rectification.* — Bien que beaucoup plus stable que les thiophosphates $(RO)_3PS$, le thiopol $(Me_2N)_3PS$ ne doit pas être chauffé trop longtemps ni à de trop fortes températures pour éviter la dégradation

Tableau.

R_f *des composés étudiés.*

		Solvants.								
		Hexane-acétone.			Hexane-butanol.			Hexane-éthanol.		
Substances.	Acétone.	75-25.	50-50.	25-75.	75-25.	50-50.	25-75.	75-25.	50-50.	25-75.
Thiopol......	0,81	0,50	0,74	0,79	0,72	0,69	0,65	0,62	0,90	0,91
Hexamétapol.	0,20	0,00	0,03	0,08	0,10	0,30	0,30	0,32	0,70	0,72
Hexamétapil .	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

de la liaison phosphore-soufre. Cette méthode de purification est utilisable avec de faibles quantités de thiopol ne contenant que très peu d'impuretés afin que la rectification, sous une pression inférieure à 1 Torr, soit rapide.

2° *Purification sur silice.* — A la suite des résultats obtenus en chromatographie nous avons pensé débarrasser le thiopol des faibles quantités d'hexamétapil et éventuellement d'hexamétapol qui l'accompagnent en utilisant une technique très simple. Le thiopol est mis en contact avec

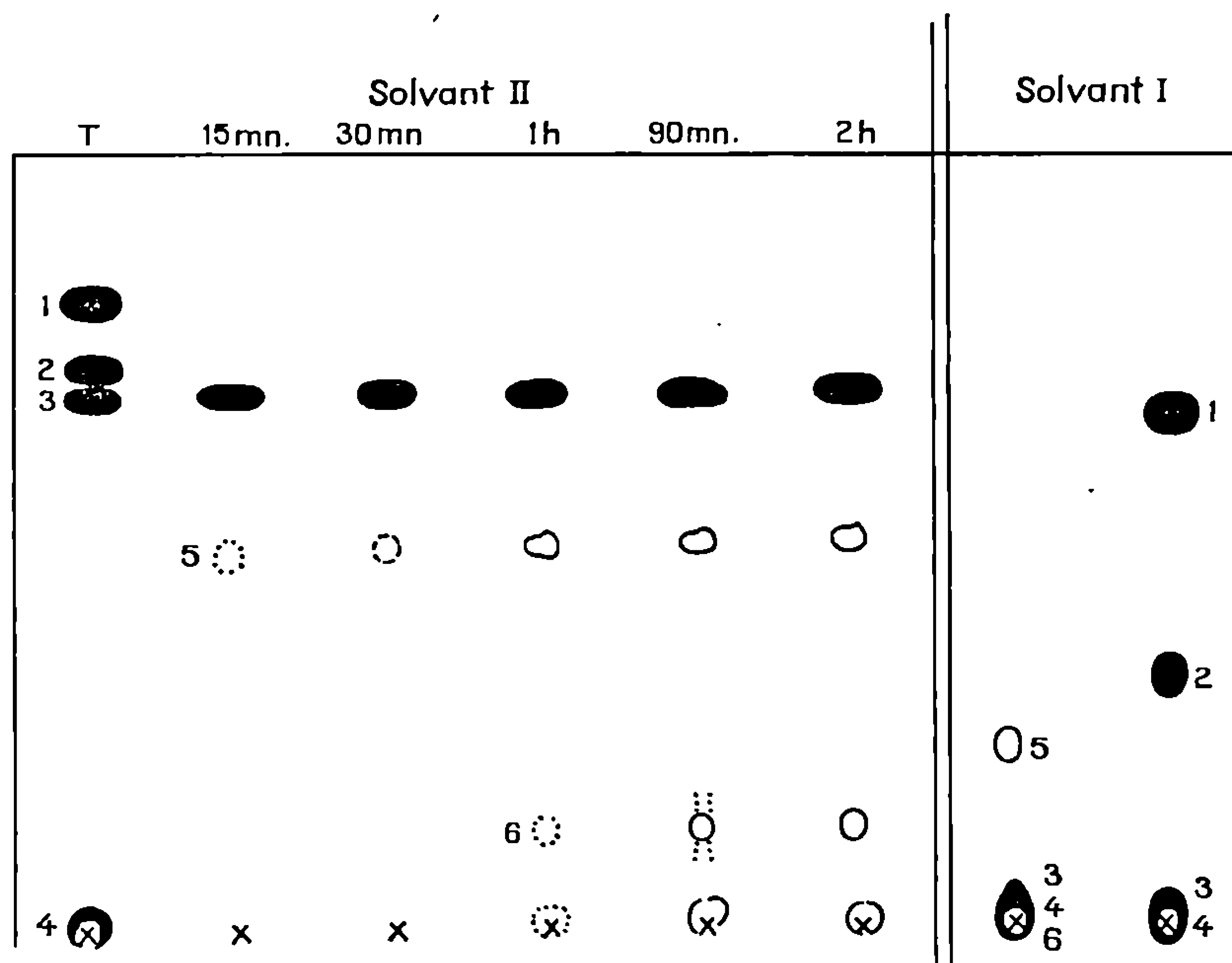


Fig. 4. — Chromatogrammes des différentes étapes de l'hydrolyse de l'hexamétapil.

T : témoin (1, 2, 3 et acide phosphoreux : 4).

une suspension de silice dans l'acétone et l'hexane (1-3). La silice retient l'hexamétapil et l'hexamétapol. Il suffit ensuite de filtrer et d'évaporer le solvant du filtrat pour récupérer le thiopol pur.

3° *Purification par cristallisation fractionnée.* — Cette méthode permet de traiter des quantités importantes de thiopol commercial (de l'ordre du kilogramme). Le thiopol fondu est placé dans un creuset filtrant muni d'un fritté n° 4 et d'une enveloppe à circulation alimentée d'eau thermostatée à 26°C (F 29°4C pour le thiopol). Une légère surpression d'azote sous le fritté évite l'écoulement du liquide. Après 2 h de cristallisation, la partie restée liquide est filtrée (fraction 0). La partie solide (fraction 1) est de nouveau fondue puis recristallisée pendant 1 h. Cette opération est répétée, suivant le schéma de la figure 2, jusqu'à l'obtention d'un thiopol chromatographiquement pur.

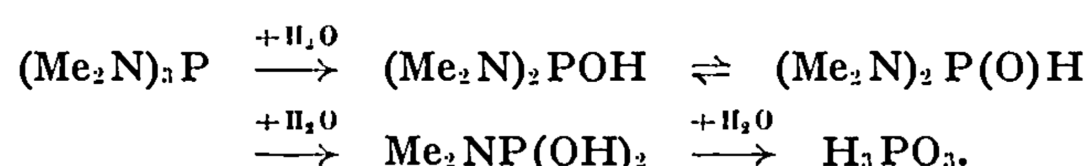
L'analyse des différentes fractions est effectuée par chromatographie sur couches minces (*fig.* 3). Les composés phosphorés sont détectés par le réactif molybdique habituel ([2]) et les éventuelles impuretés aminées, mais non phosphorées, peuvent être détectées à la ninhydrine. Deux solvants sont utilisés soit séparément, soit en chromatographie bidimensionnelle : le solvant I : hexane-éthanol (75-25) et le solvant II : acétone-butanol tertiaire-ammoniaque-eau (50-40-10-10).

HYDROLYSE DE L'HEXAMÉTAPIL. — Cette hydrolyse est connue et conduit à l'acide phosphoreux par rupture des liaisons P-N ([6]). Cependant nous nous sommes aperçus que cette transformation n'était pas directe, mais se faisait en plusieurs étapes avec formation de composés intermédiaires que nous avons mis en évidence par chromatographie (*fig.* 4). Les résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la chromatographie sur silice des organophosphorés [([2]), ([3])] nous ont permis de situer, suivant les solvants, les différents groupes d'organophosphorés sur le chromatogramme. Avec le solvant I, les composés contenant des groupements hydroxylés et les composés très fortement donneurs comme l'hexamétapil ne migrent pas. Avec le solvant II, les composés totalement substitués migrent dans la partie supérieure du chromatogramme, ceux contenant un groupement hydroxyle migrent plus bas, ceux contenant deux de ces groupements migrent encore plus bas et les acides phosphoreux ou phosphoriques ne migrent pas.

Les taches 6 et 4 peuvent donc être logiquement attribuées à $Me_2NP(OH)_2$ et H_3PO_3. Le composé 5 serait alors $(Me_2N)_2P(OH)$ mais sous la forme tautomère $(Me_2N)_2P—H$ qui expliquerait sa migration avec



le solvant I. L'hydrolyse suivant le schéma ci-dessous est donc fort possible :



$$(Me_2N)_3P \xrightarrow{+H_2O} (Me_2N)_2POH \rightleftharpoons (Me_2N)_2P(O)H$$
$$\xrightarrow{+H_2O} Me_2NP(OH)_2 \xrightarrow{+H_2O} H_3PO_3.$$

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) C. GONNET et A. LAMOTTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2932.
([2]) A. LAMOTTE, A. FRANCINA et J. C. MERLIN, *J. Chromatograph.*, 44, 1969, p. 75.
([3]) A. LAMOTTE et J. C. MERLIN, *J. Chromatograph.*, 38, 1968, p. 296.
([4]) H. NAGHIZADEH, *Thèse*, Lyon, 1970.
([5]) C. STUEBE et H. P. LANKELMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 376.
([6]) R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 15.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système quaternaire* CaO-MgO-As_2O_5-H_2O *à* 20°C. Note (*) de M[me] **Réjane Stahl-Brasse** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les arséniates de calcium, moins solubles que ceux de magnésium, sont, à quelques exceptions près [exemple : $Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$] prépondérants dans le système quaternaire. On trouve ainsi $Ca(H_2AsO_4)_2$, $CaHAsO_4.H_2O$, $Ca_3(AsO_4)_2.10H_2O$, $4CaO.As_2O_5.5H_2O$.

Les phases propres au système quaternaire sont :
$CaHAsO_5.2H_2O$, $4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$,
$(5-x)CaO.xMgO.2As_2O_5.5H_2O$, $Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$
et les solutions solides dérivées de ce sel double et de $Ca_3(AsO_4)_2.2H_2O$.

Les diagrammes des deux systèmes CaO-As_2O_5-H_2O et MgO-As_2O_5-H_2O ayant déjà été établis [(1), (2)], il apparaissait d'autant plus intéressant d'étudier le système quaternaire CaO-MgO-As_2O_5-H_2O, qu'il existe dans la nature divers arséniates doubles de calcium et de magnésium.

Nous représenterons le diagramme qui résume les résultats de notre étude, non pas dans l'espace, mais par une projection sur deux plans définis par les trois axes de coordonnées donnant les pourcentages pondéraux de As_2O_5, CaO, MgO (*fig.* 1).

La figure 2, relative aux arséniates en équilibre avec des solutions contenant de 2 à 0,2 % de As_2O_5 n'est que l'agrandissement de la figure 1 dans ce domaine.

Points triples du système :


$T_1 = Ca(H_2AsO_4)_2$-$MgO.2As_2O_5.5H_2O$-$Mg(H_2AsO_4)_2.2H_2O$ (*fig.* 1).

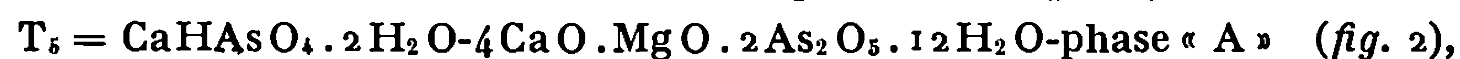
Ce point T_1 est confondu avec le point double du système ternaire : $MgO.2As_2O_5.5H_2O$-$Mg(H_2AsO_4)_2.2H_2O$.


$T_2 = Ca(H_2AsO_4)_2$-$Mg(H_2AsO_4)_2.2H_2O$-phase « A » (*fig.* 1).

Ce point T_2 est confondu avec le point double du système ternaire : $Mg(H_2AsO_4)_2.2H_2O$-phase « A ».

La phase « A » est phase amorphe dont la composition correspond à $MgHAsO_4.2{,}5H_2O$ (2) :


$T_3 = Ca(H_2AsO_4)_2$-$CaHAsO_4.H_2O$-phase « A » (*fig.* 1),

$T_4 = CaHAsO_4.2H_2O$-$CaHAsO_4.H_2O$-phase « A » (*fig.* 2),

$T_5 = CaHAsO_4.2H_2O$-$4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$-phase « A » (*fig.* 2),

$T_6 = 4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$-phase « A »-$Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$.

Signalons qu'à la phase « A », au-dessous de 10 % de As_2O_5 en solution, se substitue généralement $MgHAsO_4.7H_2O$ métastable non encore transformé en cette dernière.

Surfaces caractéristiques correspondant au domaine d'une phase :

Surface I : $MgO.2As_2O_5.5H_2O$.

Surface II : $Mg(H_2AsO_4)_2.2H_2O$.

Surface III : phase « A ».

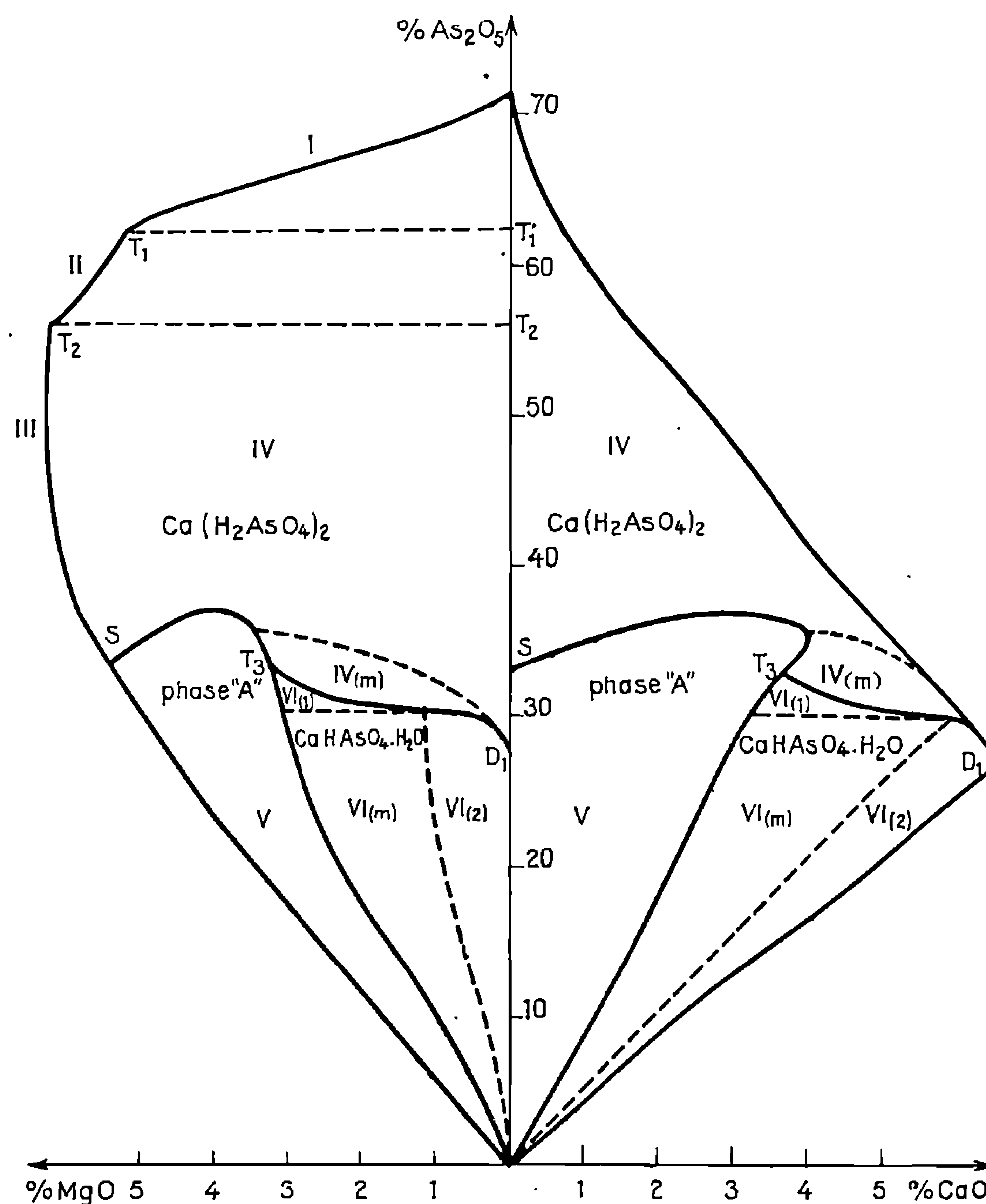


Fig. 1.

Ces trois surfaces (*fig.* 1) sont si étroites qu'elles coïncident pratiquement avec la courbe de solubilité des arséniates de magnésium dans le système $MgO\text{-}As_2O_5\text{-}H_2O$ entre 33 et 71 % de As_2O_5 en solution, ce qui explique que les points doubles correspondent aux points triples T_1, T_2.

Surface IV (*fig.* 1) : $Ca(H_2AsO_4)_2$.

Pour des teneurs en As_2O_5 inférieures à 45 % dans les solutions, s'il y a suffisamment de magnésie dans les ensembles initiaux, il peut aussi se former, en dehors de $Ca(H_2AsO_4)_2$ seule phase stable, la phase « A » qui est en faux équilibre.

Surface V (*fig.* 1) : phase « A ».

Surface VI (*fig.* 1 et 2) : $CaHAsO_4.H_2O$.

En fait cette surface se divise en trois parties :

— Surface VI (m) : $CaHAsO_4.2H_2O$ accompagne $CaHAsO_4.H_2O$ mais l'expérience tend à montrer que $CaHAsO_4.2H_2O$ est métastable.

— Surfaces VI (1) et VI (2) : s'étendant de part et d'autre de 30 % de As_2O_5 dans les solutions, elles correspondent à $CaHAsO_4.H_2O$ seul.

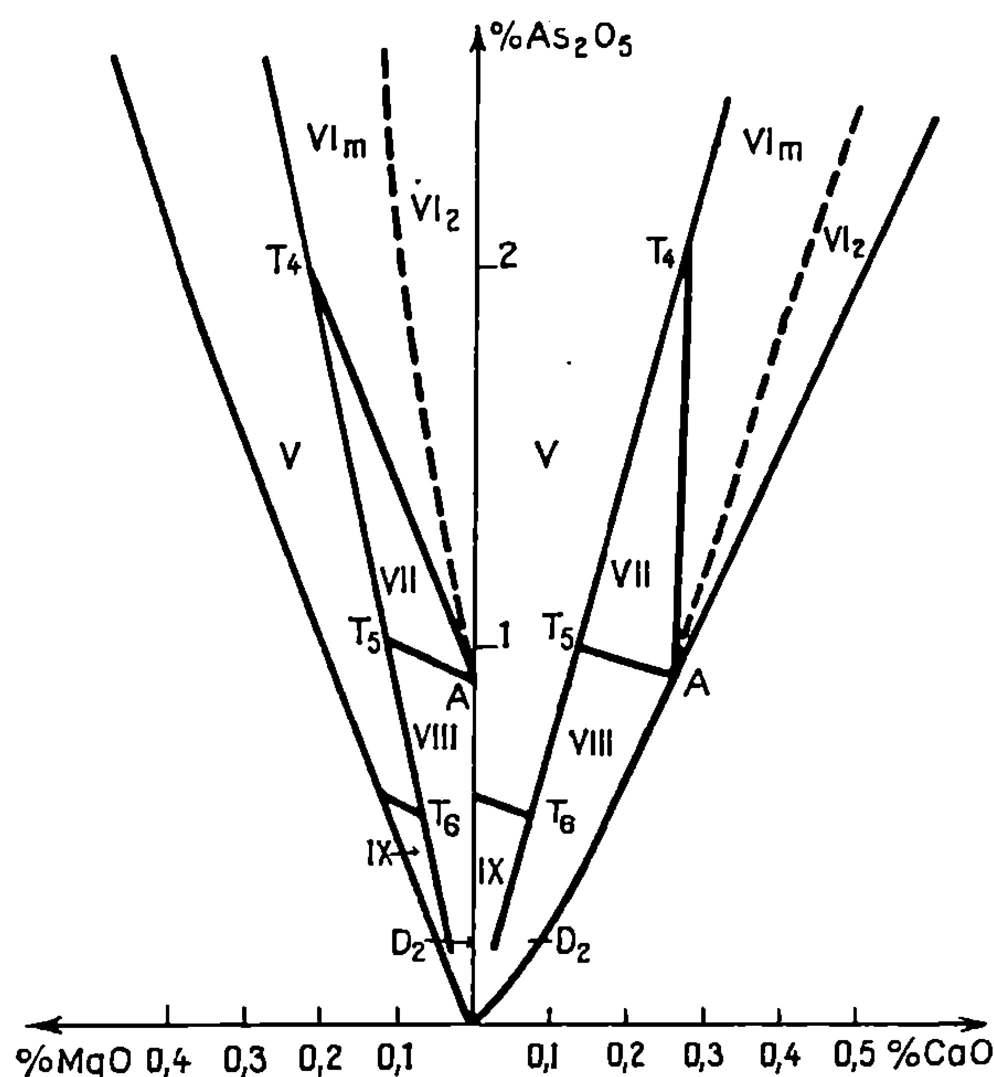


Fig. 2.

V phase « A » VI (2) $CaHAsO_4.H_2O$

VI(m) $CaHAsO_4.H_2O + CaHAsO_4.2H_2O$ métastable

VII $CaHAsO_4.2H_2O$ IX $Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$

VIII $4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$

Lorsque la teneur en As_2O_5 des solutions est inférieure à 0,9 % le monohydrate disparaît, en présence de traces de magnésium; seul se forme alors le bihydrate qui est métastable bien qu'il demeure indéfiniment.

Surface VII (*fig.* 2) : $CaHAsO_4.2H_2O$ stable + $CaHAsO_4.H_2O$ métastable.

Surface VIII (*fig.* 2) : $4CaO.MgO.2As_2O_5.12H_2O$ stable.

Au lieu de ce sel double, apparaît souvent $CaHAsO_4.2H_2O$ qui est alors métastable; ces deux phases ne coexistent qu'en présence de solutions ayant une teneur nulle en Mg^{++}, ce qui explique que les points figuratifs soient sur la courbe AD_2 [A : 0,9 % As_2O_5-0,25 % CaO-0 % MgO et D_2

point double caractérisé antérieurement [3] entre $CaHAsO_4.H_2O$ et $5CaO.2As_2O_5.10H_2O$ pour le système ternaire CaO-As_2O_5-H_2O].

Surface IX (*fig.* 2) : $Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$.

Au-dessous de 0,2 % de As_2O_5 dans les solutions, la métastabilité des phases solides est si fréquente et si forte qu'on ne peut attribuer aucun domaine propre à chacune d'elles. Comme nous l'avons déjà montré [4] les solutions solides $(5-x)\,CaO.xMgO.2As_2O_5.5H_2O$ sont métastables par rapport aux solutions solides dérivées de $Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$ et $Ca_3(AsO_4)_2.2H_2O$. Signalons par ailleurs l'existence, en tant que phases du système quaternaire de $Ca_3(AsO_4)_2.10H_2O$ et $4CaO.As_2O_5.5H_2O$.

Nous n'avons pas trouvé de sels doubles dans le domaine très basique.

En résumé, l'établissement du diagramme quaternaire est rendu très délicat à cause de l'importance des phénomènes de métastabilité.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) H. Guérin, *Ann. Chim.*, (11), 16, 1941, p. 101-152.
(2) P. Mattrat et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 601.
(3) R. Brasse et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2069.
(4) R. Brasse, P. Mattrat et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2686.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences, 91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sulfures d'uranium et d'éléments de la première série de transition d.* Note (*) de MM. **Henri Noël**, **Jean Padiou** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système US_2-MS où M = Fe, Co, Ni a permis d'isoler de nouveaux composés de l'uranium tétravalent : MUS_3, FeU_2S_5 et MU_8S_{17}, qui sont préparés par réaction à l'état solide. L'isolement de monocristaux pour chacune de ces phases a permis d'en déterminer la maille et le groupe spatial.

Une étude des systèmes entre sulfure d'uranium tétravalent et sulfures alcalino-terreux nous avait permis d'isoler : $BaUS_3$ [1] et MU_2S_5 avec M = Ca, Sr, Ba [2]; nous avons étendu ces recherches aux systèmes : US_2-MS, avec M = Fe, Co, Ni. Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance de la publication de G. Tridot, J. M. Leroy et coll. [3] sur le système nickel-uranium-soufre.

Nous avons préparé les sulfures MUS_3, FeU_2S_5 et MU_8S_{17} par réaction à l'état solide entre : les sulfures $US_2\beta$ et MS, ou le sulfure $US_2\beta$, le métal et le soufre, ou encore les éléments uranium, métal et soufre, pris en proportions stœchiométriques.

L'uranium pulvérulent, préparé à partir de l'hydrure [4], est pyrophorique; le sulfure $US_2\beta$ obtenu à partir de l'oxyde U_3O_8 [5] est légèrement oxydable à l'air; les mélanges ainsi que les broyages ont donc été effectués dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon U préalablement desséché sur P_2O_5. Les réactions s'effectuent, après pastillage, dans une nacelle de carbone vitreux introduite dans un tube de silice scellé sous vide; la température maximale de chauffage est donc limitée à 1200°C. Lorsqu'on utilise l'uranium pulvérulent, on doit préchauffer les mélanges à 250°C pendant 24 h, afin d'éviter une réaction trop brutale.

Les échantillons sont alors soumis à l'analyse par diffraction X sur compteur proportionnel; l'évolution des diagrammes en fonction de la composition et des températures réactionnelles permet la caractérisation de divers composés. Nous avons vérifié qu'en dehors de trois compositions MUS_3, FeU_2S_5 et MU_8S_{17}, nous obtenions des mélanges de phases, non seulement en faisant varier le rapport US_2/MS, mais en opérant avec un défaut ou un excès de soufre par rapport aux compositions idéales.

1° *Composés* MUS_3 :

— $FeUS_3$, préparé entre 800 et 1150°C, se décompose partiellement vers 1180°C, avec apparition de FeU_2S_5;

— $CoUS_3$ ne peut être obtenu qu'à des températures supérieures à 1100°C; il est stable à 1200°C;

— $NiUS_3$, préparé entre 800 et 1100°C, se décompose partiellement au-dessus de 1100°C : on observe la formation de NiS, de NiU_8S_{17} et d'une phase du système nickel-uranium-soufre, isotype de UOS.

TABLEAU.

	$FeUS_3$.	$CoUS_3$.	$NiUS_3$.	FeU_2S_5.	MU_8S_{17}.
Système..	Ortho-rhombique	Ortho-rhombique	Ortho-rhombique	Monoclinique	Monoclinique
a........	3,795 ± 0,005	6,990 ± 0,005	6,896 ± 0,006	14,697 ± 0,010	13,385 ± 0,015
b........	11,626 ± 0,009	5,914 ± 0,005	6,076 ± 0,006	6,326 ± 0,005	8,34 ± 0,01
c........	8,717 ± 0,009	8,625 ± 0,008	8,793 ± 0,008	7,024 ± 0,009	10,403 ± 0,012
β........	–	–	–	96°30′ ± 5′	101°43′ ± 10′
Groupe spatial...	$Cmc2_1$; $Cmcm$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$C2/c$; Cc	$C2$; Cm; $C2/m$
					Fe. Co. Ni.
d_{calc}.....	6,73	7,41	7,08	7,09	7,32 7,33 7,33
d_{exp}......	6,68	7,28	6,94	6,97	7,15 7,24 7,22
n........	4	4	4	4	– 2 –

Les sulfures $CoUS_3$ et $NiUS_3$ sont isotypes.

2° *Composé* MU_2S_5. — FeU_2S_5 est obtenu entre 800 et 1200°C; les phases MU_2S_5 où M = Co, Ni n'ont pu être isolées.

3° *Composés* MU_8S_{17}. — Ils sont préparés entre 800 et 1200°C. Les diagrammes de diffraction X sont identiques pour M = Fe, Co, Ni.

Tous ces composés se présentent sous forme de poudres de couleur gris noir, accompagnées de monocristaux noirs brillants. Ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique dilués. Les monocristaux sont stables à l'air.

Une étude radiocristallographique sur monocristal a permis de déterminer, pour chaque composé, la maille et le groupe spatial et d'indexer les diagrammes de poudres. Les valeurs des densités mesurées sont en bon accord avec les densités calculées. Le tableau rassemble les résultats.

G. Tridot, J. M. Leroy et coll., dans une étude récente du système nickel-uranium-soufre ([3]), se limitent à la seule température de 800°C et obtiennent des produits microcristallins; les diagrammes Debye-Scherrer des phases de composition $Ni_3U_2S_7$ et $Ni_2U_{11}S_{24}$ comportent, entre autres, les raies caractéristiques des composés $NiUS_3$ et NiU_8S_{17} que nous avons étudiés sur monocristaux.

Les composés MUS_3 (M = Fe, Co, Ni) et FeU_2S_5 qui présentent une analogie formelle avec $BaUS_3$ et MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba) sont actuellement l'objet d'une étude structurale.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) R. Brochu, J. Padiou et D. Grandjean, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 642.
(2) R. Brochu, J. Padiou et J. Prigent, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 809.
(3) D. Dewally, P. Perrot, J. M. Leroy et G. Tridot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1980.
(4) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, XV, 1961, p. 2.
(5) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.

(*Faculté des Sciences*
de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C.N.R.S.,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux composés fluorés du scandium de structure super-perovskite.* Note (*) de M. **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre composés : Tl_3ScF_6 dimorphe, M_2NaScF_6 (M = Rb, Tl, NH_4), et une phase non stœchiométrique : $Tl_{3(1-x)}K_{3x}ScF_6$, $0,25 \leq x \leq 0,6$, sont obtenus dans l'état solide. A l'exception de Tl_3ScF_6 α « basse température », tous sont cubiques faces centrées, de structure dérivée de celle de la perovskite.

Les composés fluorés quaternaires du type K_2NaAlF_6 minéral elpasolite de structure super-perovskite [([1]), ([2])], sont actuellement très étudiés. Très récemment, J. Grannec, A. Tressaud et J. Portier ([3]) isolaient les composés du thallium III : NaM_2TlF_6 (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4), et J. Grannec et J. Ravez ([4]) la série identique relative à l'indium III. Parallèlement à notre travail, R. Hoppe et S. Schneider ([5]) obtenaient des composés du même type, notamment K_2NaScF_6 et Cs_2NaScF_6.

Cette Note est relative à la préparation et à l'étude de Tl_3ScF_6, et de composés fluorés du scandium de type elpasolite : M_2NaScF_6 (M = Rb, Tl, NH_4 tous trois de rayon ionique très voisin), et $Tl_{3(1-x)}K_{3x}ScF_6$.

— Tl_3ScF_6 se forme très facilement par broyage des deux fluorures ScF_3 et TlF pris dans les proportions stœchiométriques. Il est dimorphe avec réversibilité : $\alpha \rightleftharpoons \beta$ à 95 ± 2°C. La variété β « haute température » est cubique faces centrées, $a = 9,12_5$ à 100°C, avec quatre motifs par maille; elle est isotype de $(NH_4)_3ScF_6\alpha$, $a = 9,26$ Å ([6]), de groupe spatial $F\,m\,3\,m$, O_h^5.

— M_2NaScF_6 (M = Rb, Tl, NH_4). Ces composés sont obtenus bien cristallisés en tube scellé de nickel, par réaction des mélanges $2MF + NaF + ScF_3$ à 700° (Rb), 600° (Tl) et 200°C (NH_4).

Le tableau I rassemble les données cristallographiques relatives à ces composés.

TABLEAU I.

	a (Å).	d_{exp} (24°C).	d_{calc}.	Z.	t.
Rb_2NaScF_6	$8,59_9$	3,65	3,688	4	0,98
Tl_2NaScF_6	$8,64_1$	6,01	6,081	4	0,99
$(NH_4)_2NaScF_6$	$8,59_9$	2,25	2,278	4	0,97
Tl_2KScF_6	$9,03_0$	5,48	5,516	4	0,92

— La phase $Tl_{3(1-x)}K_{3x}ScF_6$ est obtenue en chauffant à 600°C, en tube scellé de nickel, les mélanges $(1-x)\,Tl_3ScF_6 + x\,K_3ScF_6$; son domaine d'existence est relativement étendu : $0,25 \leq x \leq 0,6$. Cette phase est

cubique faces centrées, son paramètre varie linéairement en fonction de x, de $a = 9{,}04_0$ ($x = 0{,}25$) à $a = 8{,}98_5$ Å ($x = 0{,}6$); pour Tl_2KScF_6, $a = 9{,}03_6$ Å.

Les composés étudiés dans ce travail possèdent, excepté $Tl_3ScF_6\alpha$, une structure super-perovskite, groupe spatial F m $3m$. Comme l'ont fait certains auteurs [(4), (5), (7)], on peut envisager pour ces composés la formule de Goldschmidt modifiée comme suit :

$$\frac{(r_{M^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}\left[\frac{(r_{Sc^{+++}} + r_{M'^+})}{2} + r_{F^-}\right]} = t,$$

t est un facteur de tolérance qui doit être compris entre 0,8 et 1, r_{M^+} le rayon ionique du cation situé en position de coordinence 12 (Rb, Tl, NH_4), et $r_{M'^+}$ celui du cation situé, de même que Sc^{+++}, en position de coordinence 6 (Na, K, Tl).

Nous avons calculé t en prenant comme rayons ioniques ceux donnés par R. D. Shannon et C. T. Prewitt (8), excepté pour $(NH_4)_2NaScF_6$ pour lequel nous avons utilisé les rayons ioniques donnés par Ahrens (9). Les résultats sont consignés tableau I; pour les trois composés du type M_2NaScF_6, t est très voisin de 1, cependant que pour $Tl_2M'ScF_6$, t passe de 0,99 (M'= Na), à 0,92 (K) et à 0,90 (Tl); cela est normal puisque le cation situé en position de coordinence 6 est de plus en plus gros.

— La stabilité thermique de ces composés est très variable. Tl_3ScF_6 fond

TABLEAU II.

	Rb_2NaScF_6.		Tl_2NaScF_6.		$(NH_4)_2NaScF_6$.		Tl_2KScF_6.	
h k l.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 1	4,95	9	4,99	4	4,96	44	–	–
2 0 0	4,29	11	4,32	55	4,30	100	4,52	33
2 2 0	3,039	100	3,059	100	3,040	57	3,199	100
3 1 1	–	–	–	–	2,591	6	–	–
2 2 2	2,481	39	2,494	43	2,482	30	2,607	18
4 0 0	2,149	44	2,160	38	2,151	84	2,258	21
3 3 1	–	–	–	–	–	–	–	–
4 2 0	1,923	5	1,932	23	1,923	32	2,019	10
4 2 2	1,755	25	1,764	31	1,755	14	1,844	20
3 3 3	–	–	–	–	1,656	6	–	–
4 4 0	1,521	19	1,527	15	1,521	27	1,597	8
5 3 1	–	–	–	–	1,453	2	–	–
6 0 0	–	–	1,440	8	1,432	11	1,505	3
6 2 0	1,361	10	1,366	11	1,360	5	1,428	7
6 2 2	1,297	5	1,303	10	1,295	3	1,360	3

avec congruence, F 686 ± 5°C, tandis que Rb_2NaScF_6 et Tl_2NaScF_6 se décomposent par péritexie à 964 et 692 ± 5°C respectivement. Le composé

de l'ammonium $(NH_4)_2NaScF_6$ est de beaucoup le moins stable, pour un échauffement de 120°C/h, il se décompose avec perte de NH_4F dès 240°, pour laisser à 395°C un résidu de $NaScF_4$.

Les distances interréticulaires des composés M_2NaScF_6 et de Tl_2KScF_6 sont rassemblées au tableau II.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(¹) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 253.
(²) D. Babel, *Structure and Bonding*, 3, 1967, p. 25.
(³) J. Grannec, A. Tressaud et J. Portier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1719.
(⁴) J. Grannec et J. Ravez, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1084.
(⁵) S. Schneider et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 376, 1970, p. 268.
(⁶) H. Bode et E. Voss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.
(⁷) A. Védrine, J. P. Besse, G. Baud et M. Capestan, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 593.
(⁸) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, B, 25, (5), 1969, p. 925.
(⁹) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le tellurate de lithium* Li_2TeO_4, *un nouveau spinelle inverse, ordonné quadratique.* Note (*) de M. **Pierre Tarte** et Mlle **Jacqueline Preudhomme**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le tellurate de lithium Li_2TeO_4 est un spinelle caractérisé par une répartition inverse, ordonnée des cations (ordre 1 : 1 sur les sites octaédriques). Les paramètres de la maille quadratique valent : $a_0 = 6{,}03_2$ Å, $c_0 = 8{,}27_2$ Å. Cette structure est semblable à celle de $Zn[LiNb]O_4$.

On ne connaît qu'un nombre très limité, d'une part de spinelles I-VI (Na_2MoO_4, Na_2WO_4 et Ag_2MoO_4, qui sont tous trois des spinelles normaux), et d'autre part de spinelles caractérisés par un ordre 1 : 1 sur les sites octaédriques (le plus typique étant $Zn[LiNb]O_4$, spinelle ordonné quadratique).

Or, il n'était pas tout à fait exclu que le tellurate de lithium Li_2TeO_4 appartienne à ce type de structure : les rayons ioniques du lithium et du tellure (0,68 et 0,56 Å respectivement) sont tels que ces éléments sont susceptibles d'entrer dans une structure spinelle. D'autre part, dans l'hypothèse d'une structure spinelle, la préférence pratiquement exclusive du tellure pour les sites octaédriques, jointe à la possibilité pour le lithium d'occuper des sites, soit octaédriques, soit tétraédriques conduirait à une répartition inverse des cations, du type $Li[LiTe]O_4$. Enfin, la très grande différence de charge électrostatique entre les deux types de cations octaédriques serait évidement très favorable à l'établissement d'un ordre de répartition de ces cations.

Nous avons donc tenté de synthétiser le composé Li_2TeO_4 (dont l'existence même ne paraît pas avoir été signalée) par une réaction appropriée.

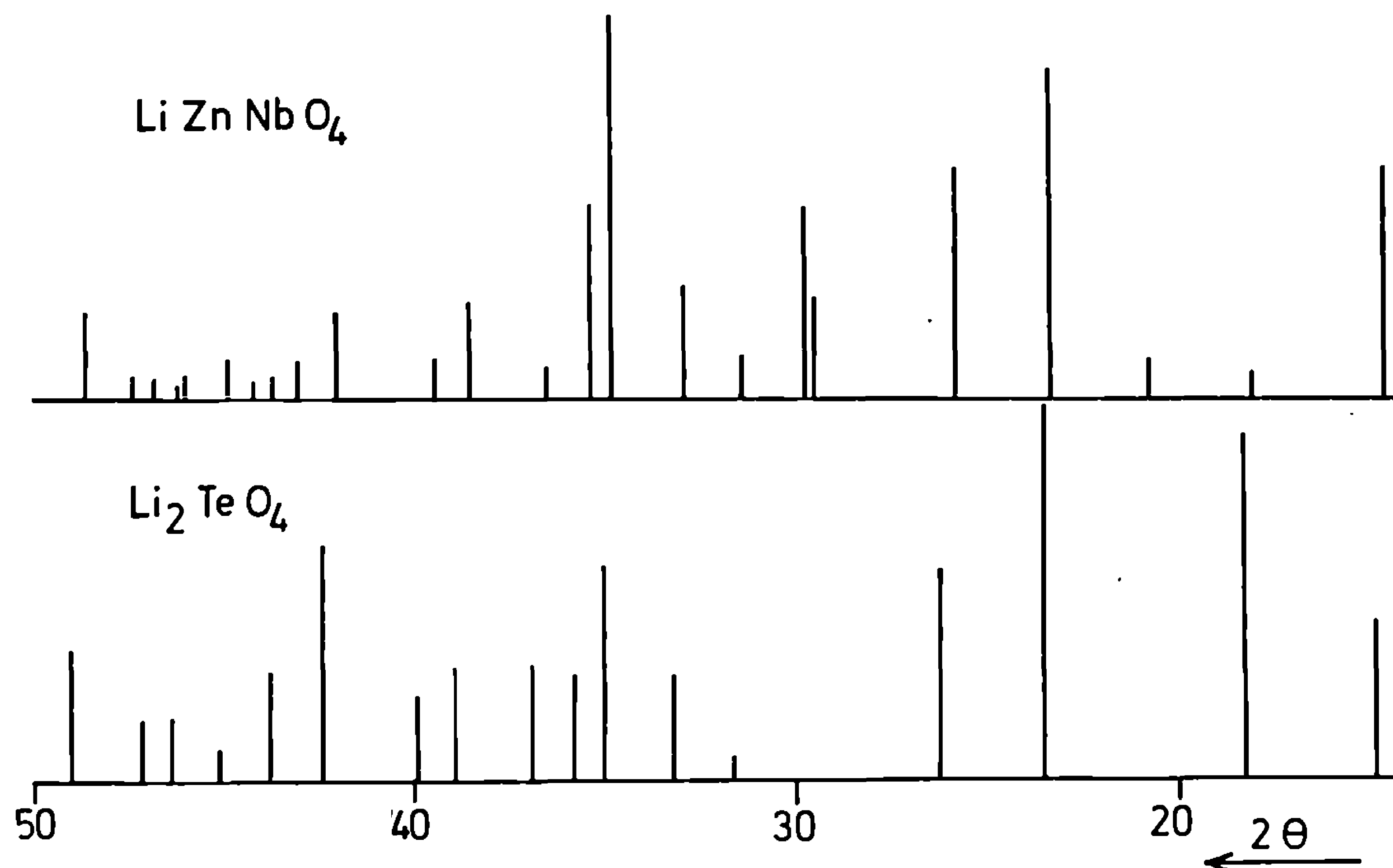
Il suffit, pour obtenir ce composé, de chauffer très progressivement un mélange intime des quantités stœchiométriques de Li_2CO_3 d'une part, et soit TeO_3, soit TeO_2, soit le tellure d'autre part.

Le mélange est porté en quelques heures à 400°, maintenu 24 h à cette température (ce qui, en présence de l'oxygène de l'air et d'une substance à caractère basique comme Li_2CO_3, assure le passage du tellure à son état d'oxydation maximale), et porté ensuite pendant 24 h à 550°.

Le diagramme X de la substance obtenue montre que les constituants de départ ont totalement disparu; l'absence d'ion carbonate a également été vérifiée par spectrométrie infrarouge (méthode beaucoup plus sensible que la diffraction X dans le cas spécifique des carbonates).

Enfin, dans le cas du système $Li_2CO_3 + TeO_2$, nous avons vérifié que la variation de masse correspond exactement au départ d'une molécule de CO_2 et à la fixation d'un atome d'oxygène.

Aux intensités près, le diagramme X de poudre présente des analogies très étroites avec celui du spinelle ordonné quadratique $Zn[LiNb]O_4$ (*fig.*). Ces analogies permettent d'indexer le diagramme X de Li_2TeO_4 sur la base d'une maille quadratique de paramètres : $a_0 = 6,03_2$ Å; $c_0 = 8,27_2$ Å; $c/a = 1,371$, valeurs que l'on peut comparer à celles que donne Joubert [1]



pour $Zn[LiNb]O_4$: $a_0 = 6,098$ Å; $c_0 = 8,427$ Å; $c/a = 1,382$. Comme cette indexation rend compte de toutes les raies observées et conduit à une très bonne concordance entre distances réticulaires observées et calculées (tableau), nous pouvons considérer qu'elle est essentiellement correcte, et que le tellurate Li_2TeO_4 possède une structure analogue au spinelle ordonné quadratique $Zn[LiNb]O_4$, soit $Li[LiTe]O_4$. Ces deux substances se correspondent par le double remplacement isomorphe ZnNb → LiTe.

Le domaine de stabilité thermique de la phase spinelle est relativement restreint : cette phase est stable jusque 650° au moins; mais à 700°, la substance est très fortement frittée et son diagramme X, d'ailleurs très faible, est très différent du diagramme initial. Nous n'avons pas encore déterminé s'il s'agit d'une simple transformation polymorphe, ou d'une décomposition chimique. Cette transformation est lentement réversible : la masse frittée, maintenue 3 jours à 550°, donne à nouveau le diagramme X de la phase spinelle.

L'étude du spectre vibrationnel (Raman et infrarouge) de ce nouveau spinelle est en cours. Les spectres sont très complexes, ce qui est d'ailleurs

TABLEAU.

Dépouillement du diagramme X de poudre de Li_2TeO_4 (λ : Cu K_α).

h k l.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	$d_{obs} - d_{calc}$.
1 0 0	44	6,007	6,032	—0,025
1 0 1	96	4,864	4,873	—0,009
1 1 1	100	3,789	3,791	—0,002
1 0 2	57	3,406	3,411	—0,005
2 0 1	4	2,831	2,833	—0,002
2 1 0	28	2,696	2,698	—0,002
2 1 1	57	2,564	2,565	—0,001
1 0 3	27	2,507	2,508	—0,001
2 0 2	29	2,437	2,437	0,000
1 1 3	29	2,315	2,315	0,000
2 1 2	21	2,258	2,259	—0,001
2 2 0	62	2,132	2,133	—0,001
0 0 4	27	2,068	2,068	0,000
3 0 0	8	2,010	2,011	—0,001
1 0 4	15	1,955	1,956	—0,001
2 1 3	16	1,929	1,928	+0,001
3 1 1	33	1,859	1,859	0,000
3 1 2	4	1,734	1,732	+0,002
3 2 1	29	1,641	1,640	+0,001
3 0 3	4	1,624	1,624	0,000
1 0 5	5	1,595	1,595	0,000
3 1 3	16	1,570	1,569	+0,001
3 2 2	23	1,551	1,551	0,000
4 0 0	16	1,508	1,508	0,000
2 2 4	32	1,486	1,485	+0,001

(*) Pour les paramètres de maille $a_0 = 6{,}032$ Å, $c_0 = 8{,}272$ Å.

conforme aux prévisions. L'interprétation ne pourra en être abordée qu'après étude de variétés isotopiques. Nous nous proposons également d'étudier les différentes possibilités de substitution isomorphe offertes par cette structure.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) J. C. JOUBERT, *Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1965.

(*Université de Liège,*
Institut de Chimie au Sart Tilman,
4 000-*Liège*-1, *Belgique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallographie de quelques nouveaux fluorobéryllates doubles d'hydrazinium et de cation divalent* $(N_2H_5)_2M^{II}(BeF_4)_2$; *comparaison avec les sulfates correspondants.* Note (*) de MM. **William Granier, Jean-Claude Tedenac** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois nouveaux sels doubles de formule générale $(N_2H_5)_2M^{II}(BeF_4)_2$ avec M^{II} = Ni, Cu ou Zn ont été isolés. Ils cristallisent dans le système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}(C_i^1)$; leur stabilité thermique est précisée.

L'étude systématique des fluorobéryllates simples et doubles d'hydrazinium est poursuivie. Nous avons déterminé le système et les constantes cristallographiques de $(N_2H_5)_2M^{II}(BeF_4)_2$ avec M^{II} = Ni, Cu et Zn, ce qui nous a amenés à préciser les données correspondantes des sulfates doubles homologues.

Les composés $(N_2H_5)_2M^{II}(BeF_4)_2$ sont obtenus par cristallisation à partir d'un mélange de fluorobéryllate de métal divalent ([1]) et de fluorobéryllate d'hydrazinium $N_2H_6BeF_4$ ([2]). Étant peu solubles, les sels doubles précipitent facilement de la solution aqueuse par concentration sous vide vers 20°C. Le pH doit demeurer voisin de 5.

Les phases $(N_2H_5)_2M^{II}(SO_4)_2$ sont préparées en solution aqueuse à partir du mélange des sulfates simples correspondants $N_2H_6SO_4$ et $M^{II}SO_4.xH_2O$ dans le rapport molaire 2/1.

Par une étude sur monocristal de $(N_2H_5)Zn(SO_4)_2$, Prout et Powell ([3]) ont montré que ce composé cristallisait dans le système triclinique, groupe d'espace P_1^- avec un motif par maille. Plus tard, Hand et Prout ([4]) ont déterminé les paramètres cristallographiques des composés $(N_2H_5)_2M^{II}(SO_4)_2$ avec M^{II} = Co, Zn, Ni, Cu et Cr, à partir de leurs diagrammes de poudre enregistrés sur chambre de Guinier. En utilisant leurs données, nous constatons que l'indexation des raies de diffraction des diagrammes de ces composés n'est pas très précise; nous avons donc repris cette étude en améliorant les valeurs des paramètres de maille de $(N_2H_5)_2M^{II}(SO_4)_2$, puis nous avons déterminé celles correspondant à la série $(N_2H_5)_2M^{II}(BeF_4)_2$.

L'analogie des diagrammes de diffraction X sur poudre des sulfates et des fluorobéryllates homologues confirme un isomorphisme étroit entre ces deux familles de composés; ce qui nous a permis de déterminer les paramètres cristallins de chacun des fluorobéryllates. Pour le calcul d'affinement ([5]), nous utilisons 20 à 25 raies de diffraction. La reproductibilité des valeurs des angles observés et calculés est voisine de 1/100 de degré θ d'un échantillon à l'autre; celle des paramètres déduits d'enregistrements différents est de l'ordre de quelques millièmes d'angströms.

Le tableau I donne les valeurs des paramètres, le volume de maille, le nombre n de plans indexés et la valeur limite de l'angle θ de Bragg (θ_{lim} pour la radiation $CuK_{\alpha_1}\lambda = 1{,}5405$ Å) où a été arrêtée l'indexation. Pour chacun de ces composés les extinctions systématiques sont celles du système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$; le nombre de motifs par maille est égal à 1.

TABLEAU I.

Constantes cristallographiques comparées des composés $(N_2H_5)_2M^{II}(AB_4)_2$.

M^{II}....		Ni.		Cu.		Zn.	
AB_4...		Ce travail.	(4).	Ce travail.	(4).	Ce travail.	(4).
SO_4^{2-}.	a......	7,315	7,23	7,165	7,174	7,327	7,36
	b......	5,283	5,35	5,403	5,402	5,333	5,33
	c......	5,832	5,83	5,701	5,713	5,830	5,82
	α......	98,78	99,5	97,15	97,28	98,93	99,7
	β......	90,44	90,2	90,45	99,33	90,67	89,5
	γ......	106,00	104,20	104,22	104,2	105,50	105,7
	Vx....	213,8	–	212,1	–	216,5	–
	n.....	21	–	29	–	33	–
	θ_{lim}....	21°38	–	33°09	–	28°59	–
BeF_4^{2-}.	a......	7,317	–	7,259	–	7,320	–
	b......	5,390	–	5,430	–	5,429	–
	c......	5,617	–	5,643	–	5,638	–
	α......	98,77	–	99,97	–	99,00	–
	β......	90,96	–	88,77	–	91,06	–
	γ......	106,34	–	107,11	–	105,86	–
	Vx....	209,70	–	209,3	–	212,44	–
	n.....	34	–	47	–	29	–
	θ_{lim}....	27°60	–	37°29	–	25°85	–

Les résultats de thermolyses conduites en atmosphère sèche à une vitesse de chauffe de 5°C/h, sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

M^{II}.........	Ni.		Cu.		Zn.	
AB_4.......	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.
Température de début de décomposition (°C).........	260	245	200	170	220	200
Résidu (500°C)...	$NiSO_4$	$NiO + 2BeO$	$CuSO_4$	$CuO + 2BeO$	$ZnSO_4$	$ZnO + 2BeO$

Cette étude met en évidence les faits suivants :

1° A cause de la faible solubilité dans l'eau et de la fragilité de ces composés, la préparation de monocristaux est très difficile.

2° Tous les composés considérés ont sensiblement des mailles de même volume; cependant la maille des fluorobéryllates est légèrement plus petite que celle des sulfates.

Ces composés doivent présenter un arrangement structural très voisin de celui décrit par Prout et Powell pour $(N_2H_5)_2Zn(SO_4)_2$.

3° La stabilité thermique de tous ces produits est comparable, les fluorobéryllates étant toutefois sensiblement moins stables.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) TEDENAC, GRANIER, NORBERT et COT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1368.
(2) TEDENAC, VILMINOT, COT, NORBERT et MAURIN, *Mt. Res. Bull.* (sous presse).
(3) PROUT et POWELL, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4177.
(4) HAND et PROUT, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 168.
(5) NORBERT et MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 1969, p. 687.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie minérale C,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude physicochimique de composés ternaires* Fe-Mo-O *pour applications catalytiques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Leroy, Serge Peirs** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Cette étude définit la morphologie de composés oxygénés, de divers rapports Mo/Fe, aptes à être utilisés comme catalyseurs d'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde.

Le mélange, oxyde de molybdène — oxyde de fer, demeure le catalyseur le plus couramment employé pour l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde. Néanmoins le très grand nombre de publications et de brevets [(1) à (4)] relatifs à la composition du catalyseur le plus actif, témoigne de beaucoup d'incertitudes au sujet des phases actives.

Notre travail a consisté, en premier lieu, à obtenir une série d'échantillons de divers rapports Mo/Fe par précipitation dans les mêmes conditions opératoires d'une solution de paramolybdate d'ammonium par une solution de nitrate ferrique à 25°C et à pH 2. Après un séchage partiel les composés obtenus sont broyés et recuits à différentes températures avant d'être analysés. La température optimale de recuit, de 300°C, a été déterminée par ATG et ATD.

L'étude par diffraction X, effectuée sur l'ensemble des composés, met en évidence deux phases distinctes : l'oxyde de molybdène MoO_3 et un molybdate ferrique caractérisé par comparaison avec un composé naturel de composition $Fe_2O_3 \cdot 4MoO_3$. Le catalyseur 62 %, recuit à température supérieure à 300°C, apparaît uniquement constitué par le molybdate ferrique, par contre les deux phases se retrouvent pour les catalyseurs à 75 et 95 % ayant subi les mêmes traitements thermiques.

L'étude infrarouge a permis de situer les bandes les plus intenses du molybdate ferrique à 955 et 840 cm^{-1}, d'identifier ainsi les phases MoO_3 et molybdate ferrique dans les divers échantillons et d'affirmer la présence des réactifs initiaux dans les spécimens recuits à température inférieure à 300°C.

La spectroscopie Raman (faisceau laser à gaz He-Ne émettant la raie 6328 Å) confirme les résultats ci-dessus et révèle d'autre part l'existence d'une faible quantité de MoO_3 dans les composés 57 et 62 % non décelable par diffraction X et par l'infrarouge. Le pourcentage pondéral de MoO_3 dans le composé 62 % est d'environ 5 %. Le rapport atomique Mo/Fe du molybdate ferrique évalué à 1,55 montre par conséquent la présence d'un excès d'ions Mo^{6+} et O^{2-} dans le réseau cristallin.

La microanalyse par sonde électronique des catalyseurs sous forme de poudre non conductrice exige une préparation méticuleuse des échantillons. La substance est préalablement mélangée avec de l'araldite, les pastilles ainsi obtenues sont enrobées dans une résine, polies à la poudre diamant 1 μ,

nettoyées aux ultrasons et enfin métallisées par évaporation d'argent sous vide. Afin d'éviter la détérioration des spécimens nous avons travaillé avec une tension d'accélération de 20 kV et une intensité de sonde de 10 nA. Les corrections d'absorption sont effectuées suivant la méthode de Philibert [5], l'utilisation des raies $K_{\alpha 1}$ du fer et $L_{\alpha 1}$ du molybdène rend négligeable la correction de fluorescence par raie caractéristique. La correction de fluorescence par spectre continu n'a pas été envisagée en raison de la faible valeur de l'angle d'émergence des rayons X.

L'étape initiale de cette étude consiste à déterminer la répartition du fer et du molybdène à la surface des grains du catalyseur. Le tableau permet

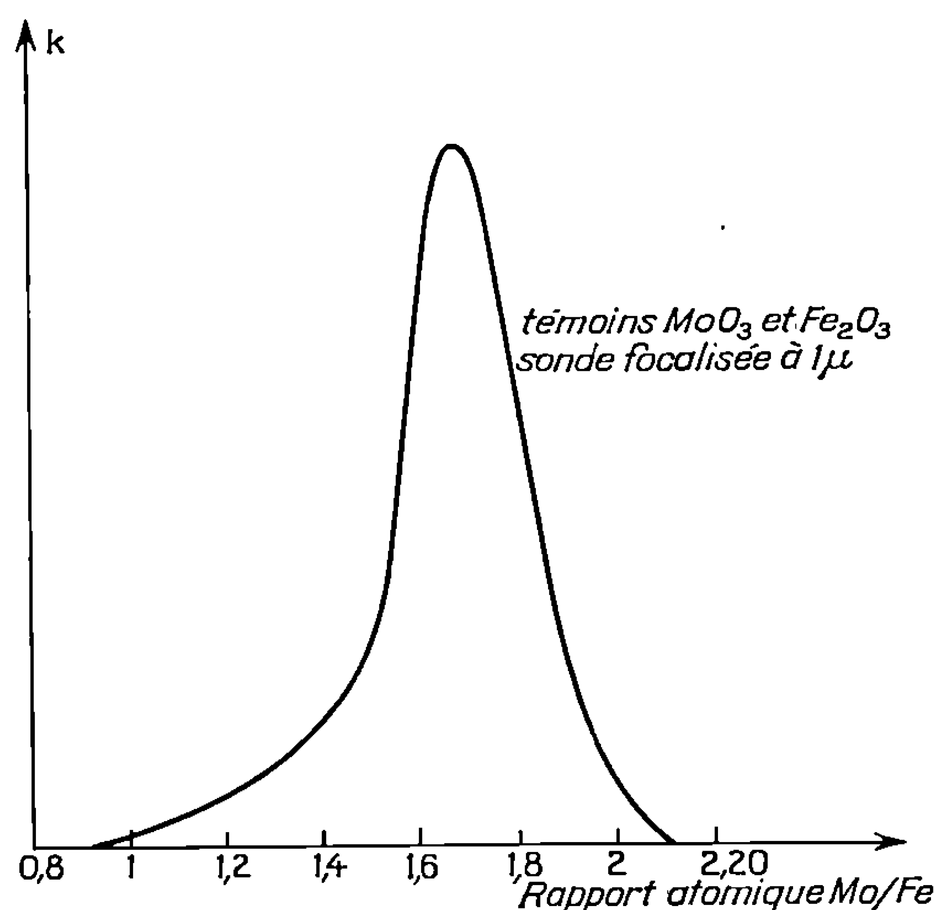


Fig. 1.

de comparer les concentrations métalliques superficielles avec les concentrations métalliques massiques obtenues par analyse chimique classique. La différence relative est au maximum de 3,5 % : ces résultats, très satisfaisants pour une étude quantitative de poudres, nous permettent de conclure à l'absence d'anomalie dans la concentration de surface.

TABLEAU.

Catalyseur N°	Rapport global Mo/Fe (analyse chimique).		Rapport Mo/Fe (microsonde) témoins Fe et Mo.	Différence relative (%).	Rapport Mo/Fe (microsonde) témoins Fe_2O_3 et MoO_3.	Différence relative (%).
1	0,28	22 %	0,27	4	0,27	4
2	0,40	28	0,42	5	0,42	5
4	0,90	47	0,85	6	0,86	5
5	1,34	57	1,24	7,5	1,26	6
6	1,66	62	1,65	0,5	1,66	0
7	3	75	2,76	8	2,79	7

La seconde partie de l'étude nous a conduit à tracer l'histogramme par micron carré des différents échantillons. Les images électronique et X ainsi que les courbes de répartition (la figure 1 est relative à l'histogramme de l'échantillon Mo/Mo + Fe = 62 %) permettent d'affirmer l'étendue du rapport Mo/Mo + Fe pour chaque specimen de rapport Mo/Mo + Fe $\leq$ 62 %. Pour le catalyseur Mo/Mo + Fe = 75 %, qui s'est révélé ultérieurement le plus actif ([6]), il en va tout autrement et chaque grain se présente sous forme d'agglomérats de deux types différents, mis en évidence par image électronique et par enregistrement des intensités du fer et du molybdène lors d'un

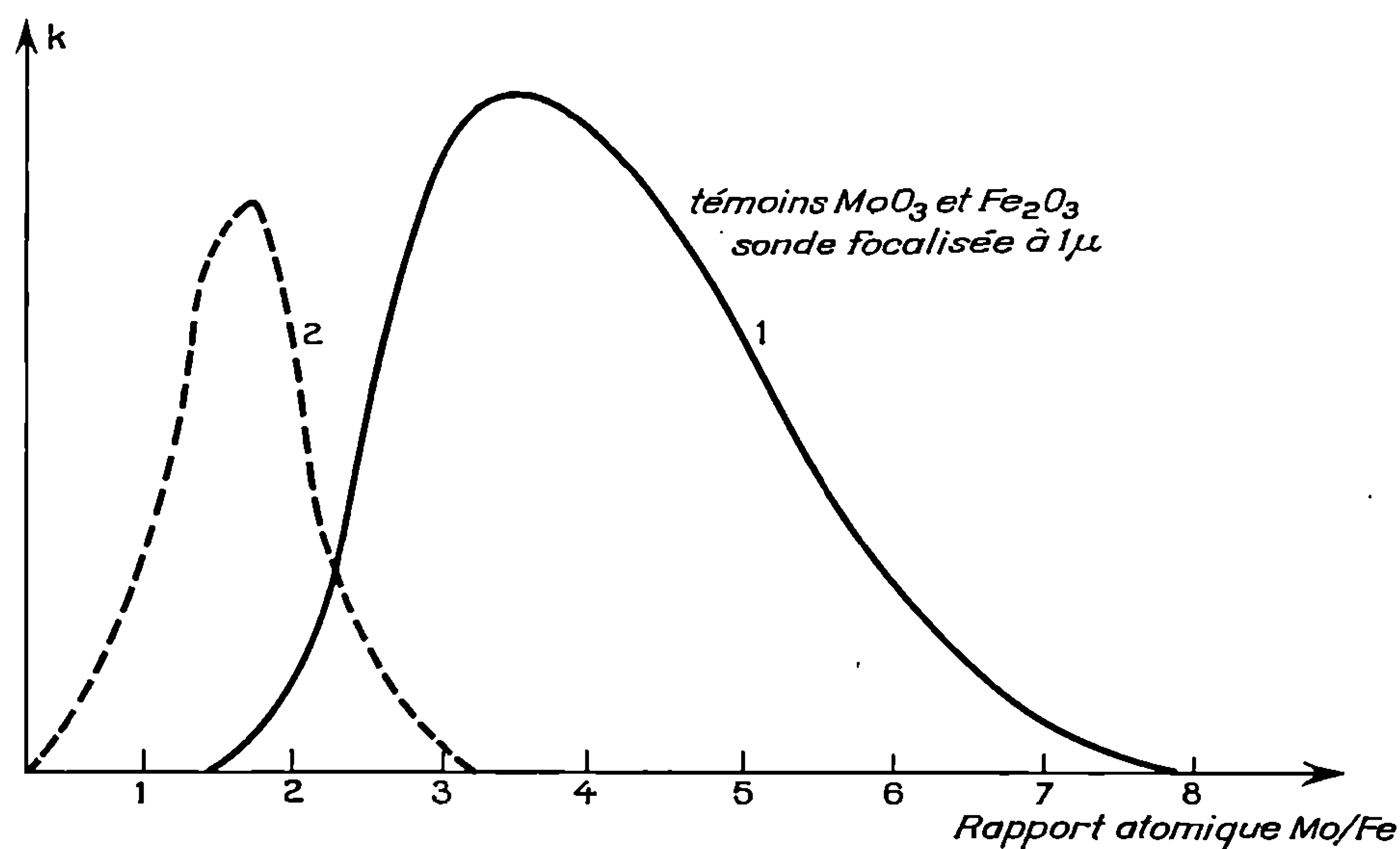


Fig. 2.

balayage à la surface des grains ([7]). La figure 2 représente l'histogramme relatif à cet échantillon, la répartition du rapport Mo/Fe est figurée par deux courbes dont les moyennes statistiques ont respectivement les valeurs 4,24 et 1,69. Les agglomérats de petites dimensions ($< 1\ \mu^2$) présentent une concentration plus élevée en molybdène et un domaine de répartition du rapport Mo/Fe très large qui peut s'expliquer par une participation de plusieurs agglomérats touchés par l'impact de la sonde, les études précédentes permettent d'attribuer ce pic à la phase MoO_3. Les autres agglomérats, plus facilement analysés à cause de leurs dimensions ($\simeq 25\ \mu^2$), présentent un rapport atomique Mo/Fe moyen égal à 1,69. Cette valeur correspond, compte tenu des erreurs expérimentales, à celle de la phase molybdate ferrique.

En résumé, l'étude morphologique des composés oxygénés de différents rapports Mo/Fe a nécessité l'emploi de diverses techniques : analyses thermiques pour définir la température optimale de recuit, spectrométrie

infrarouge et diffraction X pour le contrôle des échantillons, spectrométrie Raman pour la détermination d'un excès d'ions Mo^{6+} et O^{2-} dans le réseau des solides. La microanalyse par sonde électronique montre que la répartition superficielle du molybdène et du fer est très voisine de la concentration métallique massique et fait apparaître, dans l'histogramme du catalyseur de rapport Mo/Mo + Fe égal à 75 %, qui s'est révélé ultérieurement le plus actif, deux pics attribués respectivement à la phase molybdate ferrique et à MoO_3.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) G. K. Boreskov, G. D. Kolovertnov, V. A. Dzis'ko, B. I. Popov, D. V. Tarasova et G. G. Belugina, *Kinetica i Kataliz*, 6, 1965, p. 1052.

(2) P. Mars et D. W. Van Krevelen, *Chem. Engng. Sci.*, 3, 1954, p. 41.

(3) P. Jiru, J. Tichy, et B. Wichterlova, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 31, 1966, p. 674.

(4) M. Dente, R. Poppi et I. Pasquon, *Chim. e Ind.*, 46, 1964, p. 1326.

(5) J. Philibert, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 40, 465, 1964, p. 157.

(6) S. Peirs, *Thèse*, Lille, 1970.

(7) J. M. Leroy et G. Tridot, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

(Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B. P. n° 40, 59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition de l'oxalate ferreux en courant d'hydrogène par analyse des phases solides et gazeuse.* Note (*)

de MM. **Pierre Brissaud**, **Jean-Louis Dorémieux** et **Pierre Dugleux**, présentée par M. Paul Laffitte.

En courant d'hydrogène, l'oxalate ferreux se décompose suivant deux mécanismes qui se différencient par leur énergie d'activation et leurs produits solides. Le premier, constaté seulement au-dessous de 330°C, fournit le fer; le second, analogue à la thermolyse, conduit à un mélange de fer et de magnétite. Tous deux donnent naissance à CO et CO_2. La formation de Fe_3C, et celle de CH_4, sont dues à des réactions secondaires.

La décomposition de l'oxalate ferreux en courant d'hydrogène constitue une préparation facile de poudre de fer, surtout utilisée au laboratoire, envisagée dans l'industrie [1]. Cependant le processus réactionnel n'a fait l'objet que de quelques travaux fragmentaires [[2], [3]]. Nous avons entrepris cette étude afin de préciser les mécanismes mis en jeu [4] et d'améliorer la pureté du produit [5], le métal obtenu contenant des traces de carbone. La présente Note traite essentiellement de l'évolution de l'échantillon solide et de la phase gazeuse.

Les variations de poids de l'échantillon sont mesurées par une balance à enregistrement continu; à leur sortie du tube laboratoire les gaz sont analysés automatiquement dans un chromatographe. La prise d'essai, généralement de 50 ou 100 mg de $FeC_2O_4.2\,H_2O$, est préalablement déshydratée *in situ* par chauffage à 100°C/h en courant d'hydrogène (5 l/h) et maintien pendant 2 h à 180°C. La température est ensuite fixée à la valeur choisie pour la décomposition isotherme, entre 245 et 360°C.

Dans une approche du phénomène sur le plan cinétique, l'avancement α de la décomposition a été supposé proportionnel à la perte de poids. Les thermogrammes peuvent être représentés par une relation d'Erofeev $\alpha = 1 - \exp - kt^n$. Leurs transformées présentent deux parties linéaires correspondant successivement à $n = 2$, pour $0{,}02 < \alpha < 0{,}25$, et $n = 3$, pour $0{,}3 < \alpha < 0{,}85$ en moyenne. L'énergie d'activation correspondant à la première partie ($n = 2$) est de 26,3 $kcal.mole^{-1}$ au-dessous de 330°C et 36,8 $kcal.mole^{-1}$ au-dessus. Dans la deuxième partie elle est de 36,8 $kcal.mole^{-1}$ dans tout l'intervalle de température considéré. Ces résultats nous ont conduits à envisager deux domaines, de part et d'autre de 330°C.

Pour l'examen du produit solide, la décomposition a été interrompue à divers états d'avancement, repérés par la perte de poids atteinte, $\Delta P/P$. La proportion d'oxalate décomposée par mole d'oxalate initiale, α, est déterminée par dissolution du sel restant dans KCN, puis dosage du fer total dans l'insoluble. La perte finale, $\Delta Pf/P$, est la même dans tous les cas, le produit final étant le fer. La figure 1 représente α en fonction

de $\Delta P/\Delta Pf$, pour 310 et 340°C. La droite D_1 correspond à la formation de fer pur pendant tout le cours de la décomposition et D_2 à la thermolyse



$$4FeC_2O_4 \rightarrow Fe + Fe_3O_4 + 4CO + 4CO_2$$

supposée suivie, après disparition de l'oxalate, de la réduction de la magnétite. La plupart des points expérimentaux se placent entre D_1 et D_2, ce qui signifie que le produit n'est pas uniquement le fer, sans préjuger de sa nature. En effet, à 310°C, l'analyse indique la présence de fer et de traces de Fe_3C du début jusqu'à la fin, de magnétite au-delà de $\alpha = 0{,}25$, et de carbone de C en D. A 340°C, il y a toujours de la magnétite, du carbure Fe_3C et du carbone; le fer apparaît plus tardivement, pour $\alpha \simeq 0{,}85$.

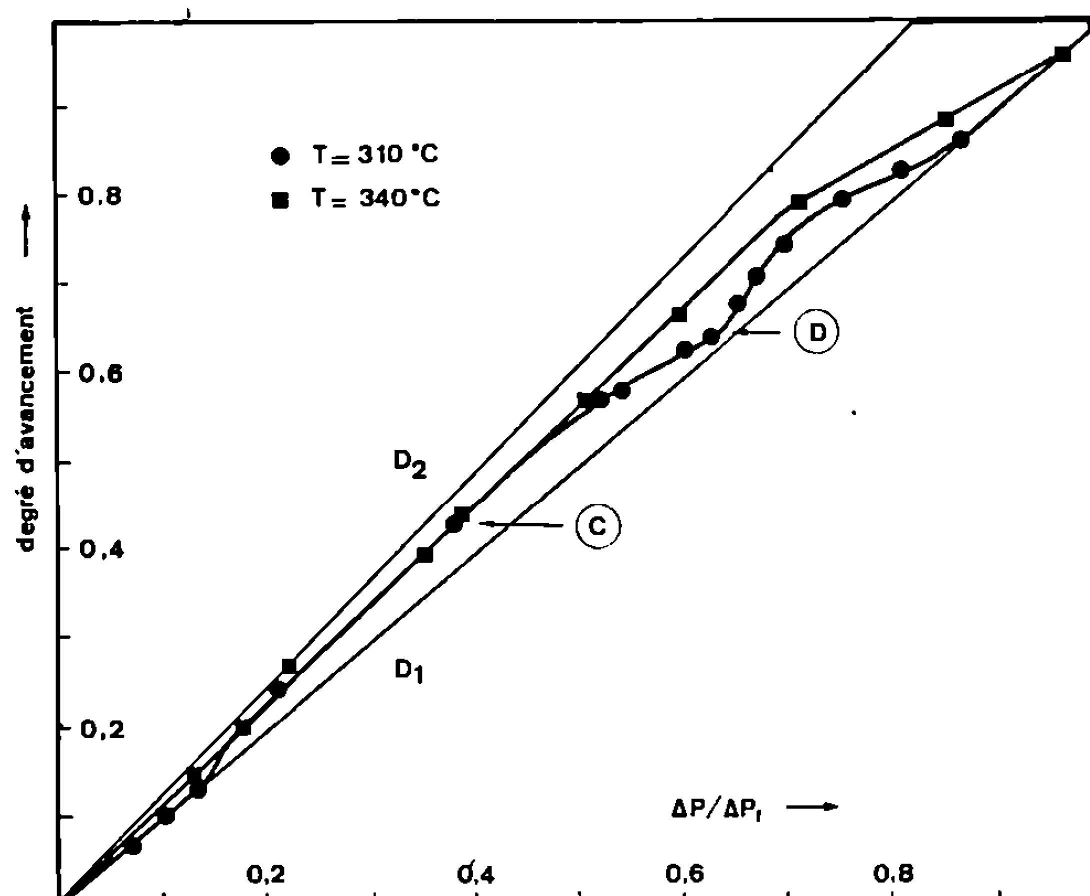


Fig. 1.

Les produits gazeux sont CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 et H_2O. Leurs proportions relatives varient avec l'avancement réactionnel, mais aussi avec la température, la masse d'échantillon, le débit d'hydrogène. Cependant l'évolution générale reste la même. La figure 2 est relative à la décomposition de 80 mg de FeC_2O_4 à 320°C dans un courant de 5 l/h de H_2. En fonction de $\Delta P/\Delta Pf$, on a représenté pour chaque gaz le rapport de la vitesse de dégagement à la vitesse de décomposition, en moles de gaz par mole d'oxalate décomposée. Bien que $(d\Delta P/P)/d\alpha$ ne soit pas constant (*fig.* 1), on a utilisé pour le calcul de $d\alpha/dt$ la valeur moyenne correspondant à la perte en fin de réaction $(\Delta P/P)/\alpha = \Delta Pf/P$, sensiblement égale à la valeur théorique pour la formation de fer pur (droite D_1). Les rapports molaires ainsi calculés sont supérieurs aux valeurs réelles quand la décomposition donne des produits autres que le fer; mais ils peuvent leur être inférieurs quand la réduction de l'oxyde ou la méthanisation du carbone interviennent. L'adoption d'une valeur moyenne

conduit ici à une réduction de l'amplitude réelle de variation, qui n'affecte pas gravement l'allure des courbes.

Avant de discuter les résultats obtenus précisons que, dans ces conditions, l'oxydation du fer par l'eau est à exclure, car p_{H_2O}/p_{H_2} reste inférieur à 4.10^{-3}, alors qu'à l'équilibre thermodynamique $p_{H_2O}/p_{H_2} = 8.10^{-2}$. L'oxydation par CO_2, ayant théoriquement lieu lorsque $p_{CO_2}/p_{CO} > 2,2$, peut intervenir dans la seconde partie (réoxydation partielle au-delà de D, *fig.* 1). La réduction de CO_2 en CO, ainsi que la dismutation de ce dernier, sont au contraire thermodynamiquement possibles pendant toute la durée.

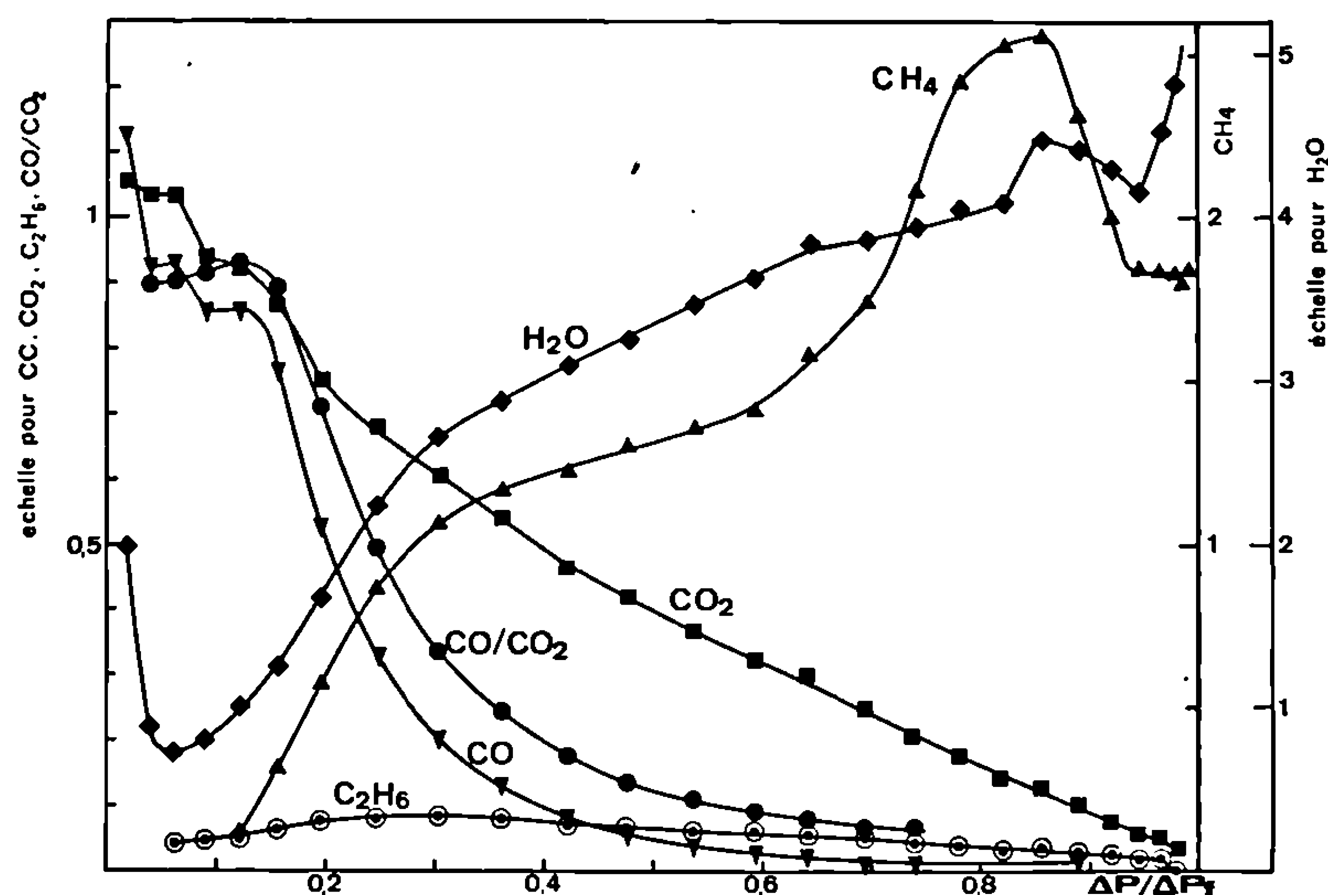


Fig. 2.

Au commencement de la décomposition, alors qu'il ne se dégage que CO, CO_2 et H_2O, la proportion molaire CO/CO_2 est légèrement inférieure à 1. La quantité d'eau formée, 0,8 à 0,9 mole par mole d'oxalate décomposée, correspond à la formation d'un nombre égal d'atomes-grammes de fer. Or, si l'on incorpore à l'oxalate du fer pulvérent, même en faible proportion ($\simeq 1$ %), CH_4 apparaît dès le début; par ailleurs, nous avons vérifié que la méthanisation de CO_2, catalysée par du fer ex-oxalate, est rapide à 300°C. Ces observations, jointes au fait que les spectres X indiquent la présence de fer et de traces de Fe_3C, suggèrent que le métal initialement formé est rendu inactif vis-à-vis de la réaction de méthanisation par suite d'une carburation superficielle par CO. Ultérieurement la présence de CH_4 peut être due à l'action de H_2 sur Fe_3C ou sur CO et CO_2. Effectivement l'apparition du méthane ne s'accompagne pas immédiatement de la diminution des quantités de CO et CO_2, tandis que la quantité de carbone dans la phase gazeuse devient momentanément légèrement supérieure à 2 at-g par mole d'oxalate décomposée. La formation initiale de méthane est donc

attribuable, au moins en partie, à une réaction avec une phase solide, vraisemblablement du carbure superficiel, libérant ainsi du fer. Immédiatement après, c'est surtout aux dépens de CO que CH_4 se forme, ainsi que l'indique la décroissance rapide du rapport CO/CO_2.

Vers la fin, la proportion de méthane dépasse largement 2 moles par mole d'oxalate, ce qui traduit la méthanisation du carbone déposé ou lié au fer. De même, la proportion d'eau devient supérieure à 4 moles, par suite de la réduction de Fe_3O_4 précédemment formé.

Quand la décomposition est effectuée à température plus élevée la quantité d'eau formée à son début est nettement inférieure à 1 mole par mole d'oxalate décomposée (0,4 à 340°C); le produit contient toujours une forte proportion de magnétite. La carburation est très prononcée. En fin de réaction, réduction de Fe_3O_4 et méthanisation de Fe_3C se chevauchent.

Remarquons enfin que la présence d'éthane — qui n'est pas liée à celle du méthane — peut être attribuée à l'action de H_2 sur l'anion, ou sur un groupement dérivé où subsisterait la liaison C—C.

Il résulte des analyses présentées que la quantité de carbone résiduel est le fruit d'un ensemble de réactions secondaires fonction de la masse d'échantillon, du débit d'hydrogène et de la température, qui fait de chaque cas expérimental un cas particulier.

En ce qui concerne la réaction principale, nous dégagerons la conclusion suivante. En présence d'hydrogène l'oxalate ferreux se décompose suivant deux mécanismes, apparemment successifs. Le premier, qui fournit le fer, s'apparente à une réduction directe de la molécule de sel au niveau du cation; son importance relative est faible; il devient indiscernable au-dessus de 330°C. Le second est analogue au mécanisme de thermolyse, il conduit à un mélange de fer et de magnétite. Cette dernière est simultanément réduite; sa proportion à un instant donné dépend du rapport des vitesses de thermolyse et de réduction. Le fer, carburé tant que la pression partielle de CO est suffisante, est libéré en fin de réaction.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

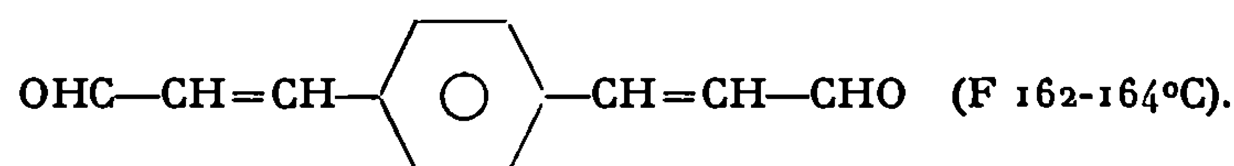
(1) L. Néel, Brevet français n° 979.043, 1951.
(2) S. Wakayama, N. Tamagawa et T. Tanaka, *Zairyo*, 14, n° 144, 1965, p. 736.
(3) F. Lihl, *Acta Phys. Austriaca*, 4, 1951, p. 360.
(4) J. L. Dorémieux, *Comptes rendus des Journées d'Études sur les solides finement divisés*, Saclay, 1967, p. 191; Documentation française, Paris, 1969.
(5) J. L. Dorémieux, E. Pichon, P. Dugleux et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 940.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines associé au C. N. R. S., 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et les propriétés d'ω-dialdéhydes bis-α-éthyléniques, bis-α-substitués.* Note (*) de M. **Hervé Le Blanc**, présentée par M. Georges Champetier.

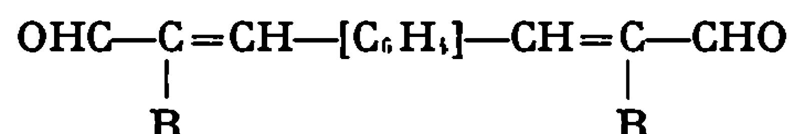
A partir des dialdéhydes téréphtalique et isophtalique, il est possible de préparer, par réaction de crotonisation avec des aldéhydes aliphatiques linéaires à plus de deux atomes de carbone, des dialdéhydes bis-α-éthyléniques, bis-α-substitués. Ces aldéhydes sont moins sensibles à l'autoxydation que la plupart des monoaldéhydes courants.

Les seuls dialdéhydes arylaliphatiques bis-α-éthyléniques décrits sont issus du téréphtaldéhyde, soit par réaction de son bis-diacétal sur l'éther éthyl vinylique [(1), (2)], soit par réaction de crotonisation avec l'aldéhyde acétique (3). Le composé obtenu a pour formule



La haute symétrie de cette molécule lui confère des propriétés de solubilité très limitées dans les milieux non polaires. La suite de nos travaux nécessitant l'utilisation de dialdéhydes bis-α-éthyléniques, pour lesquels la solubilité est un facteur déterminant, nous avons entrepris la synthèse d'aldéhydes présentant les particularités fonctionnelles précédentes avec, en plus, une monosubstitution en α des deux carbonyles. A notre connaissance, de tels corps n'ont jamais été décrits.

En nous inspirant des travaux de Luttringhaus et coll. (3), nous avons préparé une série de dialdéhydes de formule générale

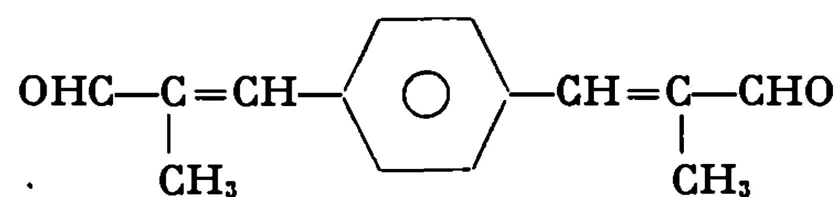


avec $R = CH_3$ ou C_2H_5.

Dans un réacteur contenant 5,5 l d'eau et 22 g de potasse en pastilles, 30 g d'aldéhyde téréphtalique sont maintenus en suspension par une forte agitation, 26 g d'aldéhyde propionique sont ajoutés goutte à goutte en 5 h. L'appareillage est maintenu sous atmosphère d'azote et chauffé à 40-45°C. L'addition terminée, la réaction dure encore 2 h 30 mn à la même température.

L'ensemble est ensuite maintenu une nuit à 0°C. Le précipité jaune est essoré et lavé à l'eau jusqu'à neutralité. Après deux recristallisations dans l'éthanol, 31,6 g d'aiguilles jaune pâle sont isolés. Le rendement par

rapport à l'aldéhyde téréphtalique est de 66 %.



Benzène 1.4-di (méthyl-2 propène-2) al,
F 106,5 ± 0,5°C

Analyse élémentaire $C_{14}H_{14}O_2$:

	C %.	H %.	O %.
Calculé................	78,48	6,58	14,94
Trouvé................	78,31	6,53	14,95

Les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolette sont en accord avec la structure envisagée :

Bande Δ dans —CH=C(CH₃)—...................... 990 cm⁻¹

» Δ dans —C₆H₄—CH=C—CHO......... 1620 »

» >C=O dans —CH=C—CHO............ 1670 »

» Disubstitution 1.4...................... 1790 et 1930 cm⁻¹

» >C=O dans —CH=C=CHO............ 325 cm⁻¹

Les fonctions aldéhydiques ont été dosées, par formation du dérivé caractéristique avec la dimédone (Rdt > 95 %). F 48,6°C.

Le dialdéhyde est soluble dans l'éthanol, le méthanol, l'acétone, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le nitrométhane. Il est peu soluble dans le benzène et l'éther. Il est insoluble dans l'éther de pétrole et l'eau.

En dessous de son point de fusion, le dialdéhyde présente des caractères d'oxydation peu marqués, eu égard à sa structure. En effet, en présence de sels de cobalt organosolubles, à 50°C et pendant 1000 h, on note la persistance de la bande d'absorption infrarouge des carbonyles α insaturés (1670 cm⁻¹). L'apparition de la bande carboxyle (1710 cm⁻¹) est cependant remarquée. D'autre part, il n'y a pas d'augmentation pondérale relative, mais une perte de 5,7 %. Ceci n'est explicable que pour une dégradation de la molécule avec départ de produits volatils. Dans les mêmes conditions, l'heptanal, le crotonal, le citral, le benzaldéhyde donnent entre 60 et 90 % d'acide correspondant. La formation de produits réticulés est à écarter, car le mélange réactionnel résultant est totalement soluble dans les solvants du dialdéhyde.

Dans les mêmes conditions opératoires, le benzène 1.4-di(éthyl-2 propène-2)al a été synthétisé, en partant de l'aldéhyde butyrique et du téréphtaldéhyde.

Le rendement est de 21 % par rapport à l'aldéhyde téréphtalique. F 105,5 ± 0,5°C.

Analyse élémentaire $C_{16}H_{18}O_2$:

	C %.	H %.	O %.
Calculé................	79,31	7,49	13,20
Trouvé................	79,17	7,64	13,23

Les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolette sont en accord avec la structure envisagée et présentent les mêmes bandes caractéristiques.

De même, en partant de l'aldéhyde isophtalique et de l'aldéhyde propionique, le benzène 1.3-di(méthyl-2 propène-2)al a été synthétisé par la même méthode. Le rendement est de 49 % par rapport à l'aldéhyde isophtalique. F 95 ± 0,2°C.

Analyse élémentaire $C_{14}H_{14}O_2$:

	C %.	H %.	O %.
Calculé................	78,48	6,58	14,94
Trouvé................	78,47	6,57	14,71

Les spectres infrarouge et ultraviolet sont en accord avec la structure envisagée. On note les différences suivantes par rapport à ceux des deux produits précédents.

Bandes disubstitution 1.3................. 1920, 1850 et 1790 cm^{-1}

Bande $>C=O$ dans —CH=C(—)—CHO—..... 285 cm^{-1}

La bande d'absorption ultraviolette est nettement déplacée par rapport à celle des produits précédents, car la molécule n'est plus entièrement conjuguée.

Ces deux derniers corps ont des solubilités et un comportement vis-à-vis de l'oxydation, identiques à ceux du premier dialdéhyde décrit.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

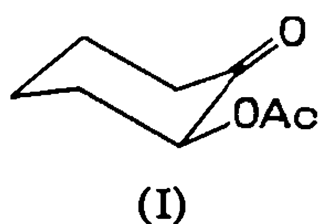
(1) MAKIN et SHAVRIGYNA, *Zh. Obsch. Khim.*, 33, (10), 1963, p. 3176-3180.
(2) FRIEDRICH et EHRLICHMANN, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2217-2220.
(3) LUTTRINGHAUS et SCHILL, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 3048-3055.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée, C. N. R. S., rue Henri-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

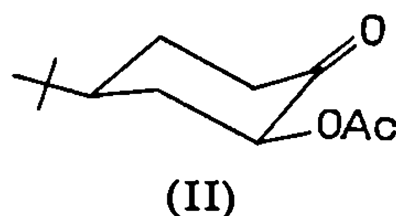
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'addition d'organométalliques aux acétoxy-2 et* cis-*acétoxy-2 t-butyl-4 cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Cense, Alain Sevin** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Les additions d'organométalliques aux acétoxy-2 cyclohexanone (I) et *cis*-acétoxy-2 *t*-butyl-4 cyclohexanone (II) révèlent la différence notable de comportement de ces deux cétones. Pour (I) l'intervention du conformère possédant le substituant axial favorise une entrée *trans* de l'organométallique.

Si les additions d'organométalliques aux cyclohexanones α-alcoylées ont été largement étudiées, peu de résultats sont connus pour des cyclohexanones substituées en 2 par un hétéroatome [(1), (2)]. Afin d'examiner les différents facteurs qui régissent la stéréochimie d'addition à de tels substrats, nous avons entrepris l'étude de l'acétoxy-2 cyclohexanone (I) et de la cis-acétoxy-2 *t*-butyl-4 cyclohexanone (II).



(I)



(II)

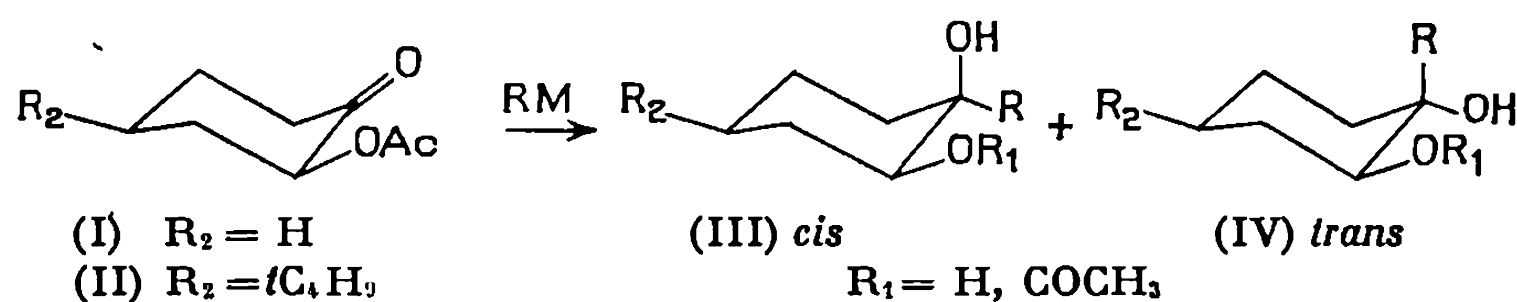
Les composés (I) et (II) sont obtenus par action de l'acétate de potassium dans le diméthylformamide, à température ambiante, sur les bromocétones correspondantes. Les produits sont distillés puis purifiés par cristallisation (4).

Addition d'organométalliques aux cétones (I) et (II). — L'addition d'un organométallique conduit d'abord à un alcool, puis à un glycol suivant la stoechiométrie, le solvant ou la température de condensation (5). La stéréochimie observée est la même quelle que soit la stoechiométrie en organométallique.

Les conditions standard d'obtention des glycols sont les suivantes : 2 mmoles de cétone dans 20 ml de solvant, 5 équiv d'organométallique, durée de la réaction 1 h à température ambiante, hydrolyse acide. De grandes précautions doivent être prises lors de l'extraction car les glycols obtenus [surtout ceux résultant de (I)] sont solubles dans l'eau (6). Les rendements sont toujours voisins de 75 %. Nous avons vérifié que le milieu réactionnel n'équilibre ni les glycols ni la cétone (II).

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau.

TABLEAU.



(I) $R_2 = H$ (III) *cis* (IV) *trans*
(II) $R_2 = tC_4H_9$ $R_1 = H, COCH_3$

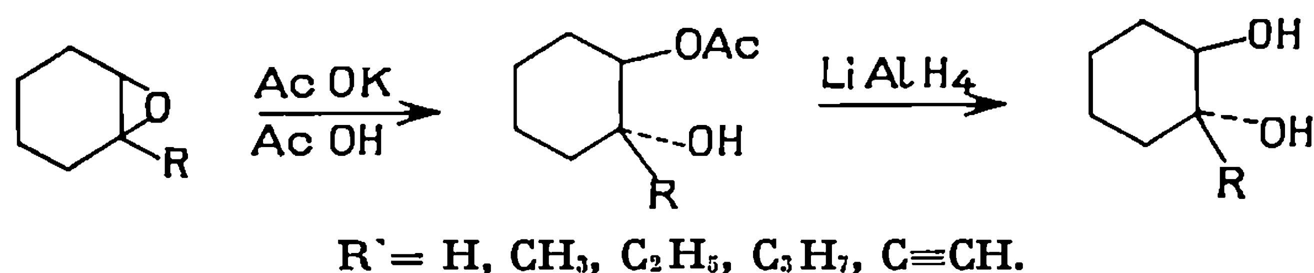
Cétone.	Nucléophile (*).	Solvant, température (°C).	% *cis*.
I.	$LiAlH_4$	THF, 0	36
	$NaBH_4$	THF, 25	47 (**)
	$CH\equiv CMgBr$	THF, 25	45
	$CH_3C\equiv CMgBr$	THF, 25	59
	CH_3MgI	Éther, 25	73
	C_2H_5MgBr	THF, 25	87
	$CH\equiv C—CH_2MgBr$	Éther, 25	85
	$CH\equiv C—CH_2Al_{2/3}Br$	Éther, 25	75
II.	$LiAlH_4$	THF, 0	16
	$NaBH_4$	THF, 25	22 (**)
	$CH\equiv CMgBr$	THF, 25	25
	$CH_3C\equiv CMgBr$	THF, 25	9
	CH_3MgI	Éther, 25	56
	C_2H_5MgBr	THF, 25	83
	C_3H_7MgBr	Éther, 25	77
	$CH\equiv C—CH_2MgBr$	Éther, 25	85
	$CH\equiv C—CH_2Al_{2/3}Br$	Éther, 25	93

(*) Hydrure ajouté à la cétone, cétone ajoutée à l'organométallique.
(**) $R_1 = COCH_3$.

IDENTIFICATION DES PRODUITS. — Les dosages des produits obtenus ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse sur colonne polaire (DEGS, 190°C, gaz vecteur hélium). Dans tous les cas le produit *cis* (tableau) a un temps de rétention plus court que son épimère *trans*. La stéréochimie des *t*-butyl-4 cyclohexane diols-1.2 pour lesquels l'hydroxyle en 2 est équatorial a été déterminée par spectroscopie infrarouge ([7]) et par l'examen en RMN des dioxolanes obtenus avec l'acétone. Le dioxolane dérivant du glycol *trans* diéquatorial, où les deux méthyles de l'hétérocycle sont géométriquement équivalents, possède deux méthyles équivalents ($\delta = 1{,}3.10^{-6}$ dans CCl_4, TMS interne) tandis que celui provenant du glycol *cis* possède deux méthyles nettement différenciés ($\delta = 1{,}25.10^{-6}$ et $1{,}40.10^{-6}$ dans CCl_4, TMS interne). L'attribution des configurations des glycols substitués a été faite d'après la chromatographie en phase vapeur, par analogie avec les résultats obtenus pour (I).

Des corrélations chimiques ont été effectuées dans les deux séries.

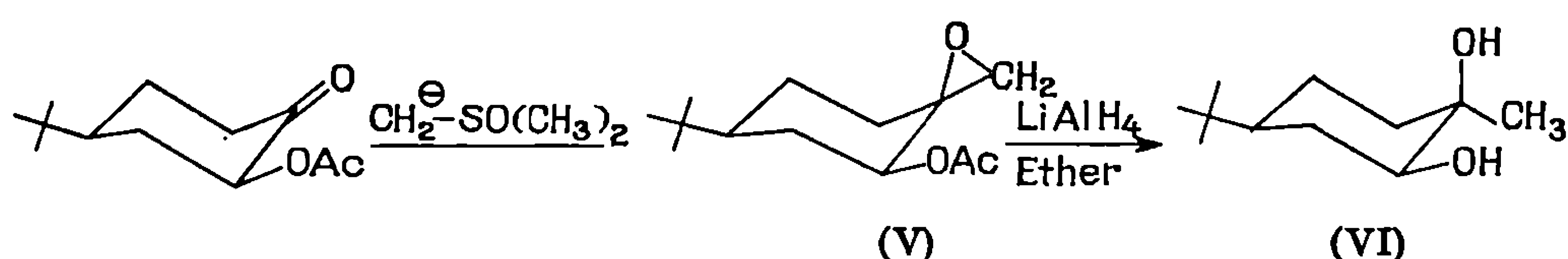
Cétone I. — La suite des réactions univoques accomplie est résumée ci-dessous :



R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C≡CH.

Les produits de même condensation en carbone ont été reliés entre eux par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney, et identifiés par chromatographie en phase vapeur.

Cétone II. — L'addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium sur les cyclohexanones est très stéréospécifique ([8]) et résulte d'une attaque équatoriale même dans le cas d'un méthyle axial en 2 ([9]). Ceci justifie la formation stéréospécifique de VI par la suite de réactions :

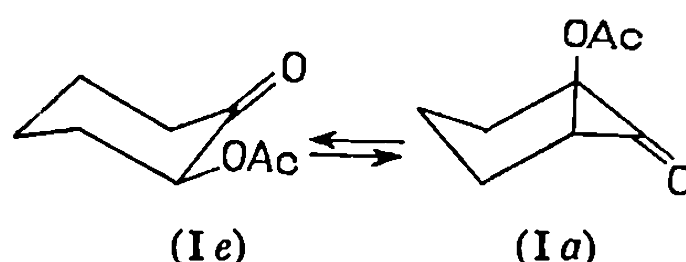


(V) (VI)

Discussion. — Le tableau permet de constater la grande différence de comportement des cétones I et II vis-à-vis de l'entrée des organométalliques. Avec I, la proportion de glycol *cis* obtenu est plus importante qu'avec le système rigide II. Les organométalliques acétyléniques ont un comportement analogue à celui des hydrures et une entrée axiale très prédominante est observée pour II, comme pour la *t*-butyl-4 cyclohexanone. Les organométalliques saturés et propargyliques conduisent à la stéréochimie inverse, ce qui est généralement observé pour les cyclohexanones diversement substituées par des restes aliphatiques. On peut admettre que, dans ce cas, ce sont des facteurs purement stériques qui régissent l'entrée des organométalliques. D'ailleurs, pour ces derniers réactifs, peu de différences sont observées entre les cétones I et II.

Les effets polaires du groupement acétoxy équatorial sont difficiles à évaluer à ce point de notre étude, mais ils apparaissent faibles si l'on compare nos résultats avec ceux obtenus pour la *t*-butyl-4 cyclohexanone ([11]).

La faible exigence stérique du groupe acétoxy (A = 0,6 kcal/mole) permet d'envisager pour I un poids important du conformère à acétoxy axial (I *a*).



(I *e*) (I *a*)

La contribution de ce conformère (1 *a*) doit favoriser l'entrée *trans* du réactif, surtout pour les hydrures et les acétyléniques, conduisant à une proportion plus importante de glycol *cis*.

L'étude plus approfondie de ces phénomènes a été menée dans le cas des réductions par les hydrures et fait l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) N. A. Le Bel et R. F. Czaja, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4768.

(2) J. P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1556.

(3) K. E. Kuehne et T. J. Giacobbe, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3359.

(4) Les points de fusion sont identiques à ceux précédemment décrits (3). Le mélange réactionnel brut relatif à (II) comporte 25 % d'épimère—acétoxy axial— qui se transforme en (II) au cours de la distillation.

(5) L'addition d'un équivalent d'organométallique aux cétones I ou II, de préfécence à basse température, permet d'isoler les acétoxy alcools avec des rendements de 75 %.

(6) Une extraction à l'éther, puis trois au chloroforme, la solution aqueuse étant saturée de chlorure de sodium.

(7) *t*-butyl-4 cyclohexane diol-1.2 *trans* (F 108°C) : bandes à 3 592 et 3 626 cm^{-1} dans CCl_4 (10).

(8) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.

(9) J. C. Richer et C. Lamarre, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 2349.

(10) C. W. Davey, E. L. Mc Ginnis, J. M. Mc Keown, G. D. Meakins, M. W. Pemberton et R. N. Young, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2674.

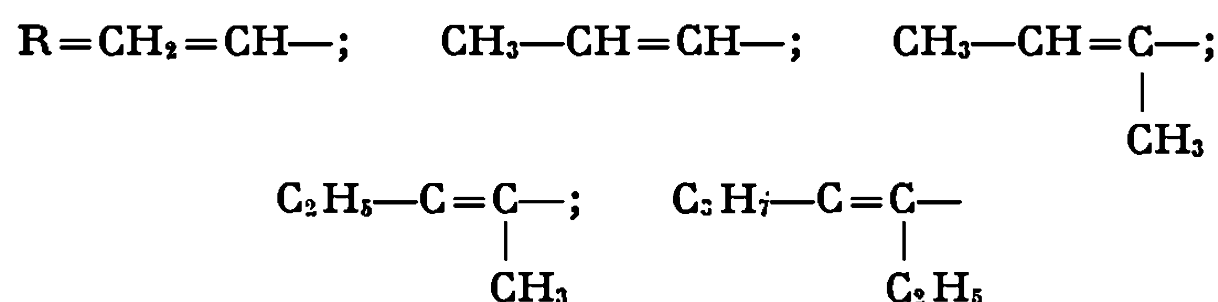
(11) A. V. Kamernitzky et A. A. Akhrem, *Tetrahedron*, 1962, p. 705.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 11, associée au Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxydation sélective des diols-1.2 diéthyléniques en α-dicétones diéthyléniques.* Note (*) de Mme **Sa-Le-Thi Thuan** et M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Henri Normant.

Le passage des glycols α-biéthyléniques aux dicétones biéthyléniques a été réalisé par l'emploi du carbonate d'argent qui conduit aux α-cétols. Ceux-ci sont ensuite transformés en dicétones au moyen du trioxyde de bismuth.

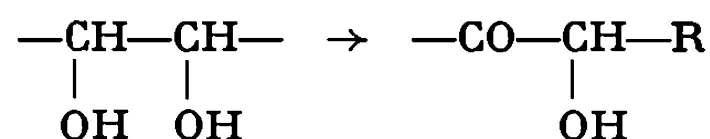
Dans nos essais d'oxydation des α-glycols du type R—CHOH—CHOH—R, en α-dicétone R—CO—CO—R,



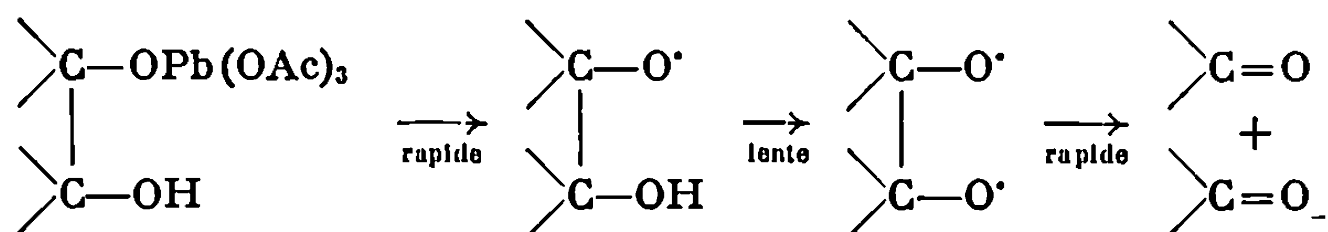
l'utilisation des différents oxydants (l'acide periodique, le tétraacétate de plomb, l'oxyde de manganèse) nous a toujours conduits à une réaction de coupure, en aldéhyde de départ. Ces α-glycols diéthyléniques ont été préparés par réduction condensatrice des aldéhyces α-éthyléniques (1).

La méthode au carbonate d'argent mise au point par Fétizon (2) donne un résultat plus positif (1 à 10 % de dicétone suivant les substituants en α et β de la liaison —CH(OH)—CH(OH)—), mais la réaction de coupure est encore prépondérante, avec polymérisation ultérieure des aldéhydes de scission. Le cas est très net dans l'oxydation du divinylglycol (mélange méso, *dl*). Cette méthode s'avère donc encore très insuffisante pour qu'on puisse l'employer en synthèse.

En suivant l'évolution de la réaction par la spectrométrie infrarouge, nous avons constaté que la transformation du glycol en α-cétol



est très rapide, tandis que le second stade de l'oxydation est beaucoup plus lent et s'accompagne toujours d'une réaction de coupure. On pourrait rapprocher ceci de l'oxydation des α-glycols par le tétraacétate de plomb (3) :



L'oxydation sélective des α-glycols diéthyléniques en α-dicétones passe donc par l'intermédiaire des α-cétols diéthyléniques qui sont très sensibles à la coupure oxydante.

Pour éviter cette coupure, l'utilisation d'un deuxième oxydant plus doux s'avère indispensable.

La transformation des α-cétols en dicétones devient ainsi possible par l'emploi de la méthode au trioxyde de bismuth (Bi_2O_3) (4). Cette deuxième étape de l'oxydation donne un rendement de 80 % en dicétone.

Le tableau ci-après donne les rendements des produits obtenus dans l'oxydation des α-glycols R—CH(OH)—CH(OH)—R par le carbonate d'argent seul.

TABLEAU.

R.	R—CO—CH(OH)—R (%).	R—CO—CO—R (%).	R—CHO de coupure (%).
$CH_2=CH$—	10	Traces	70
$CH_2=C(CH_3)$—	20	»	60
CH_3—CH=CH—	80	10	2
CH_3—CH=C(CH_3)—	75	2	5
C_2H_5—CH=C(CH_3)—	68	2	12
C_3H_7—CH=C(C_2H_5)—	65	2	15

Ce tableau montre que, pour les glycols dont R = CH_2=CH—, la quantité de cétol formé est minime; celle-ci s'améliore avec l'introduction d'un CH_3 en α et surtout en β de la liaison —CH(OH)—CH(OH)—.

Le méthyle en α semble diminuer la vitesse de la réaction, et empêcher ainsi une oxydation trop poussée comme c'était le cas pour le divinylglycol. Il se peut que l'influence de l'attaque par le CO_3Ag_2 soit simplement d'origine stérique. Le méthyle en β, par effet mésomère, augmente la stabilité de la molécule, ce qui explique le résultat très favorable obtenu avec le dipropénylglycol. Nous comptons préciser, par une étude cinétique, la nature des facteurs qui interviennent dans les deux stades de l'oxydation des α-glycols en α-cétols et en dicétones.

La caractérisation de ces dicétones a été effectuée par les spectrométries infrarouges, RMN, ultraviolette et de masse. Nous avons identifié dans la spectrométrie de masse deux fragmentations bien caractéristiques des α-dicétones diéthyléniques avec et sans substituants en α de CO. Ces dicétones donnent avec les hydrazines non substitués et substitués des mono et bis-hydrazones attendues.

Les études spectrales et chimiques paraîtront dans une prochaine publication.

Ainsi, la combinaison judicieuse de deux modes d'oxydation bien déterminés, permet d'oxyder sélectivement les α-glycols diéthyléniques en α-dicétones diéthyléniques. En outre, la cyclisation des bis-hydrazones α-éthyléniques constitue une nouvelle méthode de synthèse des poly-hétérocycles azotés condensés, inaccessibles par d'autres méthodes.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(¹) Mme Duong Van Sa, *Thèse d'État*, Paris, 1967.
(²) M. Fetizon et M. Golfier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 900.
(³) Melvin S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, p. 386.
(⁴) Rigby, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 793.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réaction de Darzens : Étude de la réaction en milieu protique avec les aldéhydes aliphatiques.* Note (*) de MM. **Jean Villieras** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

Le bilan stéréochimique de la réaction de Darzens en milieu protique entre divers esters de l'acide chloroacétique et les aldéhydes aliphatiques a été étudié à différentes températures. Les résultats obtenus font apparaître que l'étape de cyclisation est déterminante dans la majorité des cas sauf dans celui du chloracétate de tertio-butyle où le bilan stéréochimique final reflète celui de l'aldolisation. Une synthèse stéréospécifique d'esters glycidiques *cis* et *trans* est proposée.

Le mécanisme en trois étapes de la réaction de Darzens est maintenant bien établi ([1]) :

$$ClCH_2—COOR' \underset{-BH}{\overset{B^\ominus}{\rightleftharpoons}} {}^\ominus CHClCOOR' \quad (I)$$

$$R—CHO + (I) \rightleftharpoons R—\underset{O^\ominus}{CH}—\underset{Cl}{CH}—COOR' \quad (II)$$

$$(II) \xrightarrow[-Cl^\ominus]{} R—CH—CH—COOR' \text{ (époxyde, pont O) } \quad (III)$$

La phase d'aldolisation conduit aux anions de deux halohydrines diastéréoisomères (II E) et (II T) qui peuvent s'interconvertir, soit par rétroaldolisation et recondensation ([2]), soit par épimérisation. Les cyclisations respectives de (II T) et (II E) par SN_i produisent des esters glycidiques *cis* et *trans*. Suivant le milieu réactionnel ([6]) et les réactifs mis en présence, l'étape déterminante peut être, soit l'aldolisation [([3]), ([4]), ([5]), ([9])], soit la cyclisation [([2]), ([6])].

Nous avons entrepris une étude de la stéréochimie de cette réaction dans le cas de l'isobutyraldéhyde dans le couple alcoolate de potassium-alcool à température ambiante (essais 1 à 3).

Essai.	R'.	Produits obtenus.	Rapport *cis/trans*.	Rendement global (%).
1.....	C_2H_5	$i\text{-}C_3H_7CH—CH—COOC_2H_5$ (pont O)	16/84	57
			10/90	74 (*)
2.....	$i\text{-}C_3H_7$	$i\text{-}C_3H_7CH—CH—COO\ i\text{-}C_3H_7$ (pont O)	20/80	88
3.....	$t\text{-}C_4H_9$	$i\text{-}C_3H_7CH—CH—COO\ t\text{-}C_4H_9$ (pont O)	70/30	69

(*) Couple EtONa/EtOH.

Ces résultats font apparaître une stéréosélectivité variable suivant R' et sont comparables à ceux obtenus par Bachelor et Bansal ([5]) qui

ont admis que le bilan stéréochimique était fixé par l'aldolisation, soit $k_{cyclisation} > k_{rétroaldolisation}$. En fonction des résultats du tableau I on devrait donc s'attendre à ce que le bilan stéréochimique de l'aldolisation varie avec le groupe R'. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué la réaction de Darzens à — 78°C dans le couple t-C_4H_9OK/t-C_4H_9OH, conditions dans lesquelles les cyclisations sont peu rapides ([8]) (essais 4 à 7).

Essais.	Ester.	Produits obtenus.	Pourcentages relatifs.	Rendement global (%).
4...	$ClCH_2COOCH_3$	i-C_3H_7CHOH—$CHCl$—$COOCH_3$ (thréo)	70	59
		i-C_3H_7CH—CH—$COOCH_3$ (*trans*) \O/	30	
5...	$ClCH_2COOC_2H_5$	i-C_3H_7CHOH—$CHCl$—$COOC_2H_5$ (thréo)	72	60
		» (érythro)	28	
6...	$ClCH_2COO$ i-C_3H_7	i-C_3H_7CHOH—$CHCl$—COO i-C_3H_7 (thréo)	73	70
		» (érythro)	9	
		i-C_3H_7CH—CH—COO i-C_3H_7 (*trans*) \O/	18	
7...	$ClCH_2COO$ t-C_4H_9	i-C_3H_7CHOH—$CHCl$—COO t-C_4H_9 (thréo) i-C_3H_7CH—CH—COO t-C_4H_9 (*cis*) \O/	70	73
		» (*trans*)	30	

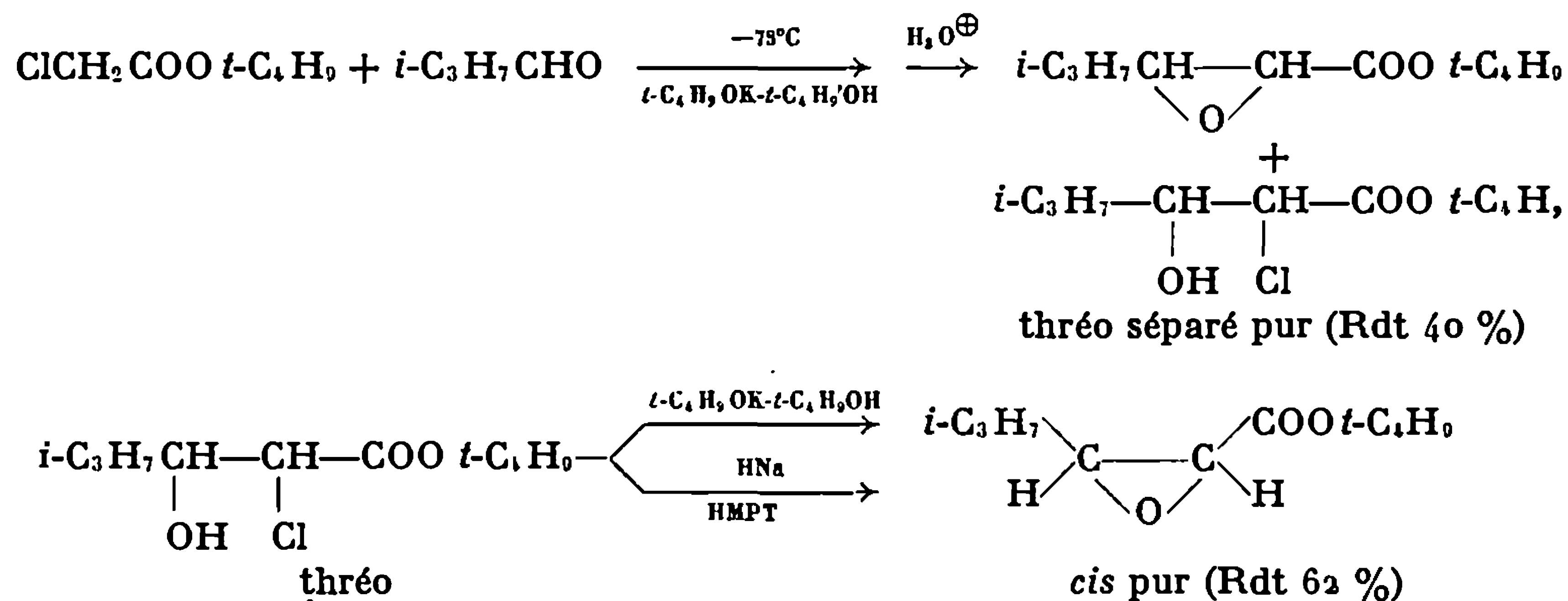
On constate que le rapport halohydrine thréo + ester glycidique *cis*/halohydrine érythro + ester glycidique *trans* est très voisin de 70/30 quel que soit R'. Par contre, il semble que les vitesses relatives de cyclisation en dépendent largement. Afin de préciser cette influence nous avons effectué l'aldolisation à —78°C dans le couple tert. butylate de potassium-tert. butanol puis laissé réchauffer le milieu réactionnel jusqu'à —30°C (essais 8 à 11).

Essais.	R'.	Produits obtenus.	Rapport *cis/trans*.	Rendement global (%).
8...	CH_3	i-C_3H_7CH—CH—$COOCH_3$ (75) \O/ i-C_3H_7CH—CH—COO t-C_4H_9 (25) \O/	5/95	85
9...	C_2H_5	i-C_3H_7CH—CH—$COOC_2H_5$ \O/	0/100	70
10...	i-C_3H_7	i-C_3H_7CH—CH—COO i-C_3H_7 \O/	30/70	79
11...	t-C_4H_9	i-C_3H_7CH—CH—COO t-C_4H_9 \O/	70/30	69

Les essais 8 à 11 comparés à ceux du tableau précédent montrent que dans la plupart des cas ($R'=CH_3$, C_2H_5, i-C_3H_7) la vitesse de cyclisation de l'anion de l'halohydrine thréo est inférieure à la vitesse de rétroaldolisation. L'étape déterminante est alors la cyclisation. Par contre, pour

$R' = t\text{-}C_4H_9$ l'étape déterminante est l'aldolisation. Les résultats présentés ici n'étant pas nécessairement généralisables nous nous abstiendrons, pour le moment, de proposer une interprétation théorique de cette réaction.

Nous poursuivons ce travail avec d'autres aldéhydes aliphatiques RCHO dans des solvants variés afin de montrer l'influence de R et de la nature du milieu sur le cours de la réaction. Cette étude nous a permis en outre d'effectuer la synthèse stéréospécifique d'halohydrines et d'esters glycidiques (essai 9) variés suivant :



Nous avons eu de fructueuses discussions avec Mme J. Seyden-Penne.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) M. S. Newman et B. J. Magerlin, *Org. React.* 5, 1949, p. 420; M. Ballester, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 283.

(2) M. F. Zimmerman et L. Ahramjian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5482.

(3) N. M. Crowmell et R. A. Setterquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5752.

(4) M. Kwart et G. Kirk, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 116.

(5) F. W. Bachelor et R. K. Bansal, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3600.

(6) J. Seyden-Penne, M. C. Roux-Schmidtt et A. Roux, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2649.

(7) B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1403.

(8) P. Coutrot, J. C. Combret et J. Villieras, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1674.

(9) B. Deschamp et J. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1097.

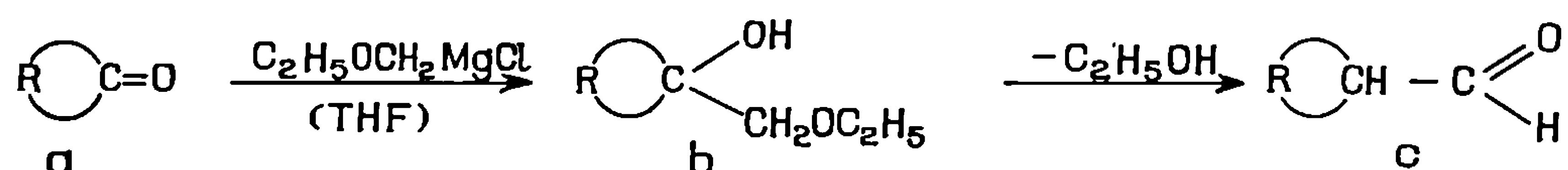
(Laboratoire de Synthèse organique.
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des aldéhydes dérivés de cétones terpéniques insaturées : carvone, pulégone et isopulégone.* Note (*) de M. MARCEL DE BOTTON, présentée par M. Henri Normant.

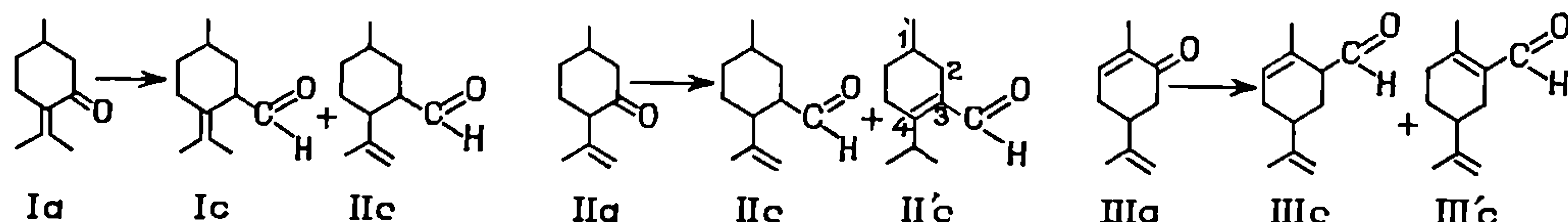
Nous avons appliqué à trois cétones terpéniques insaturées la réaction générale qui permet de passer d'une cétone $R_2C=O$ à l'aldéhyde $R_2CH—CHO$, basée sur l'emploi du magnésien de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle.

Dans les trois cas, la réaction conduit à un mélange de deux aldéhydes isomères.

A partir de la pulégone (I *a*), l'isopulégone (II *a*) et la carvone (III *a*), les réactions



nous ont donné les mélanges d'aldéhydes suivants :



(I *c*) et (II *c*) sont, respectivement, nettement prépondérants dans les deux premiers mélanges; (II' *c*) peut ne pas se former selon les conditions opératoires utilisées; enfin, (III *c*) et (III' *c*) sont obtenus en proportions sensiblement équimoléculaires dans le troisième mélange d'aldéhydes.

I. AVEC LA PULÉGONE. — Constantes de la cétone de départ (I *a*) : $É_{14}$ 99-101°C; $n_D^{20,5}$ 1,4867; d_{20}^{20} 0,938; rotation $(\alpha)_{589}^{22}$ (sous 10 cm) + 21°,25, $(\alpha)_{578}^{22}$ + 22°,48. Infrarouge : bandes $\nu_{C=O \text{ conjugué}}$ à 1680 cm^{-1}, $\nu_{C=C \text{ conjugué}}$ à 1615 cm^{-1}.

La condensation de cette cétone avec un excès de 100 % de magnésien $C_2H_5OCH_2MgCl$, conduite vers — 10°C ([1 b,c]) donne, avec un rendement élevé (82 %), un monoéther de glycol (I *b*), $É_{15}$ 128-130°C; $n_D^{21,5}$ 1,4720; d_{20}^{20} 0,942, d'odeur camphrée vive. Infrarouge : spectre exempt de toute trace cétonique [comme le seront ceux de (II *b*) et de (III *b*)]; bandes $\nu_{OH \text{ libre}}$ à 3 560-3 565 cm^{-1}, $\nu_{OH \text{ lié}}$ à 3 460-3 470 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1635 cm^{-1}, $\delta_{CH_2 [CH_2-O-]}$ à 1405 cm^{-1}; $\nu_{C-O-C \text{ intense}}$ à 1105 cm^{-1}. (I *b*), comme (II *b*) et (III *b*), est stable à 20°C. Il est incolore et son analyse élémentaire est satisfaisante; il en a été de même pour les autres composés préparés dans la suite de ce travail.

Traité par l'acide formique ([1 b,c]), il fournit l'aldéhyde attendu. Mais, contrairement aux cas des alcools saturés, un chauffage à reflux, même réduit à 2 ou 3 mn, augmente ici considérablement le taux de produit résiduel formé.

L'aldéhyde pulégonecarbonique (I *c*) est obtenu avec un rendement de 45 %, en chauffant sous courant d'azote la solution (5 g de produit + 7,5 g d'acide formique à 98 %) au bain-marie vers 50°C pendant

une quinzaine de secondes. (A 20°C, le rendement en aldéhyde n'est plus que de 23 %.) Pendant ce court chauffage, et même à 20°C, on observe, comme avec le monoéther de glycol de l'oxyde de mésityle ([2a]) ou celui de l'isophorone [([1c]), ([2b])], l'évolution d'une coloration rouge cerise, puis pourpre, qui pourrait correspondre à la formation d'un carbocation.

L'aldéhyde obtenu : $É_{17,5}$ 105-109°C; $n_D^{22,5}$ 1,4710; d_{20}^{20} 0,919, conserve une vive odeur camphrée. Infrarouge; bandes $\nu_{C-H\,\text{aldéhydique}}$ à 2 720 cm^{-1}, $\nu_{C=O\,\text{non conjugué}}$ à 1720 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1630 cm^{-1}, conformes à l'aldéhyde pulégonecarbonique (I *c*). De plus, le spectre est en accord avec la migration partielle de la double liaison juxtacyclique conduisant à la formation conjointe d'un peu d'aldéhyde isopulégonecarbonique (II *c*) (apparition de bandes $\nu_{=CH_2}$ à 3 075 cm^{-1} et $\gamma_{\,CH_2}$ à 893 cm^{-1}, attribuables à un méthylène terminal). Par contre, la migration de la double liaison vers la forme éthylénique conjuguée, au cours de cette hydrolyse acide, n'est pas observée ici. La dinitro-2.4 phénylhydrazone, par sa couleur jaune citron, confirme ce point. F 152-153°C (éthanol). Ultraviolet : (chloroforme, solution N/20 000), λ_{max} 370-371 mμ, $\varepsilon = 19\,900$. (Avec la dilution, N/12 000 à N/120 000, λ_{max} varie de 375 à 366 mμ, et ε de 15 600 à 29 000.)

L'aldéhyde pulégonecarbonique, comme les aldéhydes isopulégone- et carvone-carboniques, ne semble pas avoir été encore décrit.

La condensation avec l'acétone de l'aldéhyde (I *c*) [+ un peu d'aldéhyde (II *c*)] a été faite avec la potasse méthanolique, selon ([1b]). Comme dans d'autres cas ([3a,b]) on obtient un mélange environ équimoléculaire de β-cétol et de cétone α-éthylénique (le rendement approximatif est de 56 %). Son traitement par l'acide *p*-toluènesulfonique afin d'obtenir seulement la cétone, ne donne pas, comme dans ([3b]), de résultats satisfaisants. Le mélange présente une odeur agréable, comme les produits de condensation similaires des aldéhydes menthane- et *p*-menthènecarboniques, qui sont utilisés en parfumerie ([4]).

II. Avec l'isopulégone. — L'oxydation acétochromique de l'isopulégol nous a fourni la cétone (II *a*) : $É_{12}$ 93-96°C; n_D^{22} 1,4678; d_{21}^{21} 0,930; $(\alpha)_{589}^{22}$ (sous 10 cm) + 6°,73, $(\alpha)_{578}^{22}$ + 6°,98. Infrarouge : bandes $\nu_{=CH_2}$ à 3 070 cm^{-1}, $\nu_{C=O\,\text{non conjugué}}$ à 1708 cm^{-1}, $\nu_{C=C\,\text{non conjugué}}$ à 1645 cm^{-1}, $\gamma_{=CH_2}$ à 888 cm^{-1}.

Par condensation magnésienne avec $C_2H_5OCH_2MgCl$, la monoéther de glycol (II *b*) : $É_{13}$ 122-125°C; n_D^{22} 1,4467; d_{20}^{20} 0,937, d'odeur douce [contrairement à (I *b*)], n'est obtenu qu'avec un rendement inférieur : 56 %. Infrarouge : bandes $\nu_{OH\,\text{libre}}$ à 3 560 cm^{-1}, $\nu_{OH\,\text{lié}}$ à 3 470 cm^{-1}, $\delta_{CH_2\,(CH_2-O-)}$ à 1408 cm^{-1}, ν_{C-O-C} intense à 1112 cm^{-1}; l'intensité de la bande $\gamma_{=CH_2}$ n'a pas varié (la réaction suivante faite vers 50°C, et qui donne le seul aldéhyde II *c*, montre qu'il n'y a pas eu d'isomérisation au cours de la condensation magnésienne).

Au cours du léger chauffage de (II *b*) en solution formique, chauffage vers 50°C, comme pour (I *b*), qu'on prolonge ici près de 1 mn, on observe aussi l'apparition d'une coloration rouge cerise, puis pourpre. Après le

traitement habituel, le produit obtenu est un mélange contenant encore beaucoup d'alcool tertiaire inattaqué, et nous n'avons pas pu isoler l'aldéhyde pur. Le spectre infrarouge présente néanmoins des bandes $\nu_{C-H\ \text{aldéhydique}}$ à 2 720 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ \text{non conjugué}}$ à 1722 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1635 cm^{-1} et $\gamma_{=CH_2}$ à 888 cm^{-1}, conformes à l'aldéhyde isopulégonecarbonique (II *c*).

Un chauffage initial de 5 à 15 mn à 100°C, n'améliore pas le départ d'alcool. On constate seulement alors l'apparition d'un peu de forme aldéhydique conjuguée II′ *c* (dans le spectre infrarouge : bande faible $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1665 cm^{-1} et épaulement $\nu_{C=C\ \text{conjugué}}$ à 1615 cm^{-1}) montrant une migration partielle de la double liaison, qui peut donc devenir également intracyclique. L'absence de bande $\gamma_{=CH-}$ indique qu'elle s'est produite exclusivement en position 3-4 et non 2-3.

L'isomérisation partielle, supplémentaire, en aldéhyde pulégonecarbonique (I *c*) reste très hypothétique, et l'existence de (I *c*) n'est pas confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire du mélange.

En augmentant la durée du chauffage (jusqu'à 6 h, au reflux de l'acide formique) le phénomène de migration s'accentue mais l'isomère aldéhydique non conjugué II *c* (aldéhyde isopulégonecarbonique) reste nettement prépondérant dans le mélange.Le taux d'élimination d'alcool reste faible (15 à 20 %) et ne varie que très peu lorsqu'on prolonge le chauffage.

On obtient deux dinitro-2.4 phénylhydrazones :

1° (rouge brique) : F 112-113° (éthanol). Ultraviolet : (chloroforme, solution N/35 000), λ_{max} 396 mμ, $\varepsilon = 41500$; de plus, inflexion vers 446 mμ, $\varepsilon = 38000$. (Avec la dilution, N/25 000 à N/200 000, λ_{max} 396 ± 1 mμ, ε 33 000 à 48 000; $\lambda_{\text{inflexion}}$ 446 ± 2 mμ, ε 32 000 à 44 000).

2° (rouge sombre, provenant des eaux mères de recristallisation dans l'éthanol) : F 160°. Ultraviolet : (chloroforme, solution N/30 000), λ_{max} 391 mμ, $\varepsilon = 35000$. (Avec la dilution, N/20 000 à N/125 000, λ_{max} 391 ± 2 mμ, ε 31 000 à 36 000.)

Les valeurs élevées de λ_{max} et de ε sont en accord avec la conjugaison des chromophores du groupe dinitrophényl-hydrazonique avec le groupe éthylénique.

III. Avec la carvone. — Cétone de départ (III *a*) : $É_{760}$ 230-231°; n_D^{20} 1,4992; d_{20}^{20} 0,963; $(\alpha)_{589}^{22}$ (sous 10 cm) — 58°,55, $(\alpha)_{578}^{22}$ — 61°,18. Infrarouge : bandes $\nu_{=CH_2}$ à 3 085 cm^{-1}, $\nu_{=CH-}$ à 3 020 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1672 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ \text{non conjugué}}$ à 1642 cm^{-1}, $\gamma_{=CH_2}$ à 895 cm^{-1} (due au méthylène terminal) et $\gamma_{=CH-}$ à 802 cm^{-1} (attribuable à la double liaison intracyclique).

La condensation avec le magnésien $C_2H_5OCH_2MgCl$, conduit à l'alcool tertiaire (III *b*) avec un rendement de 82 %, comme pour la pulégone.

Ce composé : $É_{18,5}$ 144-147°; n_D^{22} 1,4819; d_{22}^{22} 0,972, a une odeur douce rappelant l'anis. Infrarouge : bandes $\nu_{OH\ \text{libre}}$ à 3 550 cm^{-1}, $\nu_{OH\ \text{lié}}$ à 3 450 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ à 1642 cm^{-1}, $\delta_{CH_3(CH_2-O-)}$ à 1405-1408 cm^{-1}, ν_{C-O-C} intense à 1108 cm_{-}^{1}; la bande $\nu_{=CH_2}$ est à 3 070 cm^{-1}; la bande $\nu_{=CH-}$ à 3 020 cm^{-1} est réduite à un épaulement et les bandes $\gamma_{=CH_2}$ et $\gamma_{=CH-}$ sont respectivement situées à

885 et à 805 cm^{-1}. La réaction ne semble pas avoir modifié la position des doubles liaisons dans la molécule.

L'élimination d'alcool a été effectuée comme précédemment, mais ici aucune coloration pourpre n'apparaît; un chauffage sous azote au bain-marie vers 70°C pendant 30 s environ, donne le meilleur rendement en aldéhyde (37 %). (Après 5 mn d'ébullition à léger reflux, il n'est plus que de 25 %; il diminue encore si l'on opère à 20°C en laissant les réactifs en contact pendant 12 h, mais la perte d'alcool s'amorce même dans ces conditions.) Le produit, d'odeur légèrement mentholée, présente les constantes : $É_{20}$ 124-129°; n_D^{22} 1,5014; d_{23}^{23} 0,982. Infrarouge : les bandes $\nu_{C-H\,aldéhydique}$ à 2 740 cm^{-1} et $\nu_{C=O\,non\,conjugué}$ à 1720 cm^{-1} apparaissent; les bandes $\nu_{=CH_2}$ (à 3 070 cm^{-1}), $\nu_{=CH-}$ (inflexion à 3 020 cm^{-1}), $\gamma_{=CH_2}$ (à 888 cm^{-1}) et $\gamma_{=CH-}$ (à 800 cm^{-1}) restent présentes. Elles sont toutes attribuables à l'aldéhyde carvone-carbonique (III *c*). En outre, même si l'expérience a été réalisée à 20°C, la présence dans le spectre d'une bande $\nu_{C=O\,conjugué}$ à 1665 cm^{-1} montre — comme précédemment pour la benzalacétone ([5]), la benzalacétophénone ([5]) et l'isophorone [([1c]), ([2b])] — que le départ de l'alcool tertiaire s'est accompli, en milieu acide, avec une migration partielle de la double liaison intracyclique, entraînant l'apparition conjointe de la forme aldéhydique conjuguée III′*c*.

Les données spectrales n'ont pas apporté de confirmation à l'hypothèse de l'existence d'une forme aldéhydique biconjuguée III″*c* : $=\overset{|}{C}-\overset{\|}{C}-CHO$ obtenue par une migration de la double liaison terminale analogue à celle rencontrée plus haut pour l'isopulégone.

Dans les conditions où nous avons opéré, (III *c*) et (III′ *c*) existent dans des proportions environ équimoléculaires. Contrairement à ce qu'on pouvait supposer selon ([2b]), la température et la durée de l'expérience ne modifient sensiblement pas cet équilibre. Ce mélange d'aldéhydes se conserve imparfaitement, même à — 35°C; la dégradation s'accompagne d'une élévation de l'indice de réfraction.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone (orange) : F 186,5-187°C (éthanol). Ultraviolet : (chloroforme, solution N/35 000), λ_{max} 388 mμ, ε = 38 000. (Avec la dilution, N/20 000 à N/150 000, λ_{max} 388 ± 1 mμ, ε 33 000 à 41000).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) (*a*) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459; (*b*) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2212; (*c*) M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2466.
([2]) (*a*) M. de Botton et H. Normant, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 399; (*b*) M. de Botton, *Ibid*, 262, série C, 1966, p. 848.
([3]) M. de Botton, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 339; (*b*) M. de Botton, *Ibid.*, 271, série C, 1971, p. 118.
([4]) R. B. Wearn et C. Bordenca, Brevet U. S. A. n° 2.519.327, 1950; *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 649 *a*.
([5]) M. de Botton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3719.

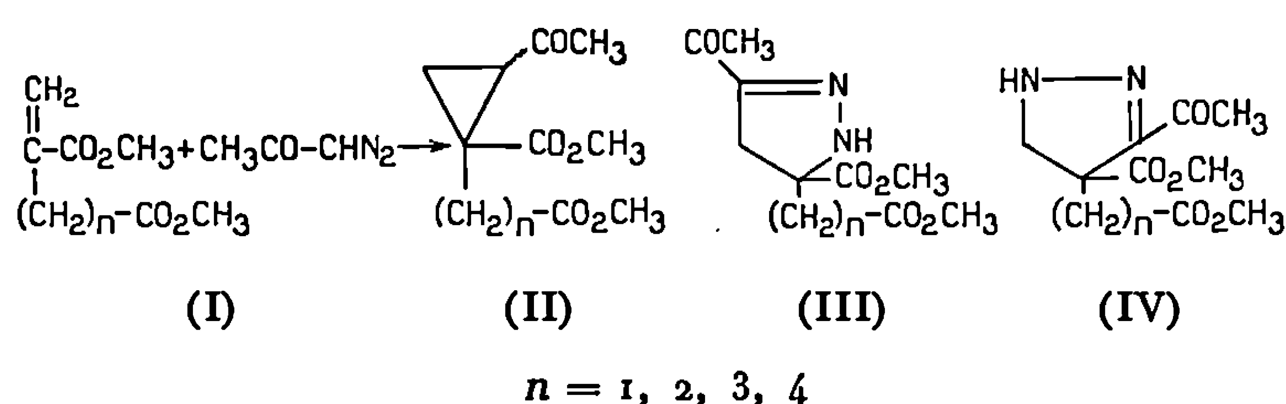
(*Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de la diazoacétone sur quelques diesters α-méthyléniques.* Note (*) de MM. **Nagui El Ghandour** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

La cycloaddition de la diazoacétone sur une série de diesters α-méthyléniques conduit à des pyrazolines-2; le sens de cette cycloaddition se fait selon les règles de von Auwers.

Si le diazoacétate d'éthyle est souvent employé dans les réactions de synthèse de pyrazolines, l'emploi de la diazoacétone dans ce type de réaction est beaucoup plus rare ([1]); la diazoacétone est employée comme générateur de carbène, en présence de cuivre à 100°C, susceptible de se fixer sur une double liaison activée pour donner un composé cyclopropanique acétylé ([2]).

Dans un travail précédent ([3]) nous avons étudié la cycloaddition du diazométhane sur une série de diesters α-méthyléniques du type (I). Nous nous proposons d'étudier la réactivité de la diazoacétone vis-à-vis de la même série de diesters (I), d'isoler et d'identifier les pyrazolines susceptibles de se former. On peut envisager, en effet, la formation de deux pyrazolines, isomères de position, correspondant à un sens d'addition « normal » (III) ou « anormal » (IV) de la diazoacétone selon les règles de von Auwers ([4]); il ne faut pas écarter non plus la formation directe d'un dérivé cyclopropanique (II).



$n = 1, 2, 3, 4$

L'addition de la diazoacétone est effectuée à température ambiante avec un excès de ce réactif par rapport au diester α-méthylénique; la réaction est beaucoup plus lente que celle du diazométhane; en effet, si le temps de réaction de celui-ci paraît être de l'ordre de la minute, celui de la diazoeétone est de l'ordre de l'heure; de plus, la réaction n'est jamais complète, et à côté du produit d'addition cristallisé on retrouve toujours une huile contenant de la diazoacétone et du diester initial; les rendements en produit cristallisé vont de 75 à 80 %.

La formation d'une DNP à partir de la phase cristallisée confirme la présence d'une fonction carbonylée, et l'analyse permet d'éliminer le produit cyclopropanique II (tableau I).

TABLEAU I.

Caractéristiques des acétyl-3 carbométhoxy-5 (ω-carbométhoxyalkyl)-5 pyrazolines-2 (III).

n.	Rdt %.	F (°C).	F (DNP).	Analyse (DNP).	N %. Calculé.	N %. Trouvé.
1	80	40-41	154 -155	$C_{16}H_{18}N_6O_8$	19,91	20,03
2	78	85-86	132 -134	$C_{17}H_{20}N_6O_8$	19,27	19,24
3	75	40-41	138,5-139	$C_{18}H_{22}N_6O_8$	18,67	18,71
4	76	35-37	145	$C_{19}H_{24}N_6O_8$	18,10	17,97

La structure Δ_2 des pyrazolines obtenues est précisée par spectrographie infrarouge : apparition de bandes de vibration ν_{N-H} à 3 370 cm^{-1} et $\nu_{C=N}$ conjugué à 1555 cm^{-1}; cette structure est confirmée par l'absorption en ultraviolet : transition $\pi^* \leftarrow \pi$ entre 300 et 310 nm, caractéristique des pyrazolines-2 conjuguées [(5), (6)] (tableau II).

TABLEAU II.

Spectres ultraviolet et RMN des acétyl-3 carbométhoxy-5 (ω-carbométhoxyalkyl)-5 pyrazolines-2 (III).

n.	Ultraviolet. λ_{max}^{EtOH}.	Ultraviolet. log ε.	RMN. N-H.	RMN. Protons du cycle.	
1	299	4,03	6,91	2,80-3,29	J = 12 Hz
2	302	4,07	6,94	2,74-3,44	12
3	303	3,95	6,93	2,66-3,36	14
4	310	3,99	6,90	2,64-3,33	13

Les longueurs d'ondes ultraviolettes sont exprimées en nanomètres.

Les spectres RMN sont pris dans le $CDCl_3$ avec le tétraméthylsilane en référence interne. Les glissements chimiques sont exprimés en valeur de δ.

Seule la spectrographie de RMN permet de lever l'ambiguïté entre les pyrazolines-2 conjuguées (III) et (IV). Les protons en 4 dans la pyrazoline (III) ne sont pas équivalents et doivent donc apparaître sous forme de deux doublets avec une constante de couplage J_{gem}; il en est de même pour les protons en 5 de la pyrazoline (IV). Toutefois, ces deux groupes de protons sont différenciés par leurs glissements chimiques; les protons en 5 de la pyrazoline (IV), situés en α d'un azote sp^3, sont déblindés, et les signaux correspondants doivent apparaître pour des valeurs de δ comprises entre 3,5 et 4,5 [(7), (8), *a*]; les protons en 4 de la pyrazoline (III) sont attendus entre $\delta = 2,5$ et $\delta = 3,5$ [(8), *b*, (9)].

Le tableau II montre que les protons du cycle se résolvent sous forme d'un spectre de type AB, avec une constante de couplage J_{gem} de l'ordre de 13 Hz, et des glissements chimiques compris entre $\delta = 2{,}5$ et $\delta = 3{,}6$. Il ne se forme donc qu'une seule pyrazoline et elle est du type III.

CONCLUSION. — La cycloaddition de la diazoacétone sur des méthylènes activés gem-disubstitués conduit avec des rendements élevés à des pyrazolines-2; ces cycloadditions se font dans le sens « normal » et sont univoques.

Ce travail a été accompli avec la collaboration technique de M. R. Badon.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) R. H. WILEY, *Pyrazoles, pyrazolines, pyrazolidines, indazoles and condensed rings*, Interscience publishers, New-York-London-Sydney, 1967, p. 195.

(2) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de synthèse organique*, Masson, Paris, 1961, VIII, p. 84.

(3) N. EL GHANDOUR et J. SOULIER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(4) K. VON AUWERS et U. UNGUEMACH, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1205.

(5) J. MOORE, *J. org. Chem.*, 20, 1955, p. 1607.

(6) T. H. VAN AUKEN et K. L. RINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1963, p. 3736.

(7) R. DANION-BOUGOT et R. CARRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4241.

(8) *Varian NMR Spectra Catalog : a.* Spectres 68, 105, 572, 584; *b.* Spectres 543, 611, 614.

(9) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MURATELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2506

(Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. Sciences Exactes et Naturelles,
avenue de Villeneuve,
66-*Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques diazaphospholanes*-1.3.2. Note (*) de MM. **André Bousquet** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude structurale de onze diazaphospholanes-1.3.2 comportant un atome de phosphore tétracoordiné au moyen de la résonance magnétique nucléaire est ébauchée.

Dans le cadre de nos recherches sur les hétérocycles contenant du phosphore, nous avons réalisé la synthèse de onze diazaphospholanes-1.3.2 possédant un atome de phosphore tétracoordiné et nous avons entrepris leur étude structurale au moyen de la résonance magnétique nucléaire.

	R.	X.	R_1.	R_2.	R_3.
(I)	C_6H_5O	O	CH_3	CH_3	H
(II)	C_6H_5O	S	CH_3	CH_3	H
(III)	Cl	O	CH_3	CH_3	H
(IV)	Cl	S	CH_3	CH_3	H
(V)	$N(CH_3)_2$	O	CH_3	CH_3	H
(VI)	CH_3O	O	CH_3	CH_3	H
(VII)	C_6H_5O	S	H	H	H
(VIII)	C_6H_5O	O	i-C_3H_7	H	CH_3
(IX)	C_6H_5O	S	i-C_3H_7	H	CH_3
(X)	CH_3O	O	i-C_3H_7	H	CH_3
(XI)	C_6H_5O	S	H	H	CH_3

Dans ces composés, les protons géminés fixés sur un carbone endocyclique ne sont pas équivalents en raison de leur disposition différente par rapport aux substituants portés par le phosphore.

Par ailleurs, l'interprétation des spectres peut être facilitée en négligeant les couplages entre les substituants fixés sur les azotes et les protons méthyléniques vicinaux du cycle : en effet, d'une part, on peut penser que, s'il y a un couplage entre les protons des groupements méthyle (ou le proton du CH isopropylique) fixés sur les azotes et les protons vicinaux dans le cas des composés (I) à (VI) et (VIII) à (X), la constante de couplage est faible et non résolue expérimentalement; d'autre part, dans le cas des deux autres diazaphospholanes-1.3.2 [(VII) et (XI)], le couplage des protons méthyléniques avec le deutérium vicinal après échange isotopique ne se traduit que par un élargissement des raies.

Il résulte de ces remarques que, compte tenu du spin du phosphore, la partie du spectre de résonance magnétique protonique de ces composés correspondant aux protons portés par les carbones endocycliques est constituée par la superposition de deux sous-spectres du type AA'BB' pour les sept premiers et du type AB pour les quatre autres. Les sous-spectres ayant été décelés, il devient possible de déterminer l'ensemble des paramètres selon les méthodes habituelles [(1), (2)].

TABLEAU.

	$\delta^1 H$ (*).		J (Hz).					$\delta^{31} P$
	H_A.	H_B.	P—H_A.	P—H_B.	H_A—H_B.	H_A—$H_{A'}$.	H_A—$H_{B'}$.	(**).
(I).....	3,14	3,00	10,40	8,47	—8,45	7,68	5,62	—20,57
(II)....	2,68	2,62	8,08	12,19	—8,48	7,52	5,93	—83,14
(III)...	2,61	2,38	20,00	5,46	—8,73	8,07	5,60	—28,85
(IV)...	3,36	3,16	21,64	5,20	—8,66	8,19	5,68	—77,83
(V)....	3,14	3,05	10,91	7,45	—8,42	7,35	5,70	—25,67
(VI)...	2,88		9,75		-	-	-	—26,28
(VII)...	2,68	2,55	13,40	10,77	—9,3	7,41	5,95	—83,14
(VIII)...	2,59	2,47	14,18	7,82	—8,8	-	-	—22,57
(IX)...	2,58	2,55	14,66	9,43	—8,4	-	-	—73,51
(X)....	2,66	2,59	12,74	8,56	—8,2	-	-	—27,42
(XI)...	2,60	2,52	21,03	4,87	—9,4	-	-	—56

(*) 10^{-6}; comptés positivement vers les champs faibles; référence : TMS; solvant : C_6D_6 sauf (I) et (IV), $CDCl_3$; (V) pur; (XI), DMSO].

(**) 10^{-6}; comptés positivement vers les champs forts; référence; PO_4H_3 85 %; solvant : C_6H_6 [sauf (XI), DMSO].

Une ambiguïté subsiste, en général, dans la manière d'associer les points de base des deux sous-spectres afin d'obtenir les constantes de couplage des protons méthyléniques avec le phosphore. La comparaison des spectres obtenus à deux fréquences différentes (60 et 100 MHz) permet de choisir la bonne solution et de connaître le signe relatif des constantes $^3J_{P-H}$. Dans le cas des diazaphospholanes-1.3.2 [(IX) et (XI)], le spectre obtenu à 100 MHz conduit directement à une solution unique car l'un des sous-spectres est dégénéré. Il en est de même des spectres à 60 MHz des composés (VIII) et (X). Les résultats obtenus montrent que les constantes de couplage $J_{P-N-C-H}$ ont ici même signe.

Dans le cas de l'hétérocycle (VII), la partie considérée du spectre se réduit à un doublet. L'utilisation de conditions expérimentales différentes n'a pas permis de supprimer cette dégénérescence. Il semble donc que, à cause de la présence du groupement méthoxyle, le système soit très voisin d'un système A_4X (X étant le phosphore).

L'ensemble des valeurs obtenues, affinées par un calcul itératif au moyen du programme Laocoon (III), est consigné dans le tableau et nous permet de faire quelques remarques.

La constante de couplage entre deux protons géminés est comprise entre — 8,2 et — 8,8 Hz lorsque l'atome d'azote voisin est substitué par un groupement alcoyle. Elle est légèrement supérieure quand l'azote ne porte qu'un atome d'hydrogène. Peut-être est-ce un effet d'une variation du pourcentage du caractère sp^2 de l'azote.

Dans la plupart des diazaphospholanes-1.3.2 étudiés ici, c'est le proton qui résonne vers les champs les plus faibles qui est le plus fortement couplé

avec le phosphore. Ce n'est que dans le cas du composé (II) que le plus fort couplage concerne l'autre proton. Il est curieux de noter que ce résultat est opposé à celui qu'ont obtenu Gagnaire et ses collaborateurs sur des dérivés analogues du P^{III} [3].

Les constantes de couplage J_{cis} seraient toujours supérieures aux constantes J_{trans}. Ceci semblerait indiquer que cette partie de la molécule subit une oscillation autour de l'axe C—C.

Si l'on admet que le facteur prépondérant fixant la valeur des constantes $J_{P-N-C-H}$ est l'angle dièdre P N—C H, les résultats obtenus signifient, suivant les cas, soit une conformation en moyenne proche de la planéité, soit une importante contribution de la forme enveloppe. Dans le cas des diazaphospholanes-1.3.2 tels que (I) dans lesquel il n'y a pas de grande différence entre les deux constantes $^3J_{P-H}$, par analogie avec des résultats similaires concernant des dioxaphospholanes-1.3.2 [[4], [5]] et des oxazaphospholanes—1.3.2 [6] on serait tenté d'imaginer un équilibre entre deux formes demi-chaise présentant un léger relèvement de la pointe phosphorée du cycle pour rendre compte des faibles différences entre les deux constantes $^3J_{P-H}$. Dans le cas des composés (III) et (IV), c'est un équilibre entre deux formes enveloppe qui pourrait le mieux expliquer les différences importantes entre ces constantes, dans la mesure où l'équilibre serait assez fortement déplacé vers un conformère privilégié.

Enfin la présence dans le cycle de groupements $N-CH_3$ ou $N-CH(CH_3)_2$ ne se répercute pas de manière notable sur les paramètres intéressant les protons du cycle. En particulier, la différence de déplacement chimique δ_{AB} reste du même ordre de grandeur que celle qu'on observe dans des dioxaphospholanes-1.3.2 analogues [7] et dans certains oxazaphospholanes-1.3.2 [6]. Compte tenu de la grande influence de la stéréochimie de l'azote sur les déplacements chimiques des protons d'un groupement méthylène adjacent [8], ce fait semble montrer que le groupement méthyle ou isopropyle fixé sur l'azote n'a pas de préférence conformationnelle marquée par rapport aux substituants du phosphore.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) E. W. GARBISCH Jr, *J. Chem. Educ.*, 45, 1968, p. 480.
(2) J. B. ROBERT, *Thèse*, Grenoble, 1968.
(3) J. P. ALBRAND, A. COGNE, D. GAGNAIRE, J. MARTIN et J. B. ROBERT, *Communic. Journées de Chimie organique*, Orsay, 1970.
(4) T. A. STEITZ et W. N. LIPSCOMB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2488.
(5) M. G. NEWTON, J. R. COX et J. A. BERTRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1503.
(6) J. DEVILLERS, J. NAVECH et J. P. ALBRAND, *Org. magnet. Reson.* (sous presse).
(7) M. REVEL et J. NAVECH, Travaux non publiés.
(8) J. B. LAMBERT et R. G. KESKE, *Teirahedron Lett.*, 1969, p. 2023.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse* 04, *Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nitruration du zirconium aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jean Païdassi** et Mme **Raymonde Le Delliou**, présentée par M. Georges Chaudron.

La nitruration parabolique du zirconium Van Arkel dans l'azote très pur sous la pression atmosphérique a été étudiée dans l'intervalle 800-1100°C.

En même temps que s'édifie une pellicule de nitrure de zirconium, l'azote diffuse dans le métal sous-jacent. Les gradients de cette diffusion ont été précisés à l'aide de mesures de microdureté. Quant aux épaisseurs de la pellicule, elles ont été déterminées par micrographie sur coupes.

Finalement, il a été déduit de cet ensemble de données les valeurs du coefficient de diffusion de l'azote en fonction de la température, tant dans le nitrure de zirconium que dans le métal résiduel sous-jacent.

La nitruration du zirconium dans l'azote a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, dont les principaux sont ceux de Gulbransen et Andrew ([1]), Dravnieks ([2]), Mallett et coll. ([3]), ainsi que récemment Rosa et Smeltzer ([4]), Rosa et Hagel ([5]) et L'Héritier ([6]). Cependant, sauf dans le dernier travail cité (qui correspond à l'intervalle 1400-1700°C), la pureté de l'azote mis en œuvre laissait à désirer. Or on devait s'attendre à ce que la présence de traces d'oxygène, gaz beaucoup plus actif que l'azote vis-à-vis du zirconium, accélérât notablement la réaction considérée.

Des essais préliminaires nous ont montré la validité de cette prévision, ce qui nous a incités à consacrer à la nitruration du zirconium une étude détaillée dans l'intervalle 800-1100°C, en mettant en œuvre un zirconium Van Arkel très pur ($Zr > 99{,}98\ \%$) et un azote de qualité U, fourni par l'Air Liquide, ne renfermant que 20.10^{-6} d'impuretés dont 5.10^{-6} d'oxygène. Afin d'abaisser encore sa teneur en oxygène, le gaz a, de plus, été purifié sur du cuivre réduit à 400°C. En outre, nous avons opéré en statique, la nitruration étant effectuée en discontinu dans une installation à faible volume utile où un vide poussé ($< 1.10^{-6}$ Torr) pouvait être réalisé. Quant à la préparation des plaquettes servant d'échantillons, elle a été indiquée dans une Note précédente ([7]).

Sur le diagramme de la figure 1, où chaque point expérimental correspond à un essai différent, nous avons récapitulé les résultats cinétiques obtenus entre 800 et 1100°C. On constate que le processus de nitruration est régi, dans cet intervalle de températures, par une loi parabolique : $\Delta m = k_p\sqrt{t}$, formule dans laquelle Δm (mg.cm^{-2}) est le gain de poids de l'échantillon, t le temps et k_p la constante de nitruration. De plus, dans tout l'intervalle considéré, ce processus peut être caractérisé par une énergie d'activation de 68 ± 2 kcal/mole. Soulignons cependant que cette

dernière n'a pas de sens physique immédiat, étant donné la complexité du processus de nitruration.

Effectivement, en même temps que s'édifie, à la surface de l'échantillon, un revêtement constitué presque exclusivement de nitrure de zirconium ZrN, comme l'analyse par diffraction de rayons X et d'électrons a permis de l'établir (ces méthodes ont permis cependant d'y déceler des traces de zircone, malgré la purification poussée en oxygène du gaz), de l'azote se dissout dans le métal sous-jacent, en augmentant sa dureté.

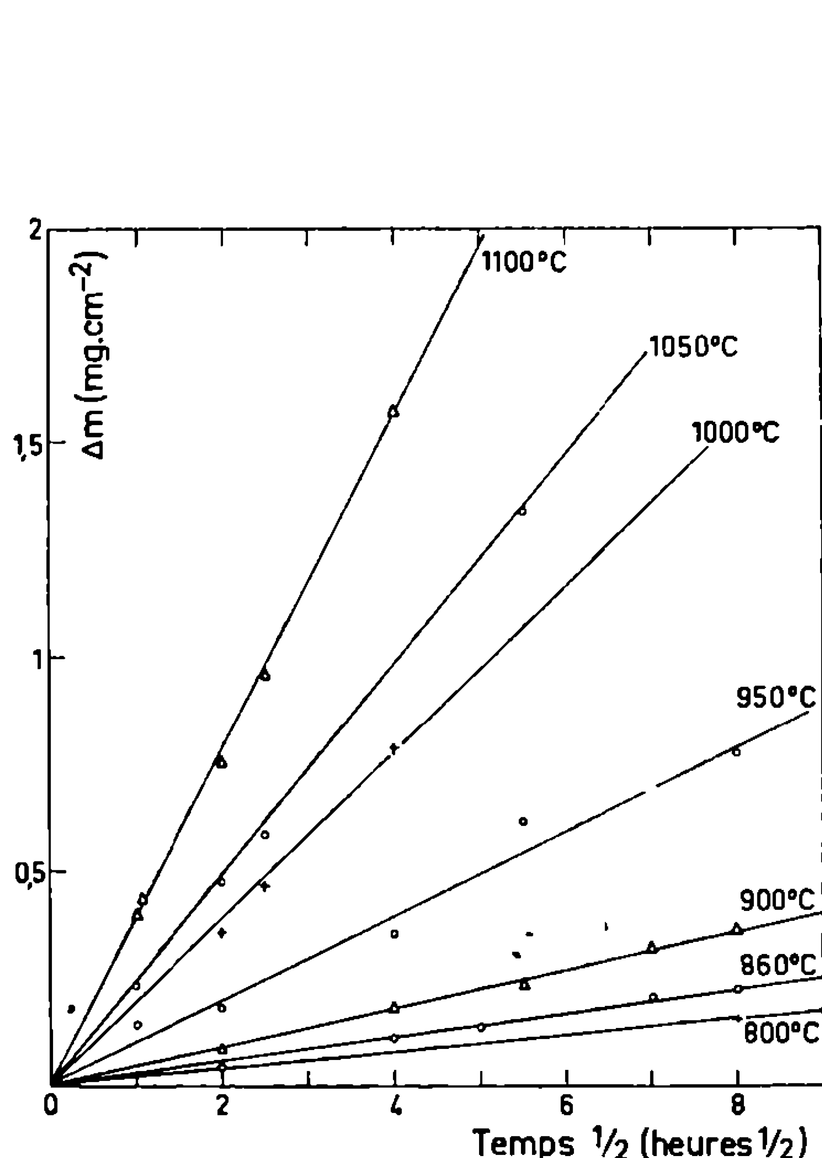


Fig. 1.

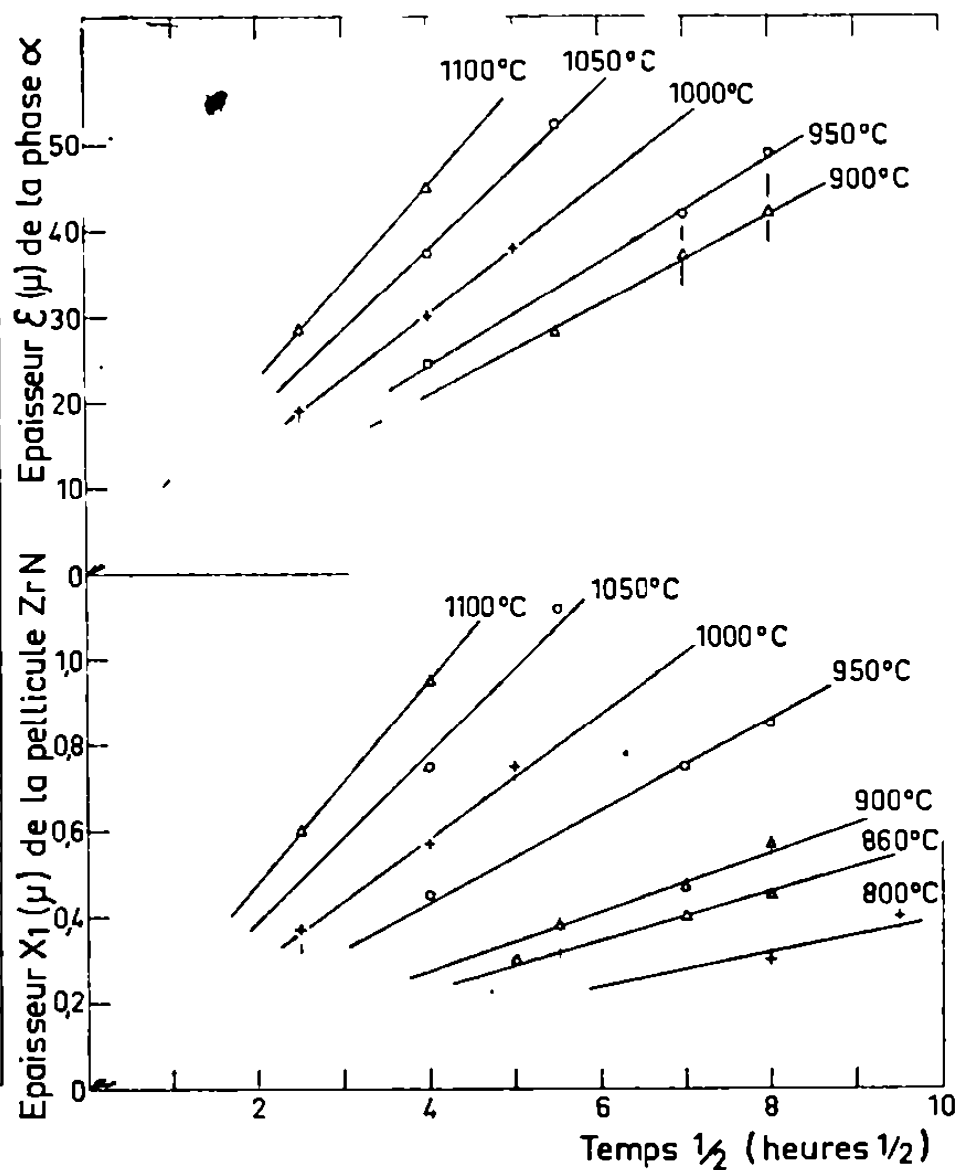


Fig. 2.

La solubilité de l'azote dans le zirconium à l'état solide peut en effet atteindre 20 à 25 at. %, suivant la température. Pour pouvoir préciser le mécanisme de la nitruration, nous avons donc dû étudier à tour de rôle ces deux processus.

Sur la figure 2, nous avons récapitulé les résultats relatifs à la croissance isotherme de l'épaisseur (déterminée sur coupes polies) de la

Explication des Planches.

Fig. 3. — Surface d'une pellicule de nitrure formée par action de l'azote sur un échantillon de zirconium Van Arkel dans les conditions suivantes : 950°C; 4 h. On y notera la présence de bourrelets aux joints de grains du métal et de germes formés dans les premiers instants de la nitruration et qui se sont comportés ensuite comme des marqueurs inertes (G × 800).

Fig. 4. — Surface d'une pellicule formée par action de l'azote sur un échantillon de zirconium dans les conditions suivantes : 950°C; 64 h. Le grain central a été sévèrement corrodé (G × 300).

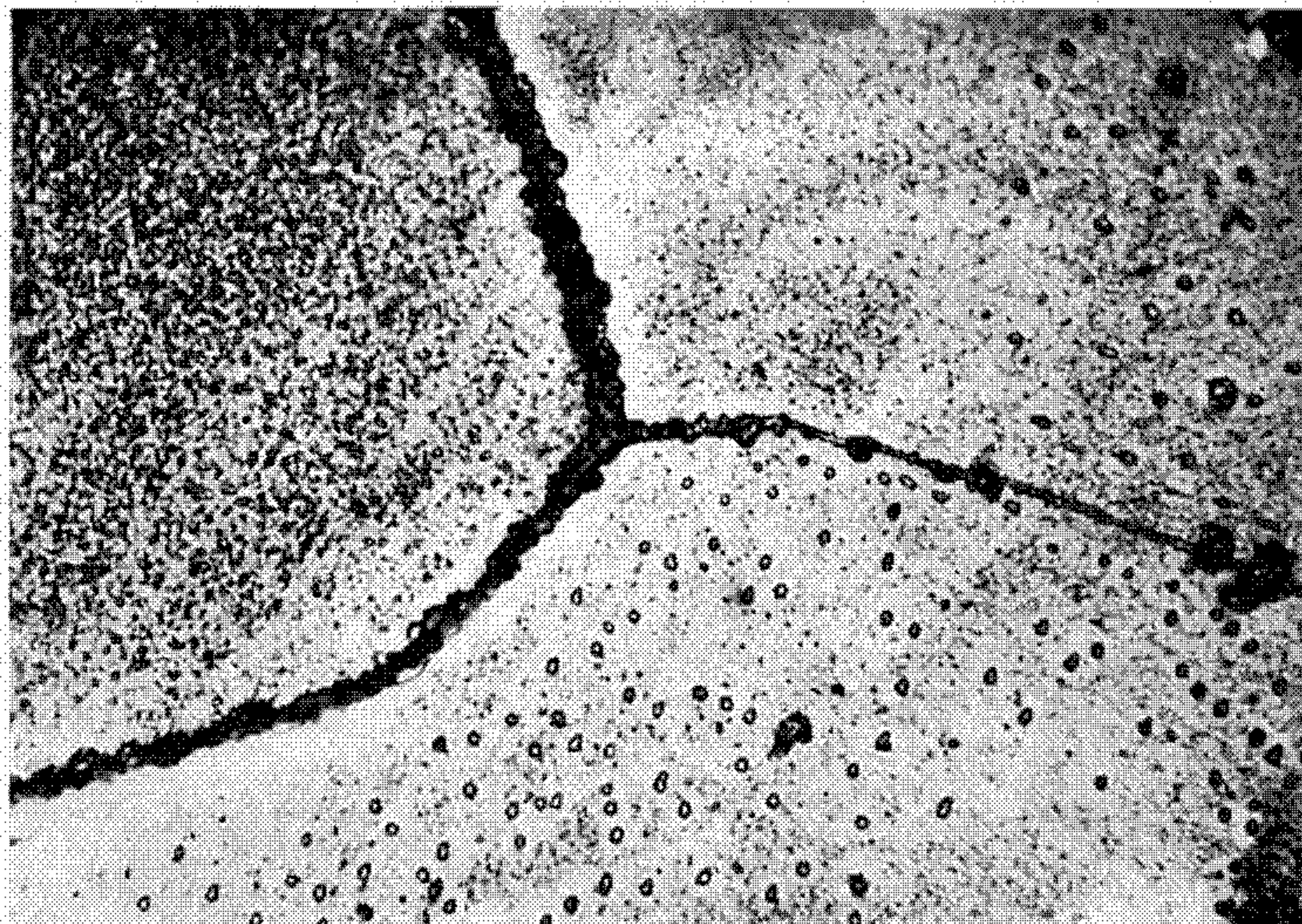


Fig. 3.

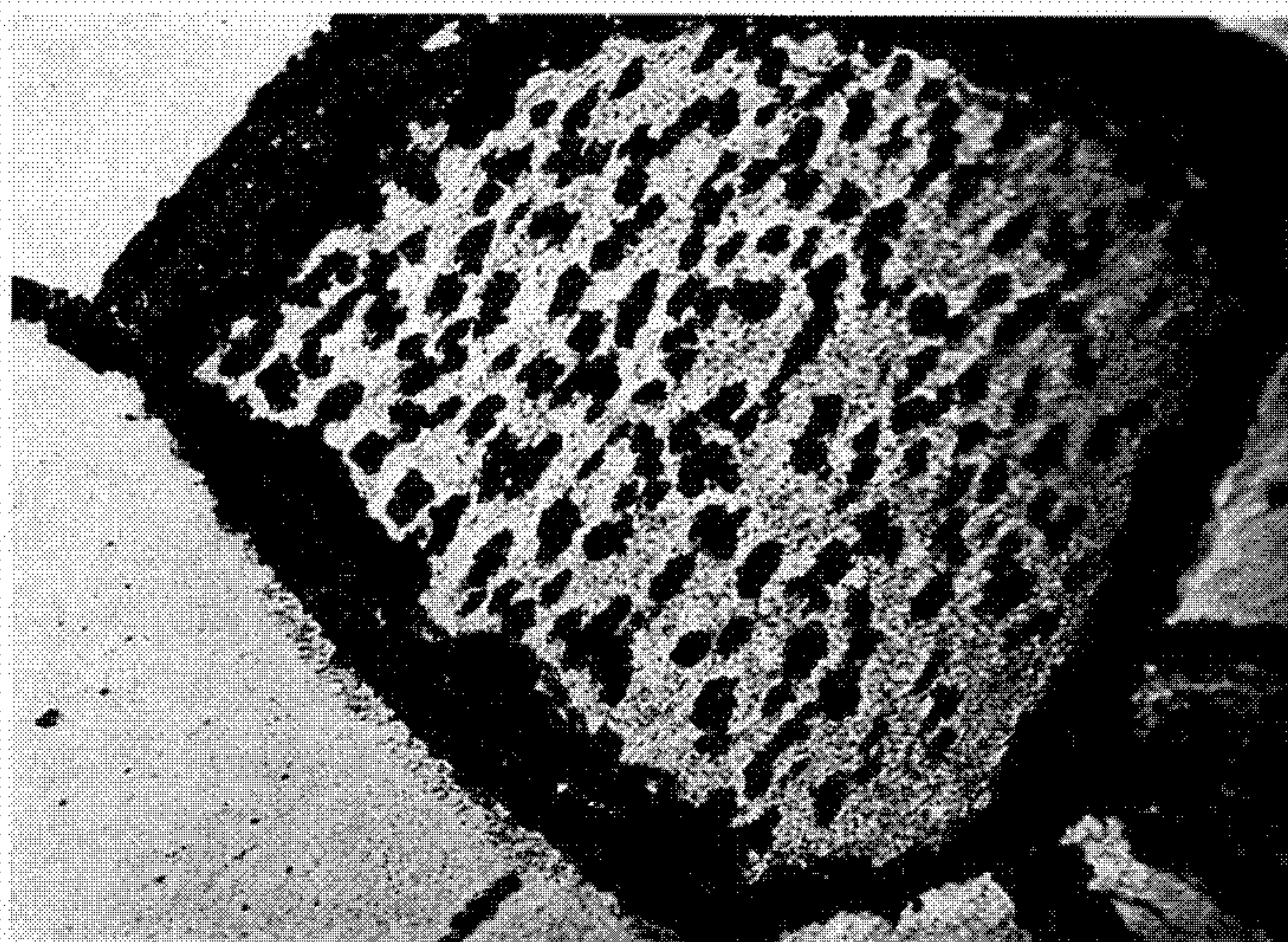


Fig. 4.



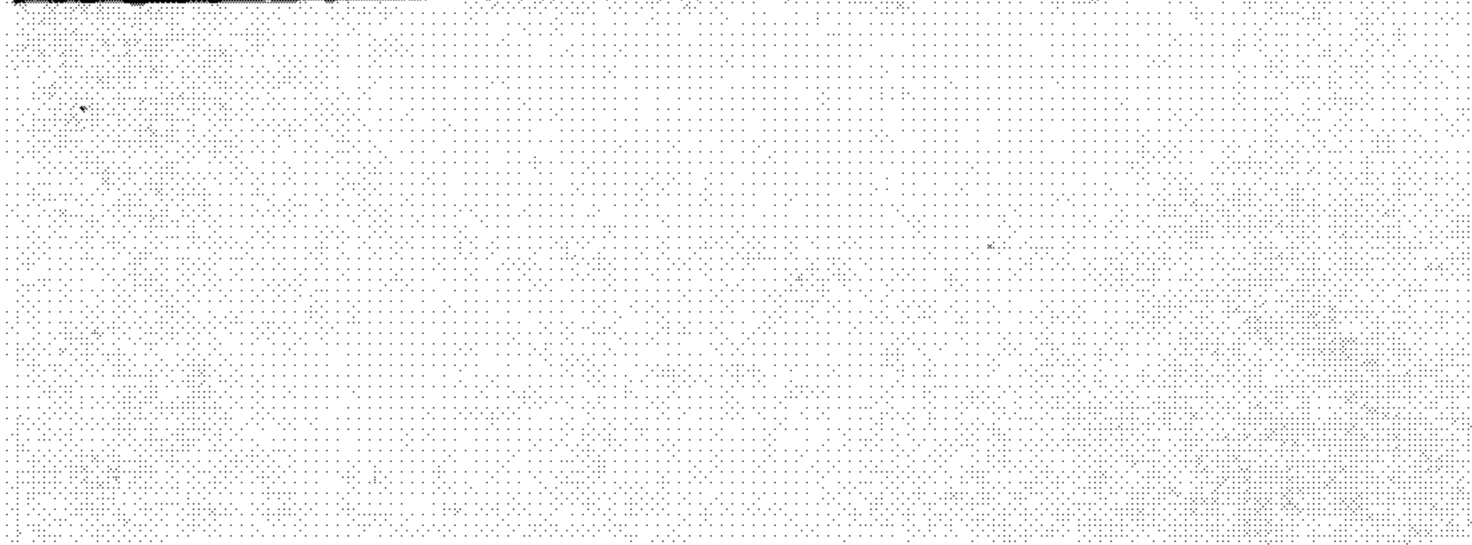


Fig. 5.

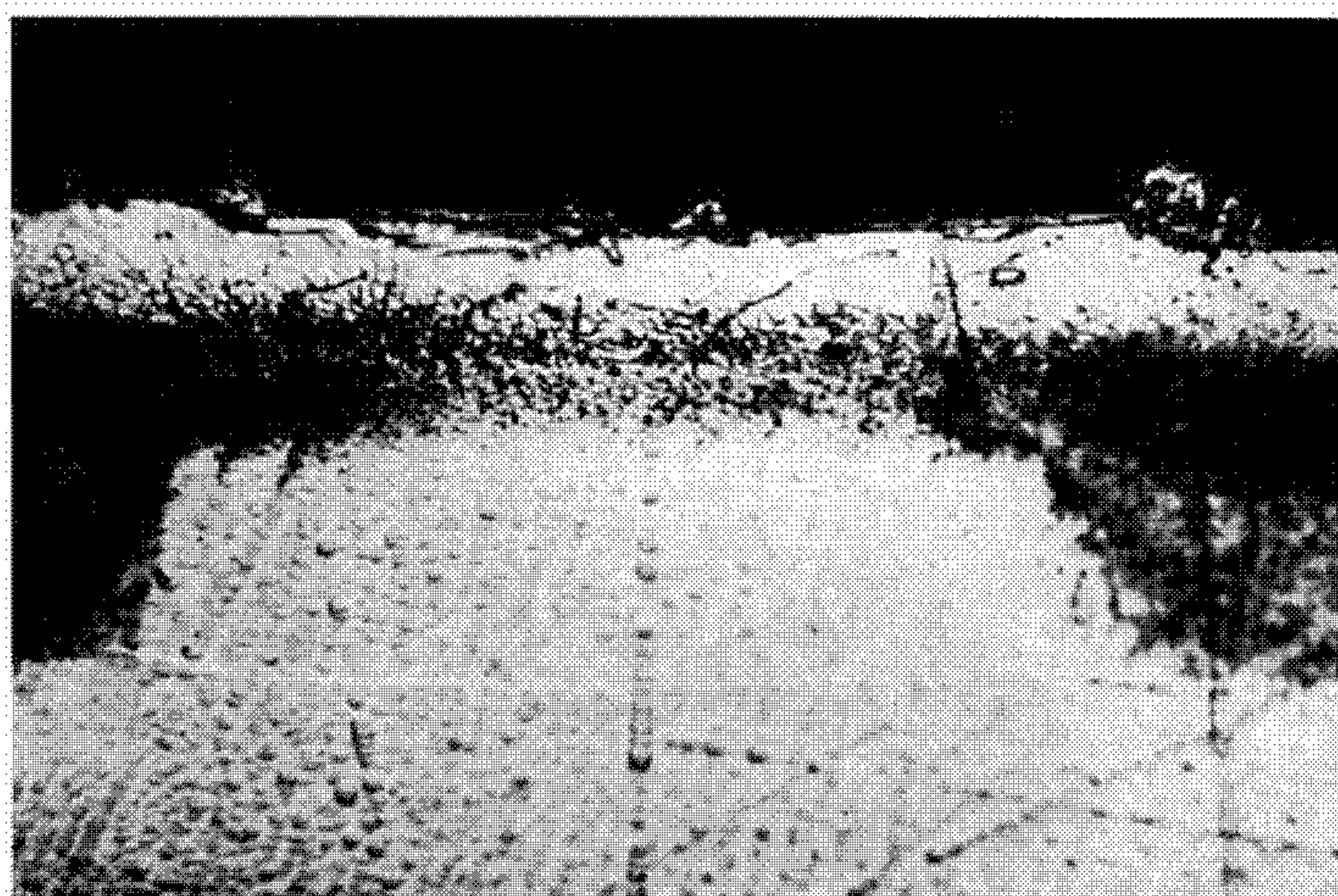


Fig. 6.

Fig. 5. — Coupe d'un échantillon de zirconium nitruré à 800°C pendant 64 h; sans attaque (G × 1200).

Fig. 6. — Coupe d'un échantillon de zirconium nitruré à 950°C pendant 64 h; attaque au bain fluonitrique (G × 700).

pellicule de ZrN et de la couche de solution solide Zrα-N sous-jacente qui se forme sur le Zrβ au-dessus de 862°C, température de transformation Zrα ⇌ Zrβ. On constate que cette croissance obéit à la loi parabolique, tout comme le gain de masse global Δm.

Les pellicules sont jaunes d'or. Cependant, à l'aplomb de certains joints de grains de métal, on observe, pour des durées de réaction suffisantes, un mince bourrelet noir (*fig.* 3), constitué vraisemblablement de zircone d'après les analyses par diffraction de rayons X. Quand la durée d'exposition augmente, le nombre et la hauteur de ces bourrelets croissent à leur

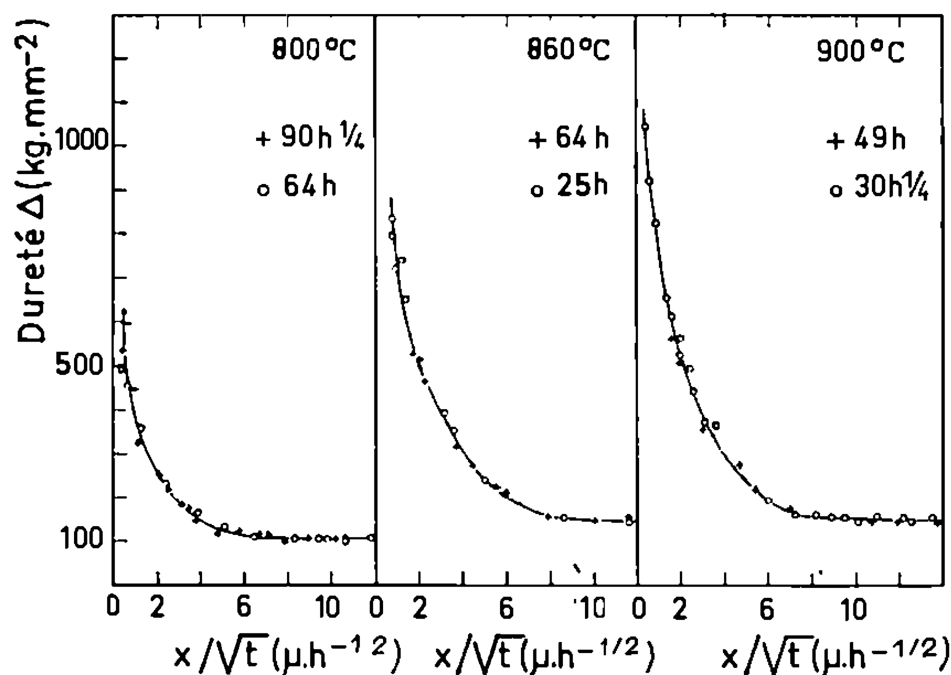


Fig. 7.

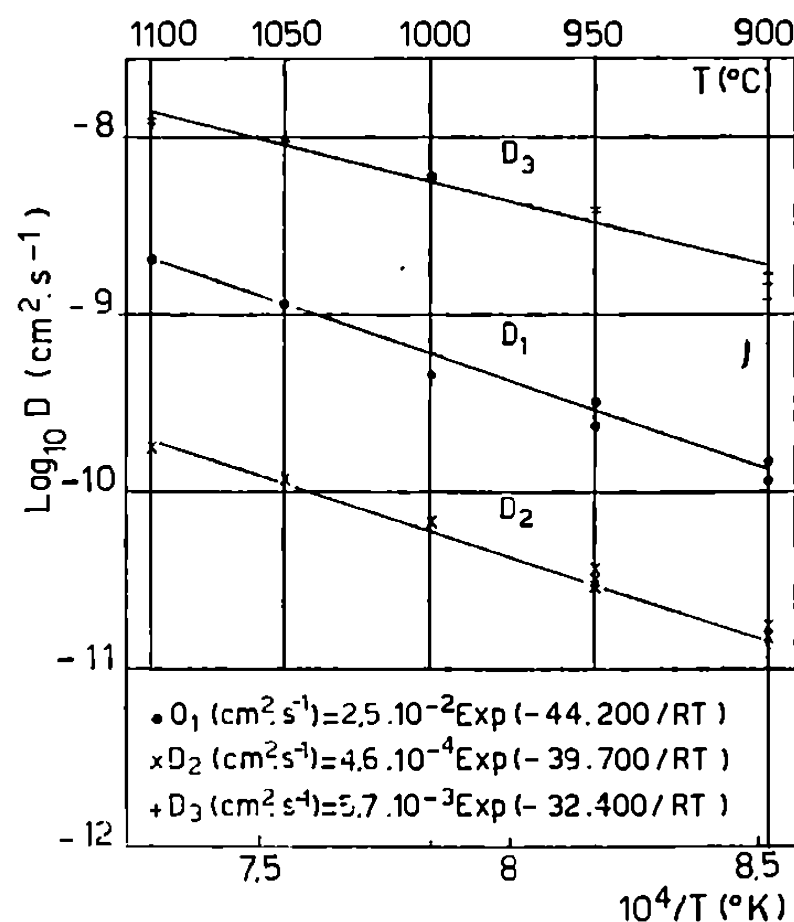


Fig. 8.

tour, tandis que des taches d'oxyde commencent à apparaître à l'intérieur des plages de nitrure (*fig.* 4). Cette évolution de la morphologie des pellicules est d'autant plus marquée que la température est plus élevée. Entre ces défauts, les pellicules de nitrure sont d'épaisseur assez régulière (*fig.* 5 et 6), mais très faible.

Nous avons déjà signalé que la dissolution de l'azote dans le zirconium augmentait sa dureté. Nous avons mis à profit ce fait pour déterminer la pénétration de cet élément dans le zirconium en traçant le profil de microdureté sur des sections perpendiculaires à l'interface métal-nitrure, en fonction de la distance x à celui-ci, pour diverses conditions de température et de durée de nitruration t. A titre d'exemple, les courbes de la

figure 7 matérialisent les profils de microdureté Knoop établis dans deux cas particuliers.

Les processus élémentaires intervenant dans la nitruration du zirconium peuvent maintenant être précisés : au cours de cette réaction, l'azote s'adsorbe à la surface du film de nitrure de zirconium, puis diffuse dans le réseau de ce dernier, très probablement par l'intermédiaire des lacunes présentes dans le sous-réseau d'azote; le fait que l'oxyde reproduise sur la surface externe la topographie initiale du métal qui lui a donné naissance confirme ce mécanisme de diffusion anionique.

Une partie de cet azote se dissout dans le métal sous-jacent et la diffusion correspondante s'effectuerait par l'intermédiaire des sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact du zirconium α, et éventuellement par les interstices du réseau cubique centré du zirconium β.

Deux modèles de diffusion unidirectionnels, établis à l'aide du diagramme d'équilibre Zr-N (8), peuvent traduire cette diffusion de l'azote dans le nitrure superficiel et le métal sous-jacent, le premier à deux phases ($T < 862^\circ C$), le second à trois phases ($T > 862^\circ C$). Des problèmes de diffusion de ce type ont été traités en détail par Debuigne (9). Nous avons adopté sa formulation pour obtenir les expressions donnant les coefficients de diffusion de l'azote dans le nitrure de zirconium et dans les solutions solides Zrα-N et Zrβ-N sous-jacentes, soit respectivement D_1, D_2 et D_3, en fonction des concentrations en azote des phases aux divers interfaces impliqués [concentrations supposées données par le diagramme d'équilibre Zr-N (8)], de la température et des épaisseurs des couches mesurées précédemment. L'application de ces formules nous a permis finalement d'établir, en particulier, le diagramme de la figure 8, où sont exprimées les variations des trois coefficients de diffusion considérés en fonction de la température dans l'intervalle 900-1100°C.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *Metals Trans.*, 185, 1949, p. 515.
(2) A. DRAVNIEKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3568.
(3) W. M. MALLETT, J. BELLE et B. B. CLEVELAND, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 1.
(4) C. J. ROSA et W. W. SMELTZER, *Electrochem. Technol.*, 4, 1966, p. 149.
(5) C. J. ROSA et W. C. HAGEL, *Electrochem. Science*, 115, 1968, p. 467.
(6) PH. L'HÉRITIER, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964.
(7) J. PAÏDASSI et J. NIERLICH, *Comptes rendus*, 267, 1968, p. 1085.
(8) J. DEBUIGNE, *Thèse*, Paris, 1966; *Métaux Corrosion Ind.*, 1967, n° 499, p. 89; n° 501, p. 186; n° 502, p. 235.
(9) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, Mac Graw Hill, New-York, 1958, p. 995.

(Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Section d'Étude de la Corrosion par Métaux liquides et Gaz, B. P. n° 6, *92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre infrarouge du thiocyanate de lithium en solution : association des ions sous forme de paire et d'agrégat.* Note (*) de

M. Martial Chabanel, Mlle Chantal Ménard et M. Georges Guihéneuf, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la fréquence ν(C=N) montre que LiSCN en solution peut exister au moins sous les trois formes : SCN^-, LiSCN et $(LiSCN)_n$. Selon que la constante diélectrique du milieu est élevée ou basse, il y a équilibre entre les deux premières ou entre les deux dernières formes.

Ce travail s'inscrit dans notre programme de recherches sur les agrégats ioniques dans les milieux de basse constante diélectrique. Les résultats antérieurs ([1]) ont été obtenus par la mesure de grandeurs (constante diélectrique, propriétés colligatives) qui ne donnent qu'une valeur moyenne; la moyenne est relative aux différentes espèces chimiques présentes. Récemment, différents auteurs ont mis en évidence de manière directe, des paires d'ions par le spectre Raman de l'ion NO_3^- [([2]), ([3])]. Le but recherché ici est l'étude par spectroscopie infrarouge des associations formées dans différents solvants par les ions Li^+ et SCN^-.

L'expérience montre que les vibrations internes de la molécule de solvant sont perturbées lorsque celle-ci solvate un ion; mais la perturbation est sensiblement la même que l'ion soit libre ou engagé dans une paire d'ions ou un agrégat. Les seules autres vibrations accessibles dans le domaine 400-3 000 cm^{-1} sont alors les vibrations internes des ions lorsqu'elles existent. Ceci nous a conduit à étudier LiSCN au lieu de LiBr. Seule la bande correspondant à la vibration de valence ν(C≡N) possède une intensité suffisante pour permettre une étude en solution.

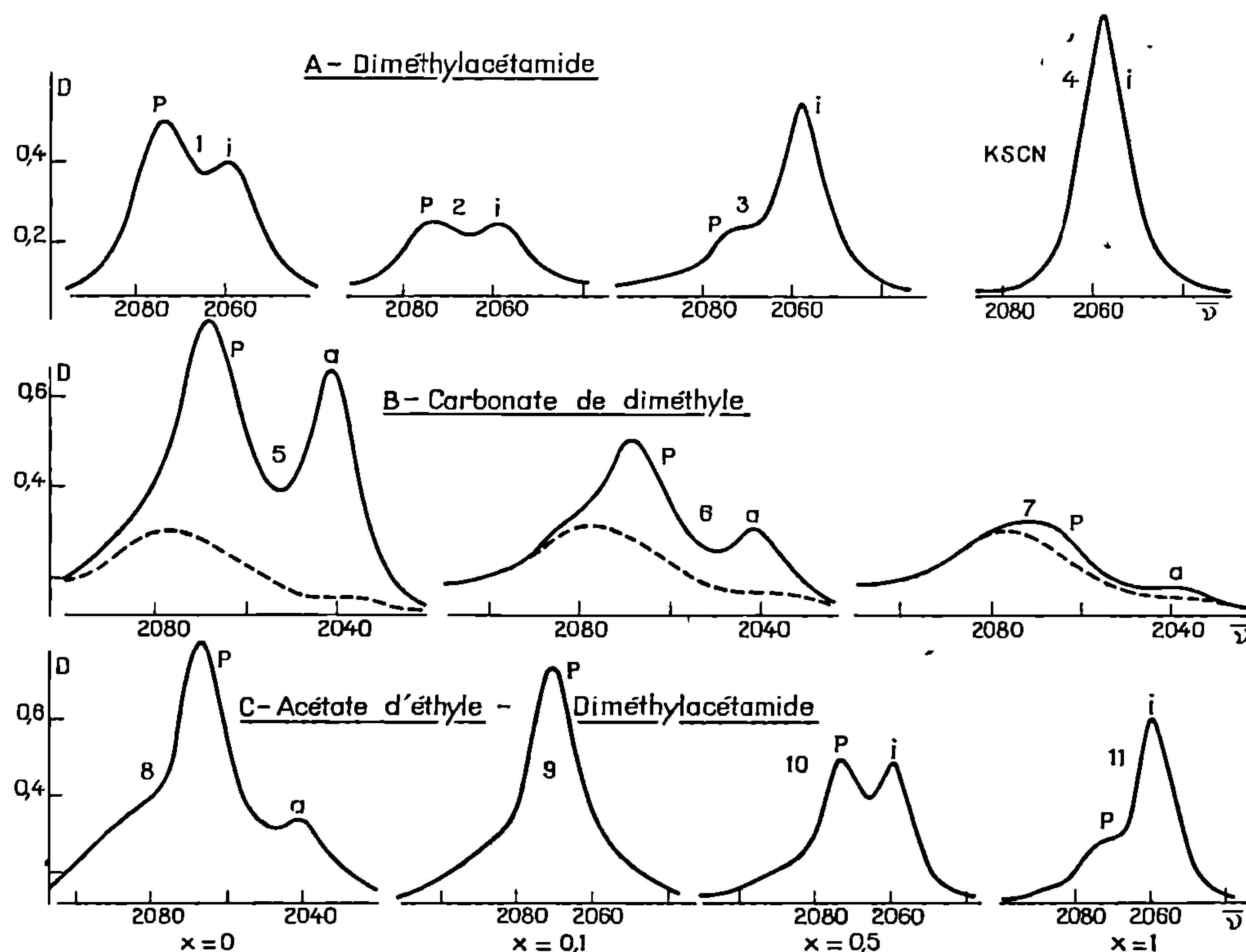
Les solvants choisis, indiqués ci-dessous, sont aprotiques, afin d'éviter la formation de liaison hydrogène avec l'ion SCN^-. La valeur de la basicité est

TABLEAU.

Solvant.	Constante diélectrique (25°C).	Basicité ([4]).	Fréquences ν(C=N) (cm^{-1}).
Carbonate de diméthyle	3,09	15,2	2 068,2 (*p*) 2 040,4 (*a*)
Acétate d'éthyle	6,02	17,1	2 069,4 (*p*) 2 040,9 (*a*)
Phosphate de triméthyle	20,6 (20°C)	23	2 072,5 (*p*) 2 060,3 (*i*)
N, N-diméthylacétamide	37,8	27,5	2 071,5 (*p*) 2 057,5 (*i*)
Diméthylsulfoxide	46,6	29,8	≃ 2 073 (*p*) 2 057,0 (*i*)
Carbonate de propylène	64,4	15	2 075,1 (*p*) ≃ 2 058 (*i*)

celle de l'échelle de Gutmann ([4]) (enthalpie de formation du complexe avec $SbCl_5$). Dans tous les cas étudiés, au moins dans un certain domaine de concentration, on observe un dédoublement de la bande $\nu(C\equiv N)$.

Dans les milieux de constante diélectrique élevée (figure : A-diméthylacétamide) on observe deux bandes (*i*) et (*p*) situées respectivement à 2 057-2 060 cm^{-1} et à 2 071-2 075 cm^{-1}. L'intensité relative de la bande (*p*)



Spectre infrarouge de LiSCN dans différents solvants [région de la bande d'absorption $\nu(C\equiv N)$].

Conditions expérimentales et notations : Spectrophotomètre « Beckman » IR/9 (l'air est en référence). Épaisseur de la cellule : 0,048 mm, sauf (1) et (2) (film liquide). Concentrations : (1) 1,18 M; (2) 0,89 M; (3) 0, 074 M; (4) 0,145 M; (5) 0,185 M; (6) 0,074 M; (7) 0,015 M; (8), (9), (10) et (11) 0,17 M.

D, densité optique; *i*, ion; *p*, paire d'ions; *a*, agrégat; *x* fraction molaire du diméthylacétamide dans le solvant mixte. Les bandes qui ne sont pas notées appartiennent au solvant. En pointillé, le spectre d'absorption du carbonate de dimétyle pur. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1}.

diminue lorsqu'on dilue la solution. Si LiSCN est remplacé par KSCN seule la bande (*i*) apparaît; or il est bien connu ([5]) que les sels de potassium forment beaucoup moins de paires d'ions que les sels de lithium. Ces deux raisons permettent d'attribuer la bande (*i*) à l'ion SCN^- libre et la bande (*p*) à la paire d'ions.

Dans les milieux de constante diélectrique faible (figure : B-carbonate de diméthyle) on observe encore la bande (*p*) de la paire d'ions à

2 068-2 069 cm^{-1}. Il apparaît de plus, une bande (*a*) à 2 040-2 041 cm^{-1}. L'intensité relative de cette bande décroît lorsque la solution est diluée. La bande (*a*) ne peut donc être attribuée qu'à un agrégat ionique $(LiSCN)_n$; l'étude de cet agrégat par les méthodes colligatives est en cours.

L'étude en solvant mixte (figure : C-acétate d'éthyle-diméthylacétamide) confirme cette interprétation. Dans les solvants contenant très peu de diméthylacétamide l'agrégat disparaît et il ne reste que la paire d'ions; celle-ci s'ionise à son tour lorsque la teneur en diméthylacétamide devient importante.

L'intensité relative des bandes dans différents solvants et pour une même concentration en LiSCN permet de les classer par ordre de pouvoir ionisant croissant : carbonate de diméthyle $<$ acétate d'éthyle $\ll$ carbonate de propylène $<$ phosphate de triméthyle $<$ diméthylacétamide $<$ diméthylsulfoxyde.

Pour le carbonate de diméthyle et l'acétate d'éthyle on a supposé que la tendance à former des agrégats variait en sens inverse du pouvoir ionisant. Celui-ci dépend à la fois de la constante diélectrique et de la basicité du solvant. Cette classification établie pour LiSCN n'est pas forcément valable pour n'importe quel sel.

Ces résultats montrent que les paires d'ions et les agrégats supérieurs sont des entités bien définies. La bande $\nu(C{\equiv}N)$ subit un déplacement important lorsqu'on passe de l'ion aux associations. Ceci indique que dans ces associations ([3]) les ions sont en contact.

C'est une confirmation de la parenté qui existe entre les agrégats ioniques en solution et en phase gazeuse : nous avions précédemment utilisé cette analogie pour proposer des modèles d'agrégats ioniques formés par LiBr en solution dans l'éther ([1]).

S'il y a des paires d'ions séparés par des molécules de solvant, leur bande d'absorption doit pratiquement se confondre avec celle de l'anion libre. Cette bande est totalement absente lorsque celle de l'agrégat est présente, ainsi que dans les solutions concentrées de carbonate de propylène. On en conclut que dans ces milieux, de basicité moyenne, les paires d'ions formées sont toute des paires d'ions en contact. Dans le cas des autres solvants, très basiques, on ne peut pas tirer de conclusion formelle de cette étude qualitative.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) M. Chabanel, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 678 et 63, 1966, p. 1143.
(2) D. E. Irish, A. R. Davis et R. A. Plane, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 2262.
(3) B. G. Oliver et G. J. Janz, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 3819.
(4) V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer Verlag, 1968.
(5) L. M. Mukherjee et D. P. Boden, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3965.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pression osmotique et conformation macromoléculaire.* Note (*) de M. **René Charmasson**, transmise par M. René Lucas.

La démonstration thermodynamique de la loi de variation de la pression osmotique avec la concentration par Van't Hoff, a été faite pour les solutions diluées. Mais il est remarquable que la validité de la loi de Van't Hoff déborde largement dans les domaines des solutions moyennement ou même fortement concentrées lorsque le soluté est de faible masse moléculaire. Les écarts à cette loi augmentent au fur et à mesure que la masse moléculaire devient plus élevée. Des exemples sont donnés dans le tableau suivant :

Masse moléculaire.	Concentration (g/l).	Pression osmotique (bar).	Écart à la loi de Van't Hoff (%).
78 (1)	200	69	10
342 (2) Saccharose	33,5	2,47	2
	283	24,82	33
28 000 (3) Dextrane	44,6	0,067	70

Ces écarts apparaissent donc liés au caractère particulier des molécules en chaîne, de très grande complexité.

Par ailleurs, l'action d'une haute pression sur les solutions aqueuses de dextrane a montré que la pression osmotique de ces solutions était augmentée avec la pression bien que la masse moléculaire restât inchangée (3). Cette constatation fournit la preuve que la variation de la pression osmotique avec la pression doit être imputée à des variations dans les interactions ou encore dans les conformations macromoléculaires.

La pression osmotique apparaît donc comme une grandeur physicochimique particulièrement sensible à la conformation macromoléculaire. Ce fait doit être rapproché des variations brusques que la pression osmotique subit lors d'un choc de pression. Les « accidents » de pression que nous avons rencontrés avec les solutions aqueuses de polymère sont des états stationnaires de non-équilibre pour la pression osmotique. L'explication suivante peut en être donnée : la pression intervient sur les liaisons hydrophiles et les liaisons hydrophobes dans la solution; d'après le principe de Le Chatelier et dans le cas où le solvant est l'eau, une élévation de la pression favorise les liaisons hydrophiles qui ont lieu avec une destructuration du solvant. Comme en solution aqueuse, par suite des contraintes exercées par le solvant, les macromolécules sont éloignées de leur forme préférentielle dans leur état non perturbé, il en résulte qu'un choc de pression doit modifier l'ensemble des configurations de la macromolécule.

L'agitation thermique intervient ensuite pour entraîner, dans une succession d'états stationnaires, l'évolution du système statistique vers la conformation stable.

D'autres états stationnaires ont été observés imputables à des changements dans l'état de solvatation du polymère dissous. Nous décrivons en détail l'expérience suivante faite avec un osmomètre à réponse rapide, sur une solutiond ans l'éthanol d'une polyvinylpyrrolidone (PVP). La PVP a d'abord été déshydratée à l'étuve à 100°C et sa solution placée dans la chambre close de l'osmomètre. La chambre ouverte de l'osmomètre était remplie par le solvant; cette chambre était en communication avec une atmosphère saturée d'humidité.

La solution, à la concentration de 230 g/l a présenté un premier palier osmotique voisin de 300 millibars qui a évolué en 2 h vers un nouveau palier situé à 2 200 mb. Ce palier a évolué très lentement durant 6 h, puis plus rapidement s'est fixé à 3 600 mb. Cette valeur remarquablement stable a été observée durant 15 h. Au bout de ce temps l'addition d'une goutte d'eau dans l'éthanol a fait croître la pression osmotique jusque vers 6 bars, valeur qui ne s'est pas maintenue.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) R. Lucas, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 913-922.
(2) D. A. Totoescu, *Stud. Cere. Chim. Román*, 15-7 1967, p. 561.
(3) R. Charmasson, *Thèse*, Marseille, 12 mars 1970.

(*Faculté des Sciences de Marseille,
Centre Saint-Charles,
Laboratoire de Physique des Liquides,
place Victor-Hugo,
13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la diffusivité moléculaire de l'ozone dans l'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean-Léon Houzelot** et **Jacques Villermaux**, présentée par M. Maurice Letort.

La diffusivité moléculaire $O_3 - O_2$ est déduite d'expériences de diffusion axiale dans un courant d'oxygène sous pression réduite dans lequel est créée une « perturbation en échelon » de la concentration en ozone. On trouve sous 760 Torr et à 25°C, $D_{O_3\ O_2} = 0,15 \pm 0,01$ cm²/s, ce qui correspond à $\sigma_{O_3} = 3,81$ Å, en bon accord avec les résultats d'un calcul semi-empirique.

Depuis les expériences historiques de Soret (1868), les propriétés de transport de l'ozone gazeux dans l'oxygène moléculaire n'ont fait l'objet que de rares travaux ([1]). C'est ainsi, qu'à notre connaissance, la diffusivité binaire O_3/O_2 n'a jamais été directement mesurée, malgré l'intérêt que revêt la connaissance de ce coefficient dans les problèmes de physique atmosphérique.

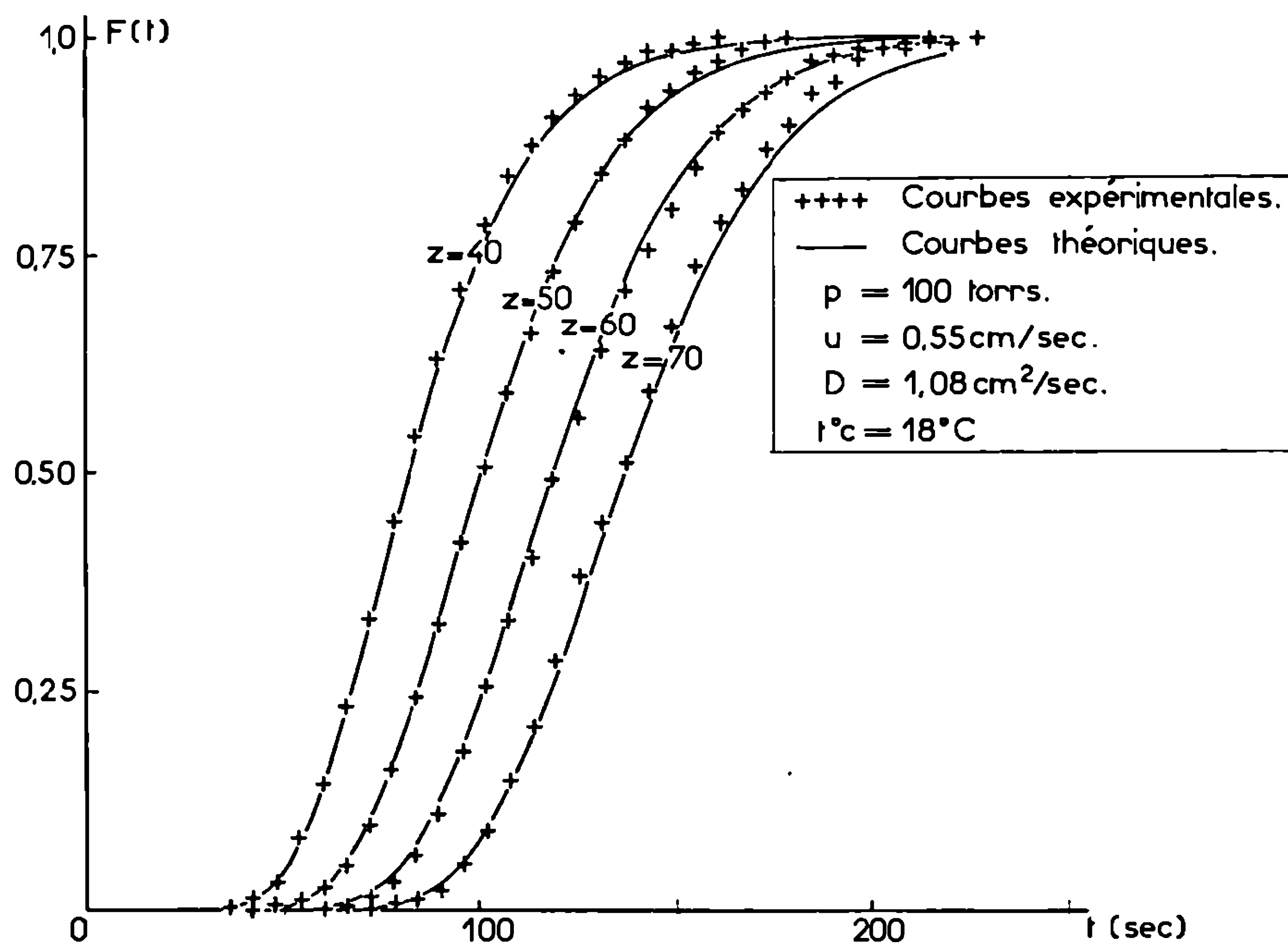
La décomposition catalytique de l'ozone sur des catalyseurs solides étant utilisée comme réaction-test dans l'étude de certains réacteurs gaz/solide, nous avons entrepris de mesurer la diffusivité O_3/O_2, paramètre qu'il est nécessaire de connaître pour interpréter les expériences où la diffusion intervient en concurrence avec la réaction chimique.

Le principe de la mesure est le suivant : un courant d'oxygène moléculaire parcourt à pression et débit donnés un tube en verre de silice de diamètre $2r = 22$ mm. La partie antérieure du tube est agencée en ozoniseur de Siemens, de sorte que l'application brutale d'une haute tension alternative aux électrodes fait apparaître dans le courant gazeux un front d'ozone de très faible concentration (perturbation en échelon). Le passage de ce front à différentes abscisses axiales z en aval de l'ozoniseur est détecté par spectrophotométrie d'absorption à 2 537 Å au moyen d'un photomultiplicateur. La déformation du front sous l'influence de la convection et de la diffusion donne accès à la diffusivité. On suppose pour cela que la distribution des temps de séjour du fluide en écoulement laminaire dans le réacteur tubulaire peut être représentée par le modèle d'écoulement piston à diffusion axiale :

$$E(t) = \frac{u}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{(z-ut)^2}{4Dt}\right], \qquad (1)$$

u est la vitesse moyenne et D la diffusivité effective reliée à la diffusivité moléculaire D_m en présence d'un profil de vitesse parabolique par la relation de Aris ([2]) :

$$D = D_m + \frac{u^2 r^2}{48 D_m}. \qquad (2)$$



La réponse à une perturbation en échelon s'exerçant en $z = 0$ au temps $t = 0$ est à l'abscisse z et au temps t :

(3)
$$F(t) = \int_0^t E(t')\,dt'.$$

L'expérience donne des courbes $F(t)$ à différentes abscisses z. Le problème est de calculer u et D_m, compte tenu d'une certaine imprécision sur l'origine de z. Plusieurs méthodes ont été utilisées :

1° La mesure de la pente $E(\bar{t})$ de la tangente à la courbe F au point $t = \bar{t}$ (temps de séjour moyen) permet d'évaluer le critère de Péclet, $P = uz/D$:

(4)
$$\bar{t}E(\bar{t}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{P+2}{\pi}}\exp\left[-\frac{1}{P+2}\right].$$

Le tracé des droites représentant $\bar{t}$ en fonction de z et P en fonction de z donne accès à D et u par les relations

(5)
$$\bar{t} = \frac{z}{u} + \frac{2D}{u^2},$$

(6)
$$P = \frac{uz}{D}.$$

2° Les trois paramètres D, u et z_0 (origine des z) ont été ajustés par régression non linéaire de manière à minimiser la somme des carrés des écarts entre les courbes $F(t)$ expérimentales et les courbes théoriques.

Il faut remarquer ici que E(t) peut avoir des expressions légèrement différentes suivant les conditions aux limites adoptées. Dans les conditions de l'expérience, celles-ci sont équivalentes. Le second terme de la relation de Aris ne représente de même qu'une correction inférieure à 1 %. La figure montre que l'accord obtenu est satisfaisant.

De deux séries d'expériences à 100 et 144 Torr, nous déduisons finalement par l'une ou l'autre méthode :

$$D_{O_2-O_3} = 0,15 \pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$$

sous 760 Torr à 25°C, ce qui correspond à un diamètre de collision $\sigma_{O_3-O_2} = 3,62$ Å. Adoptant $\sigma_{O_2} = 3,43$ Å ([3]), on en déduit $\sigma_{O_3} = 3,81$ Å.

Il est remarquable que cette valeur, ainsi que celle de la diffusivité, peuvent être retrouvées quasi exactement par la méthode semi-empirique de Brokaw ([4]), fondée sur la connaissance du moment dipolaire, de la température d'ébullition normale et du volume molaire à l'ébullition.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

([1]) A. G. STRENG, *J. Chem. Engng. Data*, 6, 1961, p. 432.
([2]) R. ARIS, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 235, 1956, p. 67.
([3]) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, p. 1110-1112.
([4]) S. R. BROKAW, *Proc. Des. Dev.*, 8, 1969, p. 245.

(Département de Génie chimique,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction des rayons X des déplacements des ions cuivriques dans une zéolithe de type Y après chimisorption d'ammoniac ou de pyridine.* Note (*) de MM. **Pierre Gallezot, Younès Ben Taarit** et **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les structures de la zéolithe $Cu_{16}Na_{24}Y$ à l'état déshydraté et après adsorption d'ammoniac ou de pyridine ont été déterminées. Dans la zéolithe déshydratée, 75 % des ions Cu^{2+} occupent les sites I' coordinés par trois atomes d'oxygène du réseau et par un groupement OH formant un tétraèdre déformé. A la suite de l'adsorption d'ammoniac une partie des ions Cu^{2+} des sites I s'est déplacée vers les sites I'; les ions Cu(I') ont alors une coordination octaédrique. Enfin, après adsorption de pyridine la population des sites I et I' est très faible et on observe une importante migration des ions Cu^{2+} vers les grandes cavités.

Pour interpréter les propriétés des zéolithes en chimisorption et catalyse on fait souvent appel à la distribution, déterminée par diffraction des rayons X, des cations dans les différents sites cristallographiques de la zéolithe initiale. On admet donc que le facteur d'occupation des sites cationiques ne change pas au cours de la réaction ou de la chimisorption. Une telle conception « statique » de la structure des zéolithes n'a pas beaucoup aidé à comprendre le mécanisme de l'action des cations dans ces solides et nous avons alors envisagé la possibilité d'un déplacement des cations sous l'influence des réactifs. Pour élucider ce point nous avons étudié par diffraction des rayons X d'abord la structure cristalline d'une zéolithe $Cu_{16}Na_{24}Y$ déshydratée, puis la structure de la même zéolithe après chimisorption d'ammoniac ou de pyridine.

L'échantillon de départ est une zéolithe NaY fabriquée par « Linde », dont 57 % des ions Na^+ ont été échangés au contact d'une solution de $CuSO_4$ par des ions Cu^{2+}. L'échantillon est déshydraté par un chauffage à 500°C d'abord sous atmosphère d'oxygène afin d'éliminer les molécules organiques adsorbées pendant le séchage, puis sous pression réduite de 10^{-5} Torr pendant 12 h. L'échantillon I ainsi préparé contient 8,14 % de cuivre; sa composition est représentée par la formule $Cu_{16}Na_{24}Al_{56}Si_{136}O_{384}$. L'échantillon II est obtenu en introduisant de l'ammoniac sur l'échantillon I puis en désorbant l'excès d'ammoniac sous vide à température ambiante afin d'éliminer les molécules physisorbées. L'échantillon III est préparé en adsorbant de la pyridine sur l'échantillon I puis en évacuant la pyridine en excès par chauffage à 150°C sous vide.

Les méthodes mises en œuvre pour résoudre les structures des trois échantillons à partir de leur diagramme Debye-Scherrer sont exposées dans un précédent Mémoire ([1]). Au terme de l'affinement des paramètres cristallographiques par les moindres carrés, les résidus $R = \sum |F_o - KF_c| / \sum |F_o|$ sont respectivement égaux à 0,072, 0,09 et 0,128 pour les échantillons I,

II et III. La population et les positions des atomes n'appartenant pas au réseau silico-aluminate figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Sites I.	Sites I'.	Sites I''.	Sites II'.	Sites II.	Sites II*.	Sites V'.
Échantillon I...	3,4 Cu (0,0)	10,4 Cu (0,044)	4,6 OH (0,104)	–	21 Na (0,2302)	–	–
» II...	2,0 Cu (0,0)	13,1 Cu (0,051)	–	9,3 NH_3 (0,162)	17,4 Na (0,2304)	–	–
» III...	1,65 Cu (0,0)	2,47 Cu (0,050)	–	–	32,5 Na (0,234)	6,1 N (Pyr.) (0,285)	0,63 Cu (0,375)

Les sites I'' sont sur l'axe ternaire dans les cavités sodalites.
Les sites II* sont sur l'axe ternaire dans les grandes cavités.
Les sites V' sont au centre des grandes cavités.
Les chiffres entre parenthèses correspondent aux coordonnées $x = y = z$ des atomes.

Dans l'échantillon I, 2,2 Cu^{2+} et 3 Na^+ n'ont pas été localisés. Les ions Cu^{2+} occupant les sites I sont entourés par six atomes O 3, les distances Cu (I)-O 3 sont égales à 2,535 Å. Les sites I' sont occupés par 75 % des ions Cu^{2+} coordinés par un tétraèdre déformé constitué par trois atomes O 3 et par un groupement hydroxyle; les distances Cu(I')-O 3 et Cu(I')-OH sont respectivement égales à 1,991 et 2,55 Å. Les liaisons Cu(I')-O 3 possèdent probablement un caractère covalent important. Les ions Na(II) sont liés à trois atomes O 2, les distances Na (II)-O 2 sont égales à 2,368 Å.

Dans l'échantillon II où 1 Cu^{2+} et 6,5 Na^+ n'ont pas été localisés une partie des ions Cu^{2+} s'est déplacée des sites I aux sites I'. Les ions Cu(I') sont coordinés par trois atomes O 3 et trois molécules NH_3 constituant un octaèdre déformé, les distances Cu(I')-O 3 et Cu(I')-NH_3 étant égales à 2,095 et 3,02 Å. L'interaction des molécules NH_3 avec les ions Cu^{2+} éloigne donc ces derniers des atomes O 3.

Dans l'échantillon III la population des sites I et I' est très faible : les ions Cu^{2+} ont été déplacés vers les grandes cavités. Le tableau I indique que 32,5 Na^+ occupent les sites II : en réalité le nombre important d'ions Na^+ excédentaires correspond probablement à des ions Cu^{2+} qui seraient coordinés par un tétraèdre très peu déformé constitué par trois atomes O 2 et par un atome d'azote (site II*) appartenant à une molécule de pyridine. Les distances Cu(II)-O 2 et Cu(II)-N(II*) sont égales à 2,286 et 2,19 Å. Les sites II* contiennent 6 atomes N : les sites II seraient donc occupés par six ions Cu^{2+} et une vingtaine d'ions Na^+. Un pic de densité électronique est observé au centre des grandes cavités; il peut être attribué à des ions Cu^{2+} formant des complexes $(Cu(pyr.)_n)^{2+}$ avec des molécules de pyridine qui ne peuvent malheureusement pas être localisées.

Les distances (Si, Al)-O 3 (tableau II) sont très grandes dans les trois échantillons. La présence des liaisons Cu(I')-O 3 partiellement covalentes rend compte de cet allongement pour les échantillons I et II. Dans l'échan-

tillon III, les atomes O 3 sont probablement liés à des protons qui neutralisent les charges négatives du réseau afin de compenser l'absence des ions Cu^{2+} complexés par la pyridine dans les grandes cavités.

TABLEAU II.

	(Si, Al)-O 1.	(Si, Al)-O 2.	(Si, Al)-O 3.	(Si, Al)-O 4.	Moyenne.
Échantillon I.......	1,636	1,597	1,708	1,621	1,640
» II.......	1,618	1,606	1,693	1,593	1,627
» III.......	1,646	1,631	1,720	1,583	1,645

En conclusion, cette étude montre que la position des cations à l'intérieur des zéolithes ne peut être envisagée sous un aspect statique. En effet, l'adsorption d'ammoniac dont les molécules peuvent pénétrer dans les cavités sodalites entraîne déjà un certain déplacement des ions Cu^{2+} qui occupent initialement ces cavités. Mais l'adsorption des molécules de pyridine qui ne peuvent franchir les ouvertures conduisant aux cavités sodalites et qui possèdent un champ cristallin très fort, entraîne une migration très importante des ions Cu^{2+} vers les grandes cavités.

La présentation et la discussion complète de ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

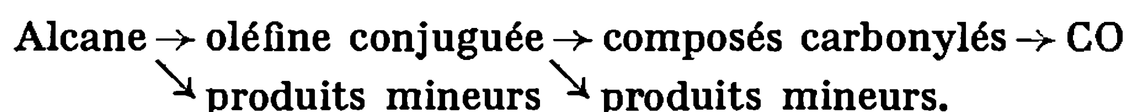
(1) P. GALLEZOT et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la théorie oléfinique : cas de l'oxydation lente de basse température de l'isobutane.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sawerysyn**, **Michel Van de Steene** et **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'application de la théorie oléfinique à l'oxydation lente de basse température de l'isobutane ne permet pas d'expliquer l'apparition de la réaction en chaînes à ramification indirecte de cet hydrocarbure. Le rôle de l'hydroperoxyde de tertiobutyle est envisagé.

La théorie oléfinique [1] propose un mécanisme pour l'oxydation de basse température des hydrocarbures, qui se traduit schématiquement par la filiation suivante :



Cette filiation, globalement équivalente à une étape de propagation [([2a]), ([2b])], fournirait, dans le cas de l'isobutane, l'acétone et le formaldéhyde comme composés carbonylés. Si ces composés carbonylés réagissent avec l'oxygène dans le domaine de basse température, le mécanisme proposé pourrait alors représenter la chaîne « primaire » responsable de la formation du ou des composés intermédiaires à l'origine de la ramification. Cette hypothèse a été envisagée par Knox [([2a]), p. 279], mais n'a subi aucune confrontation expérimentale. Aussi, nous paraît-il intéressant de déterminer en fonction du temps, l'évolution globale de l'isobutène, du formaldéhyde et de l'acétone d'une part, et d'autre part, celle de l'hydroperoxyde de tertiobutyle, qui pourrait également engendrer une réaction de ramification [([2a]), ([3]), ([4])].

L'analyse de ces composés est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, exceptée celle du formaldéhyde que nous avons effectuée en polarographie. La réaction lente, conduite avec une méthode statique dans un réacteur « pyrex » recouvert d'acide borique, est suivie à l'aide de son effet thermique ΔT. Toutes les expériences décrites mettent en jeu $4{,}7.10^{-4}$ mole de mélange équimoléculaire i-C_4H_{10}-O_2.

Considérons successivement l'évolution de ces divers produits entre 286 et 343°C. Cette gamme de température s'étend sur le domaine de réaction lente de basse température (286 à 329°C) et partiellement sur celui du coefficient négatif de température (343°C).

L'isobutène, formé dès les toutes premières étapes de la réaction, est bien le produit majoritaire de la chaîne primaire. Il se comporte en composé intermédiaire dans le domaine de réaction lente de basse température, et en produit que l'on peut considérer comme final dans la zone du coefficient négatif, en raison de la très faible consommation mise en évidence en fin de réaction.

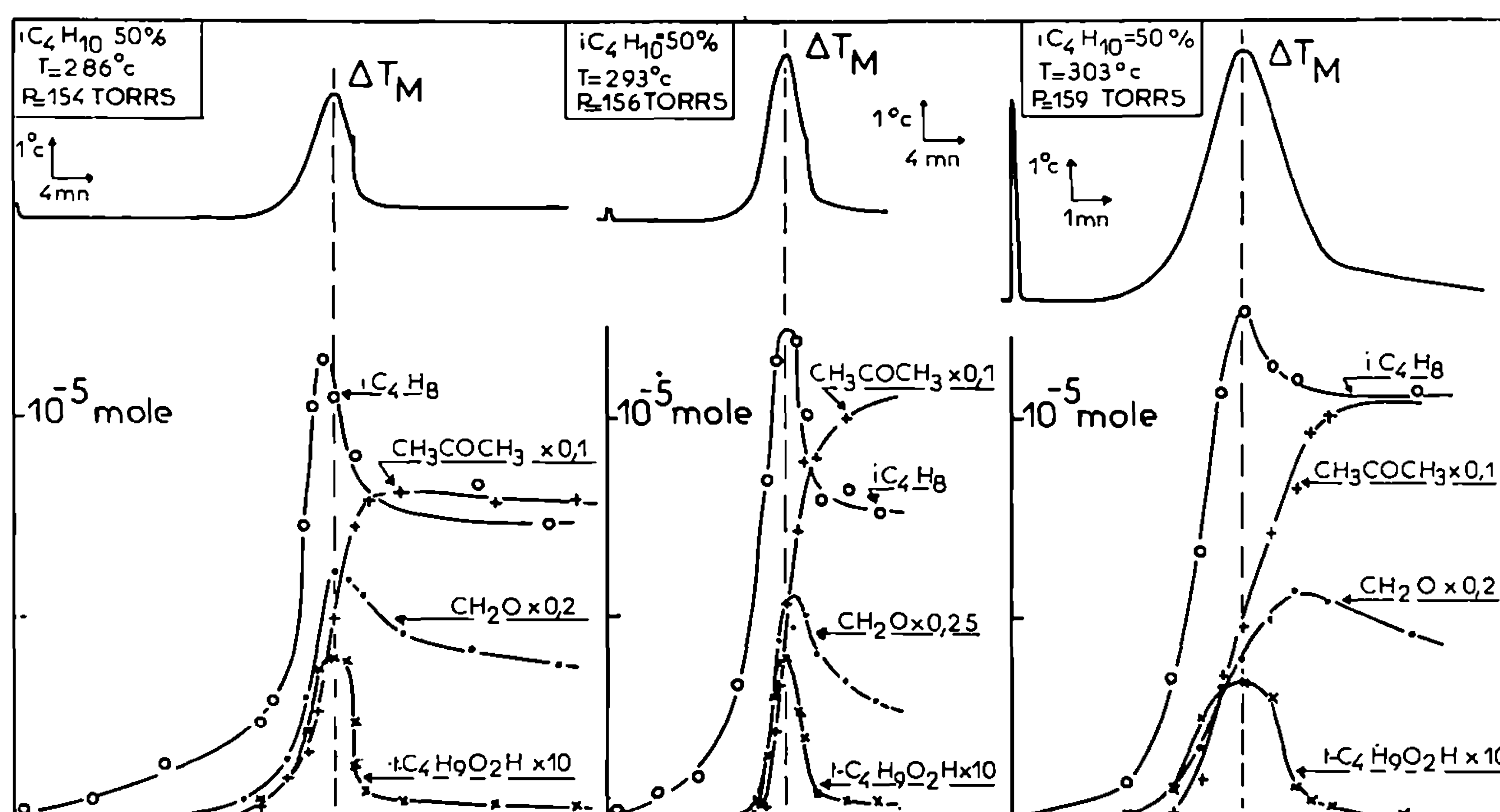


Fig. 1.

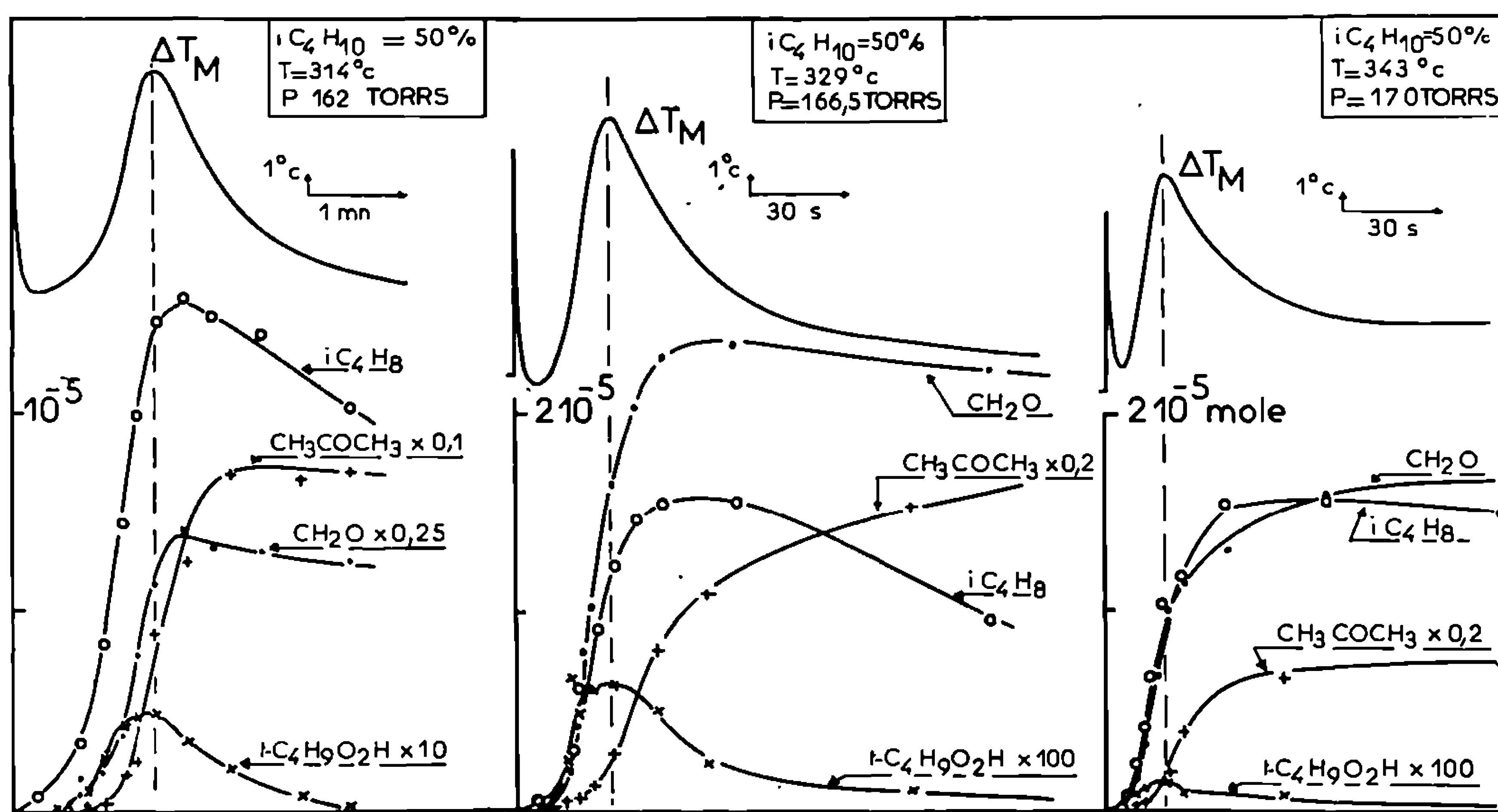


Fig. 2.

Le formaldéhyde présente également un comportement de composé intermédiaire à basse température. Quand on fait croître la température, son évolution devient celle d'un produit final dans la zone du coefficient négatif (courbe type 343°C) jusqu'à 370°C environ. Ceci montre que l'oxydation du formaldéhyde n'intervient pas encore à ces températures. Il en est donc *a fortiori* de même dans le domaine de réaction lente de basse température : les maximums observés sur les courbes d'évolution résultent alors probablement d'effets de paroi.

L'acétone s'accumule dans toute la gamme de température envisagée. Elle ne semble donc jouer aucun rôle.

Le fait que l'acétone et le formaldéhyde soient formés en quantité relativement importante dans la zone du coefficient négatif (343°C), alors que l'isobutène s'y consomme très peu, met en évidence d'autres voies de formation pour ces composés carbonylés que celles proposées par la théorie oléfinique. Il s'agit par exemple, en ce qui concerne l'acétone, de la décomposition du radical $t\text{-}C_4H_9O^\cdot$ issu principalement de la pyrolyse de l'hydroperoxyde de tertiobutyle par rupture du pont peroxydique.

L'hydroperoxyde de tertiobutyle se comporte en effet comme un composé intermédiaire dans tout le domaine de température. Son évolution suit qualitativement celle de l'effet thermique ΔT engendré par la réaction en chaînes ramifiées. Les quantités d'hydroperoxyde analysées au maximum ΔT_M diminuent fortement quand on élève la température : elles ne sont plus mesurables à partir de 350°C environ.

En conclusion, la transformation de l'isobutane en isobutène, qui conduirait à la formation de formaldéhyde et d'acétone comme le postule la théorie oléfinique, ne permet pas d'expliquer le caractère autocatalytique de l'oxydation de basse température de cet hydrocarbure, ces composés n'engendrant aucune réaction de ramification. Le comportement net de l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme intermédiaire et son évolution en fonction de la température nous conduisent à supposer qu'il est à l'origine de la réaction de ramification.

Ce travail fait partie d'une étude plus vaste entreprise sur l'oxydation et la combustion de l'isobutane, qui fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) J. H. Knox, *Comb. and Flame*, 9, 1965, p. 297.

(2a) J. H. Knox, *Photochemistry and reactions kinetics*, Edited by P. G. Ashmore, F. S. Dainton, T. M. Sugden, Cambridge, The University Press, 1967, p. 250-286.

(2b) N. N. Semenov, *Ibid.*, p. 229-249.

(3) A. N. Bose, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 778.

(4) G. W. Taylor, *Can. J. Chem.*, 36, n° 9, 1958, p. 1213.

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique et morphologique de la corrosion du cuivre en fil par la vapeur de soufre sous très faible pression.* Note (*) de MM. **Michel Lambertin**, **Jean-Claude Colson** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Maurice Letort.

La sulfuration du cuivre en fil sous très faible pression de vapeur de soufre (3.10^{-2} Torr) conduit entre 150 et 310°C au monosulfure CuS et au-dessus de cette dernière température au sous-sulfure non stœchiométrique $Cu_{2-x}S$.

Dans les deux cas, la vitesse globale de la transformation est fixée par la diffusion des ions cuivre à travers la couche de sulfure protectrice. Ce mécanisme s'accompagne d'un évidement correspondant approximativement au volume du cuivre de départ.

Afin de comparer les mécanismes et les lois cinétiques de sulfuration par le sulfure d'hydrogène et le soufre vapeur, nous avons étudié la corrosion du cuivre en fil sous très faible pression de vapeur de soufre (3.10^{-2} Torr) dans un domaine de température étendu.

Un travail précédent effectué avec du cuivre pulvérulent et en utilisant comme agent de sulfuration le sulfure d'hydrogène ([1]), avait permis de mettre en évidence un régime cinétique fixé soit en partie soit totalement par la réaction interfaciale externe.

Les processus de germination du sulfure de cuivre sur le métal ont déjà été analysés par Oudar ([2]), ([3]). Mrowec ([4]) et Bruckmann ([5]) ont étudié les mécanismes qui interviennent lors de la croissance de la couche épaisse du sulfure $Cu_{2-x}S$ en présence de soufre liquide. L'étude de cette réaction, qui met en jeu un transport cationique à travers la couche de sulfure protectrice nous a permis d'aborder aussi le problème posé par la sous-séquence de sauts de diffusion dans le métal qui suppose l'apparition d'une densité croissante de lacunes cationiques dans le métal sous-jacent et plus particulièrement le problème de la localisation de la zone évidée qui en résulterait.

L'étude des réactions envisagées a été réalisée dans une thermobalance à hélice de silice spécialement adaptée pour réaliser des basses pressions de soufre dans des conditions parfaitement isobares ([6]). Le fil de cuivre utilisé est de pureté 99,9 %, sa section est de 14/100 de millimètre.

Dans ces conditions, on obtient à partir de 150°C et jusqu'à 310°C le monosulfure CuS (covellite) seul. Au-dessus de 310°C c'est le sous-sulfure non stœchiométrique $Cu_{2-x}S$ (digénite) qui est formé.

L'expansion théorique Δ([7]) est respectivement de 2,92 pour CuS et 1,92 pour $Cu_{2-x}S$, ce qui doit correspondre à une couche protectrice. L'observation des fils sulfurés et sectionnés confirme bien cette hypothèse quel que soit le sulfure formé et permet d'observer un évidement du fil important (*fig.* 1 et 2). Nous avons mis en évidence la création d'une zone évidée

au voisinage immédiat de l'interface métal-sulfure. Celle-ci s'étend de plus en plus à partir de l'interface interne pour former lorsque la réaction est terminée une cavité centrale (*fig.* 3). En cours de réaction, dans le domaine de température exploré, une cavité axiale ne se constitue pas dans le métal lui-même. Comme l'a envisagé théoriquement Barret [8], des lacunes doivent cependant diffuser dans le métal. Mais, dans le modèle simplifié de cet auteur, le cristal est supposé ne contenir comme défauts que des lacunes et la face extérieure protégée du gaz réactif, considérée comme seul piège à lacunes. Dans notre exemple expérimental, les échantillons sont des sphères de métal polycristallin. Les joints de grains, les dislocations et toute hétérogénéité interne peuvent servir de pièges à lacunes.

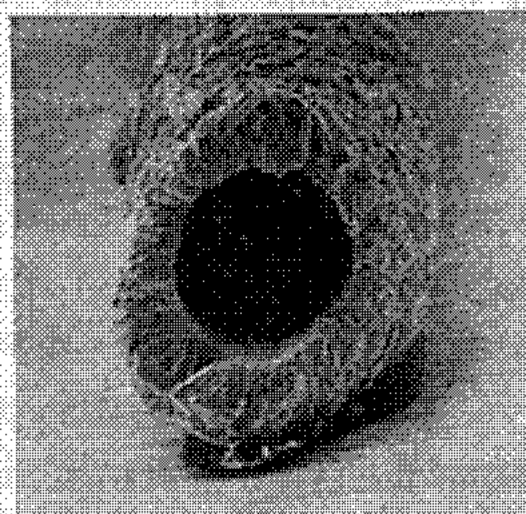


Fig. 1.



Fig. 2.

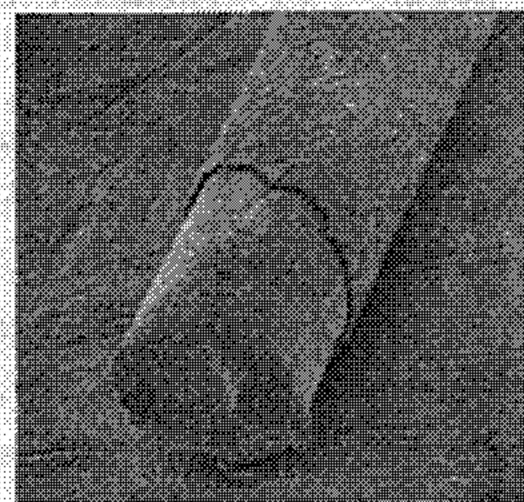


Fig. 3.

Fig. 1. — Section d'un fil de CuS après sulfuration totale du cuivre initial. T = 425°C. (G × 160).

Fig. 2. — Vue partielle de la section d'un fil de $Cu_{2-x}S$ après sulfuration totale du cuivre initial. T = 390°C. (G × 390.)

Fig. 3. — Section d'un fil de cuivre partiellement sulfuré en CuS. T = 270°C; $\xi = 0{,}05$. (G × 160.)

Il est donc possible que des microcavités y prennent naissances et s'y développent, alimentées par le flux de lacunes dans les gradients qui s'établissent au voisinage immédiat de l'interface interne en direction de ces hétérogénéités. Une telle hypothèse pourrait rendre compte de l'existence de la zone partiellement évidée entre le métal et le sulfure où subsistent des ponts reliant les phases solides initiales et finales par lesquels doit se poursuivre la migration des ions métalliques et des lacunes.

On remarque de plus que cette cavité n'est pas totalement vide mais qu'il y subsiste des agglomérats de microcristaux de sulfure (*fig.* 2).

Du point de vue cinétique les courbes $\xi = f(t)$ ont une allure parabolique (*fig.* 4) et sont affines entre elles [9]. Ceci indique que le ou les mécanismes mis en jeu demeurent identiques dans chacun des domaines de température.

Il est possible d'interpréter ces courbes en envisageant un processus régulateur lié uniquement à la sous-séquence de diffusion des ions cuivre

dans la couche protectrice du sulfure. Cette hypothèse est confirmée par la formation de la cavité interne qui en fin de réaction possède un volume approximativement équivalent au volume du métal initial.

La formation des agglomérats de microcristaux de sulfure qui se trouvent à l'intérieur de cette cavité peut être attribuée soit à une décomposition du sulfure déjà formé au voisinage de l'interface interne et à une recombinaison du soufre libéré avec le résidu de métal de la zone interfaciale évidée, soit plus simplement à des fissurations de la couche de sulfure en fin de réaction qui permettent une faible pénétration du soufre gazeux

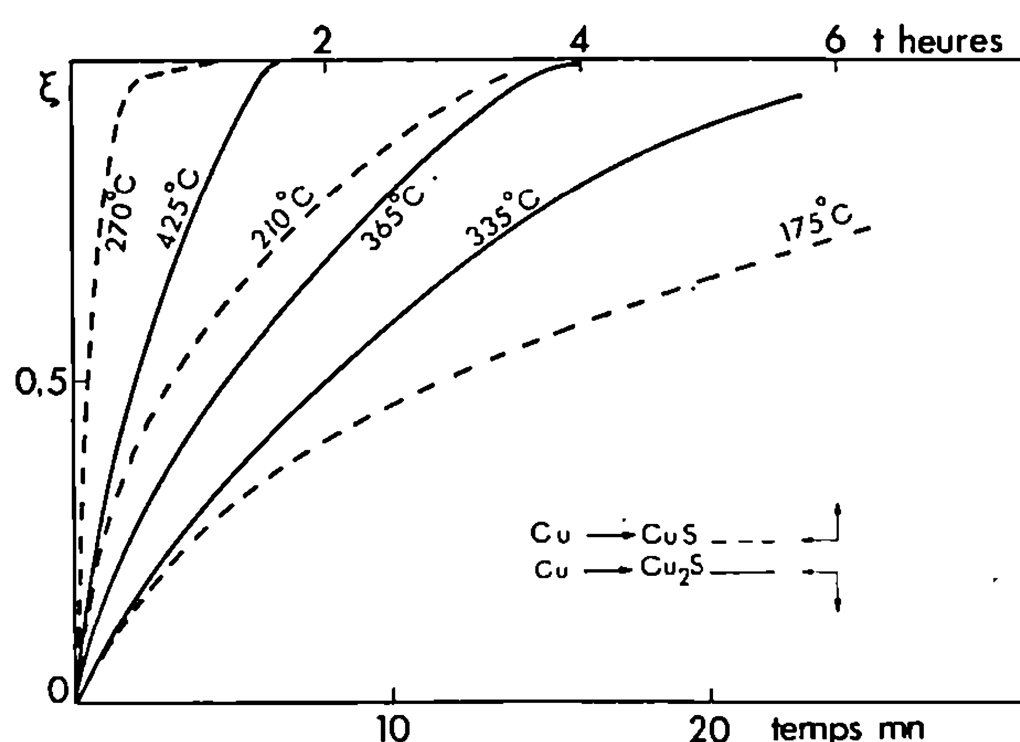


Fig. 4. — Courbes d'avancement $\xi = f(t)$.

comme l'ont montré les travaux de Bruckmann [5]. Ces deux mécanismes interviennent en fait probablement conjointement mais ne se manifestent que pendant les derniers 20 % de la transformation.

La fin de réaction est d'ailleurs aussi parfois perturbée par les ruptures de la zone évidée ce qui en supprimant le contact sulfure-métal empêche la réaction de progresser normalement dans la zone considérée. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par différents auteurs [(8), (10)].

Dans ces conditions, jusqu'à $\xi = 0{,}8$ environ, il est possible d'interpréter les courbes $\xi = f(t)$ par l'équation

$$t = \frac{r_0^2 \rho}{k_D M}\left[\frac{1+\Delta\xi}{\Delta}\,\mathrm{Log}(1+\Delta\xi) - \xi\right],$$

avec

ρ, masse volumique du cuivre ($g.cm^{-3}$);

M, masse atomique du cuivre ($g.mole^{-1}$);

k_D, constante de vitesse de diffusion ($mole.cm^{-1}.s^{-1}$);

Δ, coefficient d'expansion;

ξ, taux de transformation

en se plaçant dans le cas limite en symétrie cylindrique de l'expression générale [1] qui tient compte de l'évidement φ (avec $\varphi = 1$). En utilisant

cette expression les transformées des courbes sont parfaitement linéaires dans les deux cas explorés (CuS et Cu_2S).

Les énergies d'activation relatives à la diffusion des ions cuivre dans CuS et Cu_2S sont respectivement de 19 et 12 ± 1 kcal.mole^{-1}.

En comparant ces résultats et plus particulièrement ceux relatifs à la formation de $Cu_{2-x}S$ à ceux obtenus avec H_2S comme agent sulfurant ([1]), on constate que la nature du processus régulateur de la vitesse globale de transformation a changé.

Le processus interfacial externe n'est plus ici l'étape la plus lente et il faut probablement attribuer ce changement à la nature de l'agent sulfurant.

Nous avons pu montrer d'autre part, grâce à l'influence des facteurs géométriques, que les processus à l'interface interne et dans la zone lacunaire sont rapides par rapport à la diffusion car ils n'influent pas sur la vitesse globale de la transformation.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

([1]) C. Mathiron et J.-C. Colson, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1192.
([2]) J. Oudar et J. Bénard, *Acta. Met.*, 7, 1959, p. 295.
([3]) J. Oudar, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 423, 1960, p. 397.
([4]) I. Bartkowicz, E. Eryt et S. Mrowec, *Bull. Ac. Sci. Pol.*, 16, n° 5, 1968, p. 263.
([5]) A. Bruckmann, *Corrosion Science*, 7, 1967, p. 51.
([6]) M. Lambertin, J.-C. Colson et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 974.
([7]) N. G. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Inst.*, 29, 1923, p. 529.
([8]) P. Barret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 893.
([9]) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.
([10]) C. Mathiron, J.-C. Colson et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 427.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence comparée de* BrH *et de* ClH *sur la pyrolyse de l'éthane vers* 540°C. Note (*) de MM. **Jean Muller, François Baronnet, Gérard Scacchi** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

BrH (0,05 à 10 mm de mercure) *diminue* la vitesse initiale de pyrolyse de C_2H_6 (50 mm de mercure) en $C_2H_4 + H_2$ et, plus fortement encore, la vitesse initiale de formation des traces de n-C_4H_{10}. Par contre, ClH n'a pas d'influence cinétique notable. Une interprétation de ces résultats expérimentaux est proposée.

Nous avons étudié, *par chromatographie gazeuse*, l'influence de BrH et de ClH(YH) sur la pyrolyse de l'éthane (μH), à faible avancement, à une pression initiale d'éthane de 50 mm de mercure, entre 520 et 560°C, dans un réacteur « vide » ($s/v \simeq 0,8$ cm^{-1}) en « pyrex » (de façon à réduire, autant que possible, l'importance des processus hétérogènes aux parois). Les mélanges C_2H_6, YH utilisés étaient tels que

$$x = \frac{(YH)_0}{(C_2H_6)_0} \leq 0,2.$$

Résultats expérimentaux. — 1. *Produits primaires principaux.* — Comme SH_2 [1], BrH *inhibe* la formation de l'éthylène et de l'hydrogène. Par contre, ClH n'a pratiquement pas d'influence cinétique.

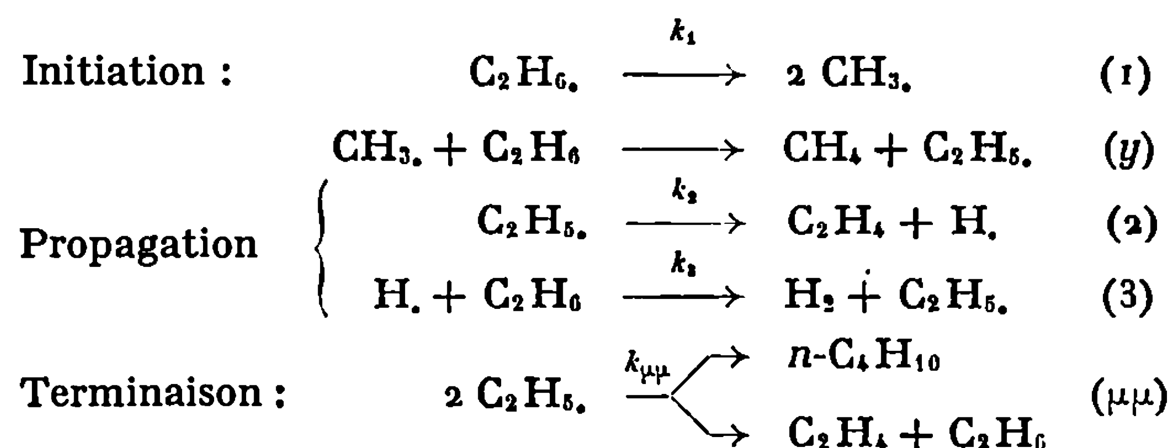
Désignons par V_0 et par $(V_0)_{YH}$ les vitesses initiales de formation de C_2H_4, en l'absence ou en présence de YH(BrH ou ClH) respectivement (à même concentration initiale de C_2H_6 et à même température).

La figure 1 représente les variations du rapport $(V_0)_{YH}/V_0$ avec $x = (YH)_0/(C_2H_6)_0$ dans le cas de BrH et dans celui de ClH.

Des mesures par spectrophotométrie infrarouge ne font pas apparaître de consommation notable de l'hydracide ajouté.

2. *Traces de n-butane.* — Comme SH_2 [1], BrH *inhibe* la formation des traces de n-butane, plus fortement encore que celle des produits principaux. Par contre, ClH n'a qu'une très légère influence inhibitrice sur l'apparition des traces de n-C_4H_{10}.

Interprétation. — *A l'instant initial*, la pyrolyse homogène de l'éthane (μH) pur peut être essentiellement représentée par le mécanisme radicalaire, en chaînes longues, suivant [[2], [3]] :



Initiation :	$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\,CH_3.$		(1)
Propagation	$CH_3. + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5.$		(y)
	$C_2H_5. \xrightarrow{k_2} C_2H_4 + H.$		(2)
	$H. + C_2H_6 \xrightarrow{k_3} H_2 + C_2H_5.$		(3)
Terminaison :	$2\,C_2H_5. \xrightarrow{k_{\mu\mu}} n\text{-}C_4H_{10}$ ou $C_2H_4 + C_2H_6$		(μμ)

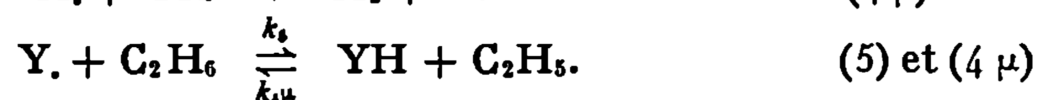
Les effets observés de BrH et de ClH(YH) peuvent être essentiellement interprétés en ajoutant au mécanisme précédent, les processus



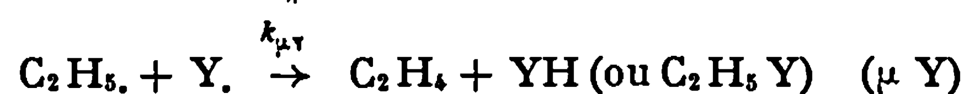
$$CH_3. + YH \rightarrow CH_4 + Y. \qquad (z)$$



$$H. + YH \overset{k_{4\beta}}{\rightarrow} H_2 + Y. \qquad (4\,\beta)$$

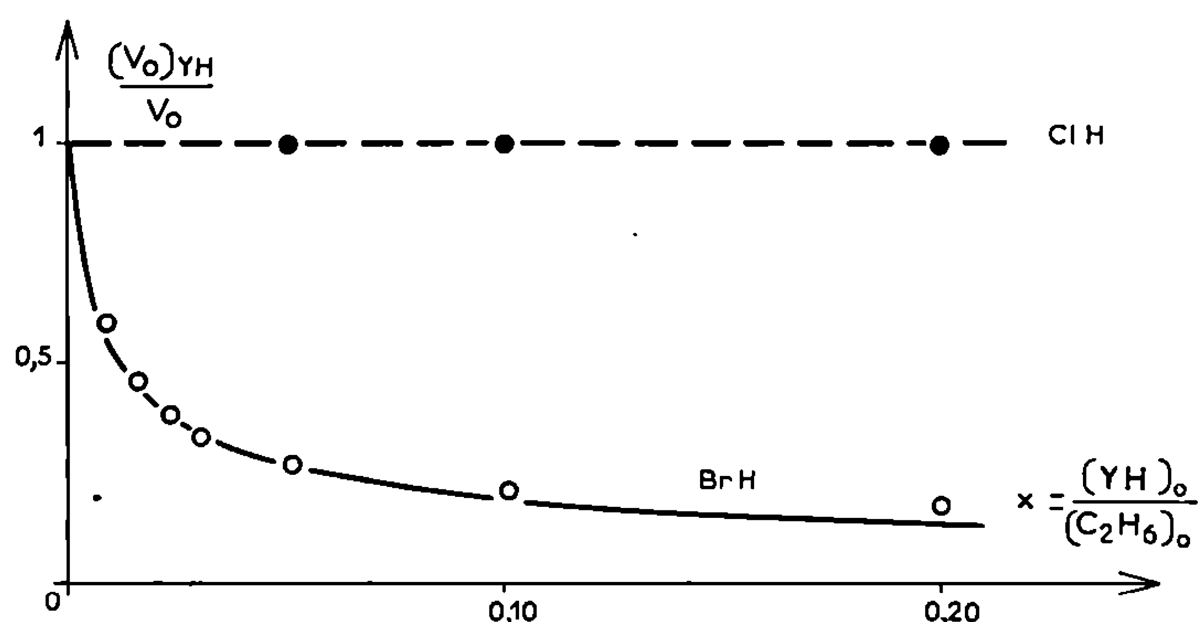


$$Y. + C_2H_6 \underset{k_{4\mu}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} YH + C_2H_5. \qquad (5)\text{ et }(4\,\mu)$$



$$C_2H_5. + Y. \overset{k_{\mu Y}}{\rightarrow} C_2H_4 + YH\,(\text{ou } C_2H_5Y) \qquad (\mu\,Y)$$

Ce mécanisme conduit à une inhibition, par YH, de la formation des produits principaux (C_2H_4 et H_2) et à une inhibition plus forte de l'appa-



Influence de la concentration initiale de BrH ou de ClH sur la vitesse initiale de formation de C_2H_4. $P_0^{C_2H_6} = 50$ mm de mercure; T = 540°C.

Cas de BrH : ○ résultats expérimentaux; — courbe théorique $(V_0)_{BrH}/V_0 = 1/(1 + 270x)^{1/2}$.
Cas de ClH : ● résultats expérimentaux.

rition des traces de n-C_4H_{10}. A partir du mécanisme proposé, on peut en effet calculer le rapport des vitesses initiales de formation de C_2H_4 (ou H_2) en présence ou en l'absence de YH [4] :

(A)
$$\frac{(V_0)_{YH}}{V_0} \simeq \frac{1}{(1 + bx)^{\frac{1}{2}}}$$

et le rapport des vitesses initiales d'apparition des traces de n-C_4H_{10} en présence ou en l'absence de YH [4] :

(B)
$$\frac{(v_0)_{YH}}{v_0} \simeq \frac{1}{1 + bx},$$

en posant

$$b \simeq \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \frac{k_{4\mu}}{k_5}.$$

1. *Cas de* BrH. — Des relations telles que (A) et (B) permettent effectivement de rendre compte de nos résultats expérimentaux relatifs à l'influence inhibitrice de BrH sur la formation de C_2H_4 (*figure*) et sur celle des traces de n-C_4H_{10} respectivement.

L'énergie de dissociation de la liaison $C_2H_5—H$ étant voisine de 98 kcal/mole ([5]) et celle de Br—H de 88 kcal/mole ([5]), on a, dans le cas de BrH :

$$E_5 - E_{4\mu} \simeq +10 \text{ kcal/mole.}$$

Par suite, b doit varier avec la température absolue T, sensiblement comme $\exp(+10\,000/RT)$. Nos résultats expérimentaux sont effectivement compatibles avec de telles variations de b avec la température :

$$b \simeq 320 \text{ (à 520°C)}, \quad 270 \text{ (à 540°C)}, \quad 230 \text{ (à 560°C).}$$

On en déduit que $(k_{\mu Y}/k_{\mu\mu})$ $(A_{4\mu}/A_5)$ serait de l'ordre de 0,5 ([4]).

2. *Cas de* ClH. — Sachant que l'énergie de dissociation de la liaison Cl—H est voisine de 103 kcal/mole ([5]), on calcule, dans le cas de ClH :

$$E_5 - E_{4\mu} \simeq -5 \text{ kcal/mole.}$$

Il en résulte qu'ici, $b \simeq (k_{\mu Y}/k_{\mu\mu})$ $(A_{4\mu}/A_5)$ $\exp(-5\,000/RT)$ doit être beaucoup plus petit que dans le cas de BrH et même, vraisemblablement, inférieur à 1. C'est précisément ce qu'indiquent nos résultats expérimentaux, puisque ceux-ci montrent que, contrairement à BrH, ClH n'a pratiquement pas d'effet cinétique sur la formation de C_2H_4 (*fig.* 1) et n'a qu'une très légère influence inhibitrice sur l'apparition des traces de n-C_4H_{10}.

Notons que des données indépendantes ([7]) conduisent aussi à une valeur de b inférieure à 1.

CONCLUSION. — Comme celui d'inhibition par SH_2 ([1]), notre schéma cinétique d'*inhibition*, par BrH, de la pyrolyse de *l'éthane* apparaît comme un cas particulier limite du mécanisme général que nous avons proposé pour tenter de donner une représentation synthétique de l'influence — inhibitrice ou accélératrice — de certains corps hydrogénés (YH) sur la pyrolyse de substances organiques (μH) ([6]).

L'absence d'effet inhibiteur notable de ClH (contrairement à SH_2 et à BrH) sur la pyrolyse de l'éthane est due au fait que l'énergie de dissociation de la liaison Cl—H ($\simeq$103 kcal/mole) est supérieure à celle de $C_2H_5—H$($\simeq$98 kcal/mole), tandis que celles de HS—H($\simeq$91 kcal/mole) et de Br—H ($\simeq$88 kcal/mole) lui sont nettement inférieures ([5]).

Rappelons que les fortes valeurs des énergies de dissociation des liaisons H—H ($\simeq$ 104 kcal/mole) et HO—H ($\simeq$ 119 kcal/mole) ([5]) nous ont déjà permis de comprendre que, comme ClH, l'hydrogène ([3]) et la vapeur d'eau ([1]) n'inhibent pratiquement pas la pyrolyse de l'éthane.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

([1]) G. SCACCHI, F. BARONNET, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1671; G. SCACCHI, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 2, 1970, p. 115.

([2]) J. H. Purnell et C. P. Quinn, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 270, 1962, p. 267; C. P. Quinn, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 275, 1963, p. 190; M. C. Lin et M. H. Back, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 505, 2357 et 2369; A. B. Trenwith, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1538 et 63, 1967, p. 2452.

([3]) G. Scacchi, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nancy, 1969; G. Scacchi, R. Martin et M. Niclause, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

([4]) En supposant en première approximation que le rapport

$$\frac{k_{4\beta}}{k_{4\mu}}\,\frac{k_2}{k_3(C_2H_6)_0}\,\frac{1}{1+\dfrac{k_{4\beta}}{k_5}x}$$

est petit devant 1, ce qui est vraisemblable, car on a

$$k_2 < k_3(C_2H_6)_0 \quad [(^2), (^3)];$$

notons que s'il n'en était pas ainsi, l'effet inhibiteur de YH serait encore plus fort que celui calculé en admettant l'approximation précédente.

([5]) J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 465; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 1965, p. 502.

([6]) M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

([7]) R. Eckling, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers et S. Smoes, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 3014.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
E. R. n° 136 *associée au C. N. R. S.,*
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Lois de variation de l'enthalpie de vaporisation d'hydrocarbures avec la température, et utilisation pour la détermination des coefficients d'activité de leur solution dans le squalane.* Note (*) de MM. **Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

La vaporisation des hydrocarbures a été étudiée dans les trois cas : l'enthalpie de vaporisation standard est indépendante de la température, l'enthalpie décroît de façon linéaire avec la température, l'enthalpie décroît avec la température selon la relation de Theisen. Ces différentes valeurs de l'enthalpie nous ont permis de déterminer le temps de rétension de ces hydrocarbures en solution idéale. En utilisant ces valeurs et les temps de rétention expérimentaux obtenus avec le squalane comme solvant, nous avons calculé les valeurs du coefficient d'activité dans chaque cas. Les valeurs calculées dans le troisième cas sont les plus précises.

Comme nous l'avions indiqué [1], les temps de rétention corrigés de l'air d'un soluté, élué en formant une solution idéale d'une part, et en formant une solution non idéale d'autre part, sont respectivement :

$$(1)\qquad (t_r - t_g)_{\text{id}} = t_g \frac{N_l}{N_g} \exp \frac{\Delta H_v}{RT} \exp - \frac{\Delta S_v}{RT},$$

$$(2)\qquad (t_r - t_g)_{\text{réel}} = t_g \frac{N_l}{N_g} \exp - \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT} \exp \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{RT}$$

dans lesquelles : t_g est le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne; N_l et N_g représentent respectivement le nombre de moles de solvant et de gaz vecteur situés dans la colonne; ΔH_v^0 et ΔS_v^0 sont l'enthalpie standard et l'entropie standard de vaporisation du soluté à la température T; ΔH_{sol}^0 et ΔS_{sol}^0 sont l'enthalpie et l'entropie standard de solution du soluté dans le solvant.

Le coefficient d'activité de la solution infiniment diluée est défini à l'aide des deux relations

$$(3)\qquad \nu_\infty = \frac{G_v^0 + G_{\text{sol}}^0}{RT},$$

$$(4)\qquad \nu_\infty = \frac{(t_r - t_g)_{\text{id}}}{(t_r - t_g)_{\text{réel}}}.$$

Comme la valeur du temps de rétention nous paraît plus commode à déterminer que la valeur de l'enthalpie libre d'excès, nous avons utilisé l'équation (4) pour calculer le coefficient d'activité.

Nous avons calculé le temps de rétention des solutés élués (*n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane, cyclohexane) en formant une solution idéale, dans chacun des trois cas :

— L'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation ne varient pas avec la température (tableau I), comme cela a été trop souvent admis [2], et elles sont égales aux grandeurs correspondantes de vaporisation prises à leur température d'ébullition normale.

TABLEAU I.

Alcanes normaux : $\Delta H^0_v = 3\,340 + 605\,n$, $\Delta S^0_v = 19{,}07 + 0{,}19\,n$ (cal/mole/°K)
Cyclohexane : $\Delta H^0_v = 7140$ cal/mole, $\Delta S^0_v = 20{,}2$ cal/mole/°K
n : nombre d'atomes de carbone des alcanes.

— L'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation décroissent de façon linéaire avec la température, les lois proposées dans le tableau II étant établies avec l'aide de valeurs expérimentales récentes [3]. Cette hypothèse est valable dans un domaine de température inférieur de 160°C à la température critique [1].

TABLEAU II.

Alcanes : $\Delta H^0_v = 3040 + 1480\,n - (9 + n)$ T (cal/mole)
Normaux : $\Delta S^0_v = 26{,}7 + 1{,}6\,n - 0{,}045$ T (cal/mole/°K)
Cyclohexane : $\Delta H^0_v = 11900 - 13{,}5$ T, $\Delta S^0_v = 37{,}2 - 0{,}045$ T

— L'entropie de vaporisation décroît de façon linéaire avec la température, et l'enthalpie standard de vaporisation décroît avec la température selon la relation de Theisen [3] représentée :

$$\Delta H^0_{v T_2} = \Delta H^0_{v T_e} \left[\frac{T_c - T_2}{T_c - T_e}\right]^{0,38}, \tag{5}$$

dans laquelle T_c représente la température critique du soluté, $H^0_{v T_e}$ est l'enthalpie de vaporisation du soluté à sa température d'ébullition normale T_e, et ses valeurs sont citées dans le tableau I.

Cette hypothèse reste valable à toutes les températures.

La température critique et la température d'ébullition normale des alcanes normaux varie avec le nombre n d'atomes de carbone, et nous proposons les deux polynomes (6) et (7) :

$$T_c\,(°K) = 153{,}4 + 93{,}11\,n - 7{,}69\,n^2 + 0{,}31\,n^3 - 7{,}8.10^{-3}\,n^4, \tag{6}$$

$$T_e = 79{,}55 + 61{,}6\,n - 3{,}88\,n^2 + 0{,}2\,n^3 - 67{,}8.10^{-4}\,n^4 + 1{,}12.10^{-4}\,n^5. \tag{7}$$

Les temps de rétention des mêmes solutés, élués en formant une solution « réelle » avec le squalane ont été déterminées expérimentalement en utilisant une colonne de 2 m de long et diamètre intérieur 2 mm, un support de chromosorb G AW-DMCS 80/100 mesh contenant 4 % de squalane U (Perkin-Elmer) et un débit de 35 cm^3/mn d'hélium.

Les valeurs des coefficients d'activité calculées avec la relation (4), et en choisissant les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation correspondant à chacun des trois cas, sont regroupées dans le tableau III, en fonction de la température.

L'examen du tableau III nous permet de formuler plusieurs conclusions :

— Les valeurs du coefficient d'activité obtenues dans les deux premiers cas décroissent avec la condensation en carbone des alcanes, ce qui ne peut

TABLEAU III.

T°C.	Cyclohexane.	Hexane.	Heptane.	Octane.	Nonane.	Équation.
70	0,557	0,728	0,779	0,660	0,569	Cas 1
	0,556	0,578	0,664	0,662	0,644	» 2
	0,529	0,670	0,690	0,721	0,781	» 3
90	0,534	0,663	0,696	0,664	0,592	Cas 1
	0,567	0,603	0,673	0,62	0,579	» 2
	0,505	0,652	0,678	0,710	0,735	» 3
110	0,475	0,728	0,631	0,621	0,566	Cas 1
	0,562	0,626	0,638	0,582	0,580	» 2
	0,487	0,640	0,668	0,676	0,700	» 3
130	0,451	0,595	0,616	0,608	0,569	Cas 1
	0,514	0,662	0,679	0,569	0,598	» 2
	0,470	0,630	0,638	0,655	0,665	» 3

correspondre à la réalité. Ceci est dû au fait que les enthalpies de vaporisation sont déterminées pour chaque alcane à sa température d'ébullition.

— Par contre, avec le troisième cas où l'enthalpie varie avec la température selon la relation de Theisen, les valeurs des coefficients d'activité croissent régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes. D'autre part, les valeurs des coefficients d'activité déterminées par un autre auteur ([4]) à 80 et 105°C sont en bon accord avec les nôtres obtenues aux mêmes températures. Enfin, ces valeurs calculées récemment pour les alcanes en solution dans le squalane à des températures comprises entre 76 et 88°C, diffèrent des nôtres seulement de 2 à 5 % selon les alcanes. Ces derniers auteurs ont utilisé une méthode différente de la nôtre, puisqu'ils ont employé comme grandeur calculée la tension de vapeur du soluté pur au lieu de l'enthalpie de vaporisation, et ils ont choisi la relation d'Antoine pour exprimer la variation de la tension de vapeur avec la température. Notre étude déborde ainsi les deux travaux précédents, en ce sens qu'outre la différence de la méthode employée, elle permet d'élargir la gamme des températures utilisées sans compromettre la précision, et noter par là une variation bien plus sensible du coefficient d'activité avec la température.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

([1]) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1219.
([2]) J. C. GIDDINGS, *J. Chromatog.*, 4, 1960, p. 11.
([3]) J. GRAUE, V. BERRY et B. F. SAGE, *Hydrocarbon Process*, 45, 1966, p. 191.
([4]) A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromalography*, 1959, p. 185, éd. C. G. Verne, Reinhold Publ.
([5]) Y. B. TEWARI, D. E. MARTIRE et I. P. SHERIDAN, *J. Phys. Chem.*, 74 (11), 1970, p. 2345.

(Département Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad, Alger,*
Algérie.)

MÉTALLURGIE. — *Électrochimie et fissuration sous contrainte du fer en milieu nitrate : du rôle des atomes d'azote présents dans le métal.* Note (*) de MM. **Henri Mazille** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un échantillon de fer contenant 270.10^{-4} % en poids d'azote sous forme d'interstitiels libres est soumis à l'action simultanée d'une contrainte de tension, d'une solution aqueuse bouillante de nitrates et d'un potentiel imposé. Suivant les valeurs de ce potentiel la corrosion est générale ou fissurante : générale pour les valeurs correspondant au pic d'activité du tracé potentiocinétique, fissurante intergranulaire pour les valeurs situées de part et d'autres de ce pic. En deçà du pic d'activité (— 200 mV e. c. s.), la contrainte est nécessaire au développement de la fissure, au delà (+ 300 mV e. c. s.), la contrainte n'est pas nécessaire.

Le comportement électrochimique du fer et des aciers à faible teneur en carbone soumis simultanément à l'action d'une contrainte mécanique et d'une solution aqueuse bouillante de nitrates a été étudié par de nombreux auteurs [(1) à (6)]. Les résultats obtenus par différentes techniques sur différents matériaux ne concordent pas.

Dans une Note précédente nous avons montré l'influence des atomes d'azote interstitiels libres sur la fissuration sous contrainte en milieu nitrate (7). Nous nous proposons d'étudier dans les mêmes conditions l'action d'un facteur supplémentaire le potentiel imposé.

Le matériau de départ est du fer Battelle (8) de haute pureté (impuretés non métalliques 10.10^{-4} % en poids, impuretés métalliques inférieures à 20.10^{-4} % poids). Les fils échantillons (diamètre : 0,78 mm; longueur : 250 mm) sont purifiés par action de la phase gazeuse H_2 83 %-H_2O 17 % en volume à 730°C pendant 80 h. Les teneurs en impuretés non métalliques (carbone, azote) sont déterminées par analyse chimique et mesure du frottement interne. La mise en solution des atomes d'azote (270.10^{-4} % en poids) est obtenue par mise en équilibre des échantillons purifiés avec la phase gazeuse N_2 98,5 %-H_2 1,5 % en volume à 940°C pendant 20 h. Suivent une trempe à l'eau, un recuit de mise en solution sous argon purifié à 600°C de 30 mn, une nouvelle trempe à l'eau, une mise en attente à la température de l'air liquide. La limite élastique E est déterminée à 25°C (machine « Instron T. M. », vitesse de déformation : $1,6.10^{-3}$ s^{-1}). La solution aqueuse bouillante (250 ml, 109°C) de nitrates $Ca(NO_3)_2\,4H_2O$ 60 %-NH_4NO_3 3 %-H_2O 37 % en poids est au contact du fil sur une longueur de 40 mm.

Le dispositif expérimental utilisé (cellule d'étude, montage potentiostatique) est du type classique. Il permet d'obtenir le tracé des courbes globales de polarisation et d'effectuer une étude à potentiel imposé (temps avant rupture, évolution du courant de polarisation). Un capteur de déplacement enregistre en fonction du temps la valeur de l'allongement du fil.

Résultats. — 1. *Tracé potentiocinétique* (contrainte appliquée : 0,8 $E_{25°C}$, vitesse de variation de la tension : 50 mV/mn) :

1.1. *Échantillons de fer chargés en atomes d'azote interstitiels libres* (N_2 0,0270 % en poids) : on distingue (*fig.* 1) une zone d'activité suivie d'un large domaine passif. Dans la zone d'activité l'allongement est continu et régulier, de part et d'autre de cette zone l'allongement se fait alternativement de façon continue et par décrochements.

1.2. *Échantillon de fer purifié :* Le tracé est analogue à celui de la figure 1, la hauteur du pic de corrosion est réduite, le domaine passif est

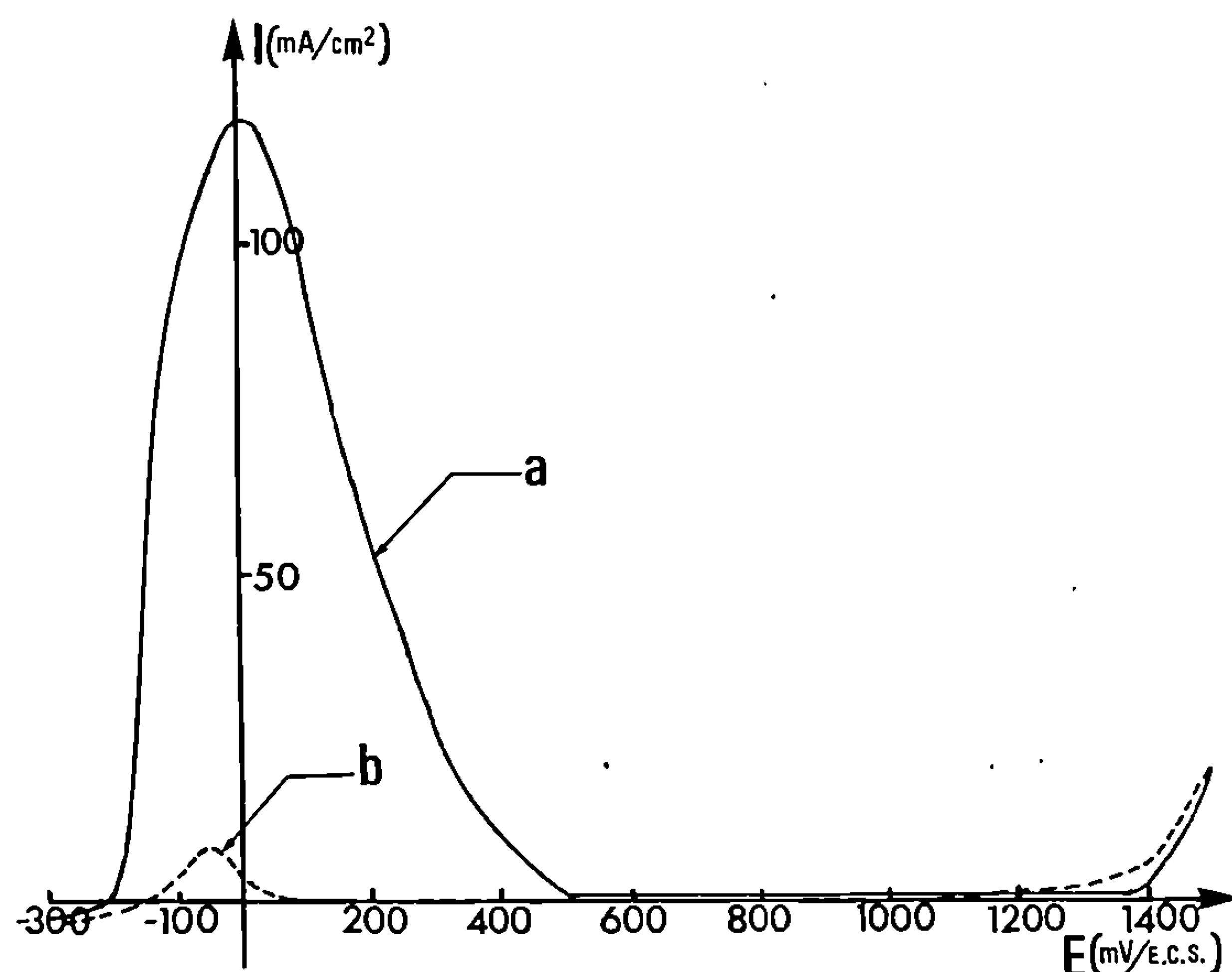


Fig. 1. — Tracé potentiocinétique d'un échantillon de fer contenant 270.10^{-4} % en poids d'azote. Contrainte appliquée 0,8 $E_{25°C}$, vitesse de variation de la tension 50 mV/mn.

élargi. L'allongement est continu et régulier, on n'observe pas de décrochement.

2. Étude a potentiel imposé (contrainte appliquée : 0,9 $E_{25°C}$) :

2.1. *Échantillons de fer chargés en atomes d'azote interstitiels libres* (N_2 270.10^{-4} % en poids).

— 300 mV e. c. s., — 200 mV e. c. s. Le courant de polarisation est faible (*fig.* 2 *a*). La corrosion est fissurante et intergranulaire. La contrainte est indispensable pour qu'il y ait propagation des fissures et rupture. L'allongement se produit par décrochements. La durée du temps avant rupture est maximale (supérieure à 1000 mn) pour la valeur — 300 mVe. c. s. et diminue jusqu'à atteindre 100 mn pour la valeur — 200 mV e. c. s.

— 100 mV e. c. s., + 200 mV e. c. s. Le courant de polarisation est important (*fig.* 2 *b* et 2 *c*). La corrosion est générale, l'allongement est continu. La contrainte a un rôle secondaire : la durée du temps avant

rupture est faible (10 mn). Les valeurs du potentiel sont celles correspondant à la zone d'activité.

+ 300 mV e. c. s. Le courant de polarisation est faible (*fig.* 2 *d*). La corrosion est fissurante intergranulaire. La vitesse de propagation des fissures est grande (environ 10^{-3} mm/s). L'allongement se produit par décrochements très rapprochés. La durée du temps avant rupture est faible (8 mn).

Remarque. — Les grains sont déchaussés rapidement même sous une faible contrainte (0,25 $E_{25°C}$). La vitesse de propagation des fissures est

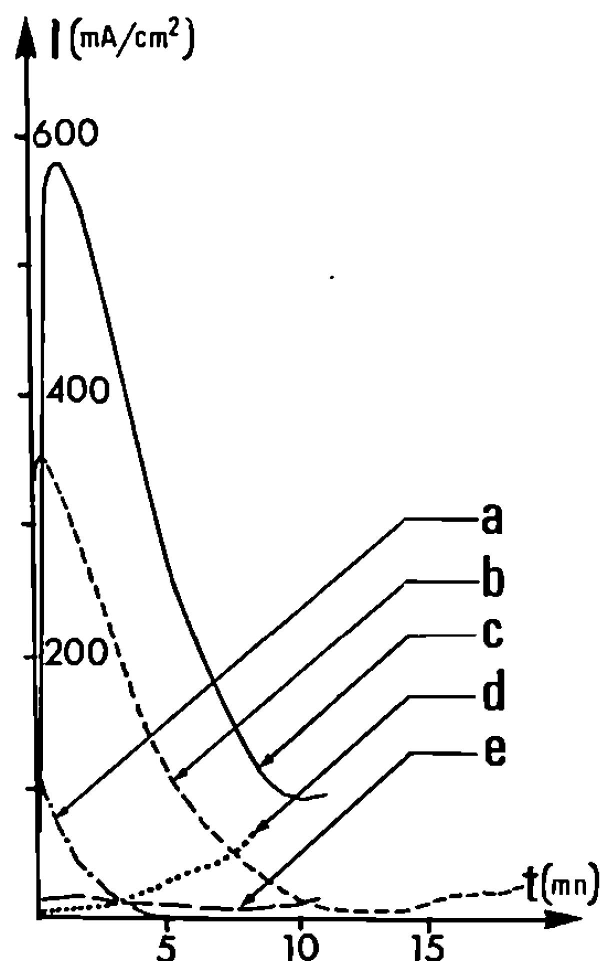


Fig. 2. — Évolution du courant en fonction du temps pour différents potentiels appliqués
a = — 200 mV; *b* = 0 mV; *c* = + 200 mV; *d* = + 300 mV; *e* = + 400 mV e. c. s.

si importante que l'application d'une contrainte n'est plus nécessaire pour obtenir une rupture.

+ 300 mV e. c. s., + 600 mV e. c. s. Le courant de polarisation est très faible (*fig.* 2 *e*). La corrosion est fissurante et intergranulaire, les fissures sont peu nombreuses et très profondes. L'allongement se produit par une suite de petits décrochements. La durée du temps avant rupture s'accroît (20 mn).

2.2. *Échantillon de fer purifié :* La corrosion fissurante n'est pas observable, la corrosion est générale dans le domaine de potentiels correspondant au pic d'activité. L'allongement est continu, on n'observe pas de décrochement.

Conclusion. — Lors des essais de corrosion sous tension les atomes d'azote en position interstitielle introduisent une hétérogénéité que l'analyse électrochimique met en évidence : les joints de grains sont sensibilisés

de façon importante. L'attaque sélective sous un potentiel donné est alors possible. Le rôle des atomes d'azote dans les processus d'initiation et de propagation des fissures est mis en évidence.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) H. J. Engell et A. Baumel, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, T. N. Rhodin éditeur, Interscience Publishers, New-York, 1959, p. 341-372.

(2) Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion N. A. C. E.*, 20, 1964, p. 198-202.

(3) J. Venczel et G. Wranglen, *Corrosion Science*, 4, 1964, p. 137-158.

(4) J. Bellot, M. Hugo, M. Rolin et E. Herzog, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, n° 9, 1968, p. 607-625.

(5) G. Bombara, *Corrosion Science*, 9, 1969, p. 519-533.

(6) M. J. Humphries et R. N. Parkins, *Fund. Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Proceedings of Conference, Ohio State University, 1969, p. 348-395.

(7) G. Monnier et H. Mazille, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1171.

(8) Fourni par l'A. I. M. E.

(Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination des structures cristallines de l'o-hydroxyacétylbenchrotrène et de l'o-méthoxyacétylbenchrotrène.* Note (*) de MM. Yves Dusausoy, Jean Protas et Jack Besançon, présentée par M. Jean Wyart.

L'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène lévogyre cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique, groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$ avec $a = 15{,}05$ Å, $b = 7{,}60$ Å, $c = 9{,}93$ Å. L'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène racémique cristallise dans l'hémiédrie pyramidale du système orthorhombique, groupe d'espace $P\,na2_1$, avec $a = 16{,}25$ Å, $b = 9{,}54$ Å, $c = 7{,}94$ Å. Les structures de ces deux cétones ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Elles vérifient l'hypothèse que la conformation privilégiée de la cétone OH est imposée par la chélation, celle de la cétone OCH_3 par la répulsion dipolaire des deux oxygènes.

Les phénomènes d'induction asymétrique observés lorsqu'on oppose l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène et son dérivé méthoxylé aux réactifs de Grignard ou à l'hydroborure de potassium, ont conduit récemment à avancer l'hypothèse de conformations privilégiées spécifiques pour chacune des cétones ([1]).

TABLEAU I.

Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de la molécule de l'o-hydroxyacétylbenchrotrène.

	x.	$10^4\sigma x$.	y.	$10^4\sigma y$.	z.	$10^4\sigma z$.	B (Å²).	σB.
Cr	0,0777	3	0,4016	5	0,01535	4	4,16	0,06
C (1)	0,1941	15	0,2364	33	0,0126	22	3,94	0,44
C (2)	0,1993	18	0,3305	34	—0,1187	39	4,81	0,39
C (3)	0,1203	23	0,3495	33	—0,2031	31	5,32	0,58
C (4)	0,0464	23	0,2433	48	—0,1727	40	5,43	0,62
C (5)	0,0460	24	0,1277	40	—0,0608	35	5,93	0,69
C (6)	0,1180	21	0,1304	26	0,0343	24	4,29	0,46
C (7)	—0,0277	24	0,5202	39	—0,0136	32	6,15	0,65
C (8)	0,0461	19	0,3932	45	0,1955	30	5,24	0,55
C (9)	0,1316	27	0,6095	38	0,0488	32	6,25	0,65
C (10)	0,2692	28	0,2218	48	0,1214	47	5,99	0,60
C (11)	0,2579	21	0,1147	48	0,2388	25	5,94	0,66
O (1)	—0,0962	16	0,5949	29	—0,0211	19	7,48	0,47
O (2)	0,0272	15	0,3863	36	0,3016	22	7,15	0,52
O (3)	0,1726	18	0,7306	36	0,0715	27	7,79	0,55
O (4)	0,3309	15	0,3220	22	0,0855	23	5,36	0,40
O (5)	0,2714	14	0,4377	26	—0,1449	23	5,29	0,36

L'expérience indique en effet une inversion de la stéréosélectivité lorsqu'on passe de la cétone hydroxylée à la cétone méthoxylée. Mais une analyse critique montre que cette inversion peut être caractéristique des seuls

complexes de transition et ne pas concerner directement les substrats originaux [1]. La détermination de la structure des deux cétones indique que les conformations privilégiées suggérées sont celles qui existent à l'état cristallin.

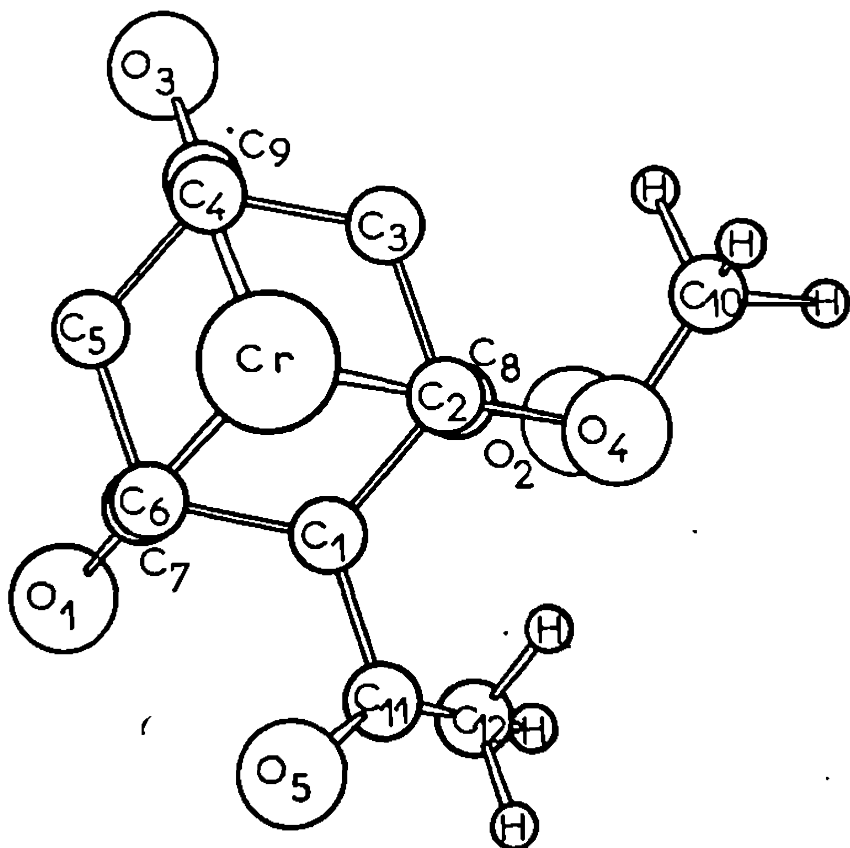


Fig. 1. — *o*-méthoxyacétylbenchrotrène.

L'énantiomère lévogyre de l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène [1] cristallise dans l'hémiédrie holoaxe 222 du système orthorhombique, groupe d'espace

TABLEAU II.

Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de la molécule de l'o-méthoxyacétylbenchrotrène.

	x.	$10^4\sigma x$.	*y*.	$10^4\sigma y$.	*z*.	$10^4\sigma z$.	B(Å²).	σB.
Cr..........	0,1074	3	0,1918	4	0,4000	0	4,12	0,05
C (1)........	0,0520	14	0,3316	28	0,5955	26	3,56	0,44
C (2)........	0,0818	15	0,4217	32	0,4586	29	3,54	0,44
C (3)........	0,0519	16	0,3877	33	0,2861	29	4,08	0,47
C (4)........	0,0005	17	0,2796	32	0,2609	29	3,71	0,40
C (5)........	—0,0282	14	0,1926	36	0,4056	44	4,52	0,41
C (6)........	—0,0021	16	0,2212	25	0,5633	29	3,95	0,39
C (7)........	0,1285	20	0,0158	43	0,5104	42	6,36	0,72
C (8)........	0,2151	18	0,2332	31	0,4188	44	6,77	0,76
C (9)........	0,1350	17	0,1026	34	0,2077	35	5,77	0,68
C (10)........	0,1732	17	0,6091	36	0,3650	38	7,17	0,72
C (11).......	0,0867	20	0,3523	35	0,7706	36	5,45	0,59
C (12).......	0,1653	18	0,4246	39	0,8254	35	5,55	0,62
O (1)........	0,1435	11	—0,0809	24	0,5772	31	8,59	0,58
O (2)........	0,2831	13	0,2565	23	0,4531	30	8,41	0,67
O (3)........	0,1488	12	0,0464	26	0,0792	32	8,12	0,52
O (4)........	0,1338	12	0,5380	26	0,4915	28	6,48	0,47
O (5)........	0,0419	9	0,2963	23	0,8764	24	6,78	0,40

$P2_12_12_1$, n° 19 des tables internationales, avec les paramètres suivants :

$a = 15{,}05$ Å, $b = 7{,}60$ Å, $c = 9{,}93$ Å, $V = 1135{,}7$ Å^3, $d_{calc} = 1{,}58$.

L'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène racémique [1] cristallise dans l'hémiédrie pyramidale *mm* 2 du système orthorhombique, groupe d'espace $P\,na2_1$ n° 33 des tables internationales avec les paramètres suivants :

$a = 16{,}25$ Å, $b = 9{,}54$ Å, $c = 7{,}94$ Å, $V = 1236$ Å^3, $d_{calc} = 1{,}53$.

Les enregistrements des réseaux réciproques ont été réalisés sur chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration, en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. 410 et 450 taches indépendantes ont été enregistrées respectivement pour la cétone hydroxylée et pour la cétone méthoxylée.

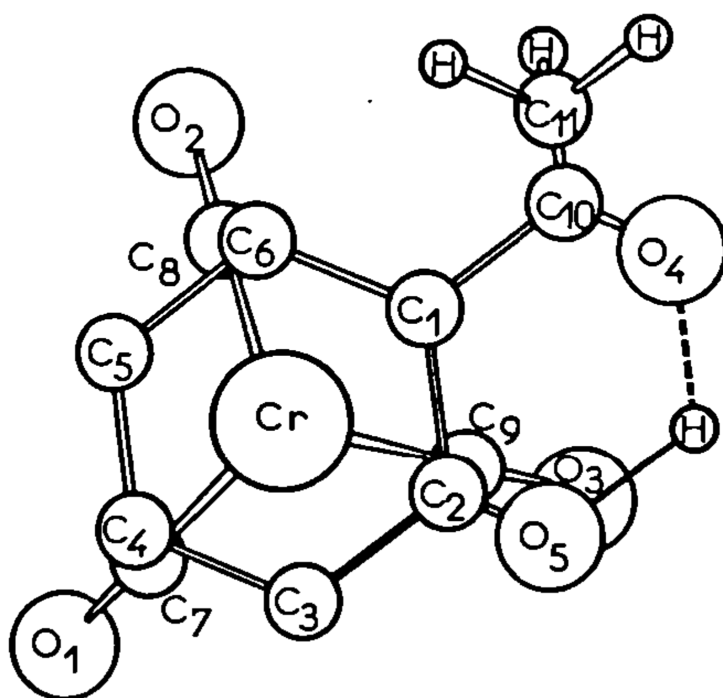


Fig. 2. — *o*-hydroxyacétylbenchrotrène.

Celles-ci, mesurées par méthode optique en les comparant à une échelle d'intensités connues ont été corrigées des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption. L'analyse des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome. Ces dernières, affinées par méthode de moindres carrés, conduisent aux facteurs résiduels $R = 0{,}353$ et $0{,}367$ pour chacune des cétones. Des sections de la fonction de densité électronique font apparaître, d'une manière très diffuse avec de nombreux pics parasites, le noyau aromatique et le trépied. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique, isotrope et individuel, conduit alors aux facteurs résiduels $R = 0{,}087$ et $0{,}076$ respectivement pour la cétone OH et la cétone OCH_3. Le tableau donne les coordonnées fractionnaires de l'agitation thermique de chaque atome.

La figure donne les structures des deux molécules étudiées. La conformation de la cétone hydroxylée est bien celle imposée par la chélation (la distance O—O est de 2,65 Å). La conformation de la cétone méthoxylée montre que le site des deux oxygènes correspond à celui attendu pour une

répulsion dipolaire entre ces deux atomes. Toutefois, l'atome O_5 se situe nettement au-dessus du plan du noyau benzénique (l'angle entre ce plan et le plan $C_1C_{11}O_5$ est de 8°). Le site de cet atome apparaît donc résulter de la double répulsion dipolaire de O_4 et du trépied. Ce résultat fournit une nouvelle information pour l'interprétation des phénomènes d'induction asymétrique.

Pour ce qui concerne enfin la conformation du trépied $Cr(CO)_3$ par rapport aux substituants on trouve l'orientation idéale prévisible en considérant l'effet cumulatif concordant des deux couples de substituants [3].

(*) Séance du 21 décembre 1970.

[1] J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 861.

[2] J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).

[3] Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besançon et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1070.

(Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;
J. B. :
Laboratoire de Chimie organique générale associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Dépôts en phase vapeur, sur « front chaud » solaire, de borures de molybdène et de tungstène par décomposition thermique de mélanges d'halogénures.* Note (*) de MM. **Bénigno Armas** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation de borures de molybdène et de tungstène. Ceux-ci sont obtenus en couches uniformes, d'une épaisseur variable, sur un support de niobium, par décomposition thermique de leurs halogénures. La variation des proportions de ces derniers à l'état gazeux, permet de modifier la composition de la phase solide. Les dépôts sont très durs et très adhérents sur leur support.

La concentration du rayonnement solaire par un système optique très ouvert permet de réaliser sur le plan focal de ce système une densité énergétique très élevée, et avec des températures d'équilibre dépassant 3 000°C. Nous appelons « front chaud », comme cela a été fait précédemment [1], cette zone focale où peuvent être obtenus divers types de réactions, en particulier des réactions de dissociation.

On a souvent recours aux dépôts en phase vapeur pour obtenir des couches de borures, protectrices de diverses surfaces métalliques à haute température. La méthode la plus utilisée [2] est la réduction d'un mélange d'halogénures de bore et de métal par l'hydrogène. Ce procédé n'est toutefois pas général [3] : en particulier, il ne convient pas, lorsqu'il s'agit de déposer les borures de molybdène, de tungstène, de niobium ou de tantale. En effet, dans ce cas, si l'on fait réagir l'hydrogène sur un mélange d'halogénures, le métal est déposé le premier à une température inférieure à celle qui est requise pour la formation du borure. On obtient alors un borure impur, contenant beaucoup de métal libre, et le plus souvent sous la forme d'une poudre non adhérente. C'est pourquoi, dans le cas des métaux précédents, on a habituellement recours à une boruration de surface. Mais ce procédé présente deux inconvénients : le dépôt formé à une composition hétérogène [[4], [5]], et le borure obtenu ne peut être que celui du métal support. Or, il peut être intéressant, d'une part de déposer des borures bien définis de nature différente de celle du substrat, et de réaliser éventuellement des dépôts stratifiés de diverses compositions.

Une étude thermodynamique nous a permis de constater qu'on pouvait préparer les borures de molybdène, tungstène, niobium et tantale par décomposition thermique de mélanges d'halogénures, convenablement choisis, et ceci sans faire intervenir l'hydrogène. La température de travail doit être suffisamment élevée pour que la réaction bore-métal ait lieu d'une façon complète. D'autre part, elle doit être adaptée au substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt. Par ailleurs, si cette température est trop élevée, le bore peut diffuser rapidement et profondément dans le substrat ou bien il peut se produire une décomposition des halogénures

en avant du « front chaud ». La température étant fixée, on détermine thermodynamiquement le seuil de pression à partir duquel peut s'effectuer la réaction. Dans notre cas, les réactions de dissociation se produisant avec augmentation du volume des gaz, on a intérêt à travailler sous vide dynamique.

Nous nous sommes également imposé, comme condition initiale, que la décomposition de l'halogénure métallique et celle de l'halogénure de bore soient simultanées, indépendamment de la réaction bore-métal. Ceci pour avoir le maximum de chances d'effectuer des dépôts de compositions variées.

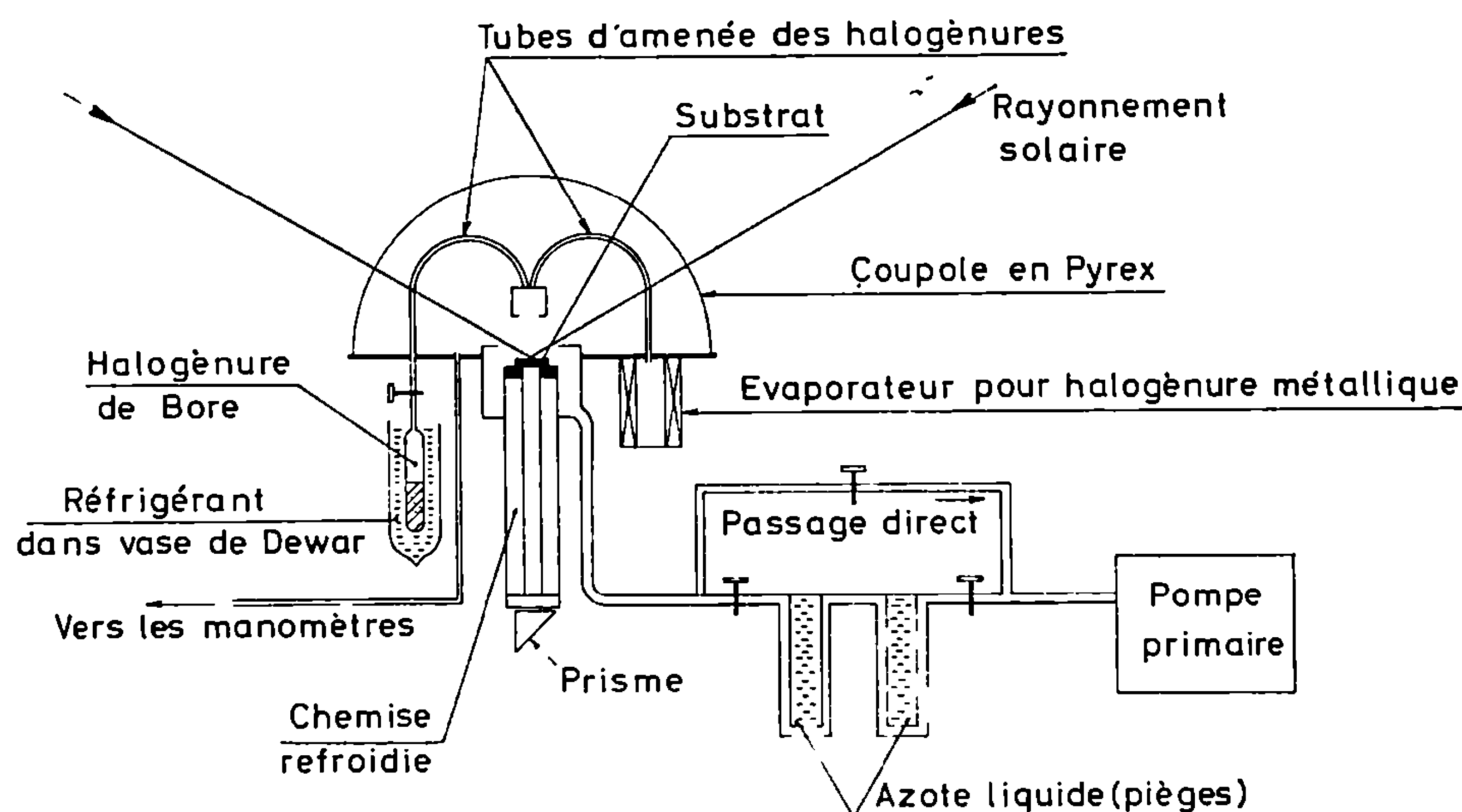


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

Le procédé précédent, qui ne fait pas intervenir l'hydrogène, présente aussi l'avantage de ne pas fragiliser le dépôt, ni le métal réfractaire que l'on cherche à protéger.

L'appareillage (*fig.* 1), est placé au foyer d'un miroir parabolique de 2 m de diamètre et de 0,85 m de distance focale. Des écrans mobiles permettent de supprimer le rayonnement solaire, ou de régler le flux lumineux à une valeur déterminée. L'énergie concentrée au foyer peut atteindre au maximum 2 kW.

Le « front chaud » a une surface de l'ordre du centimètre carré. Il est constitué par un disque de niobium de 12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Le disque de niobium est posé sur une chemise refroidie par circulation d'eau, elle-même fixée à une cavité annulaire, par laquelle se fait l'évacuation des gaz. L'ensemble est supporté par une platine étanche recouverte d'une coupole en « pyrex », qui laisse passer le rayonnement solaire, et permet de faire le vide.

L'halogénure métallique et l'halogénure de bore arrivent dans un mélangeur de gaz avant d'atteindre le front chaud. L'ensemble est relié à des

pièges d'azote liquide permettant de condenser les vapeurs provenant de la décomposition thermique. Le vide est effectué dans l'appareil à l'aide d'une pompe primaire. La chemise centrale refroidie est percée suivant son axe, et un système de hublot et de prisme à réflexion totale permet d'examiner la face arrière du substrat et de mesurer sa température.

A l'aide de l'appareillage précédent, nous avons préparé successivement des borures de tungstène et de molybdène par dissociation du tribromure de bore en présence respectivement d'hexachlorure de tungstène et de pentachlorure de molybdène ([5]). Ces halogénures ont été choisis car, sous

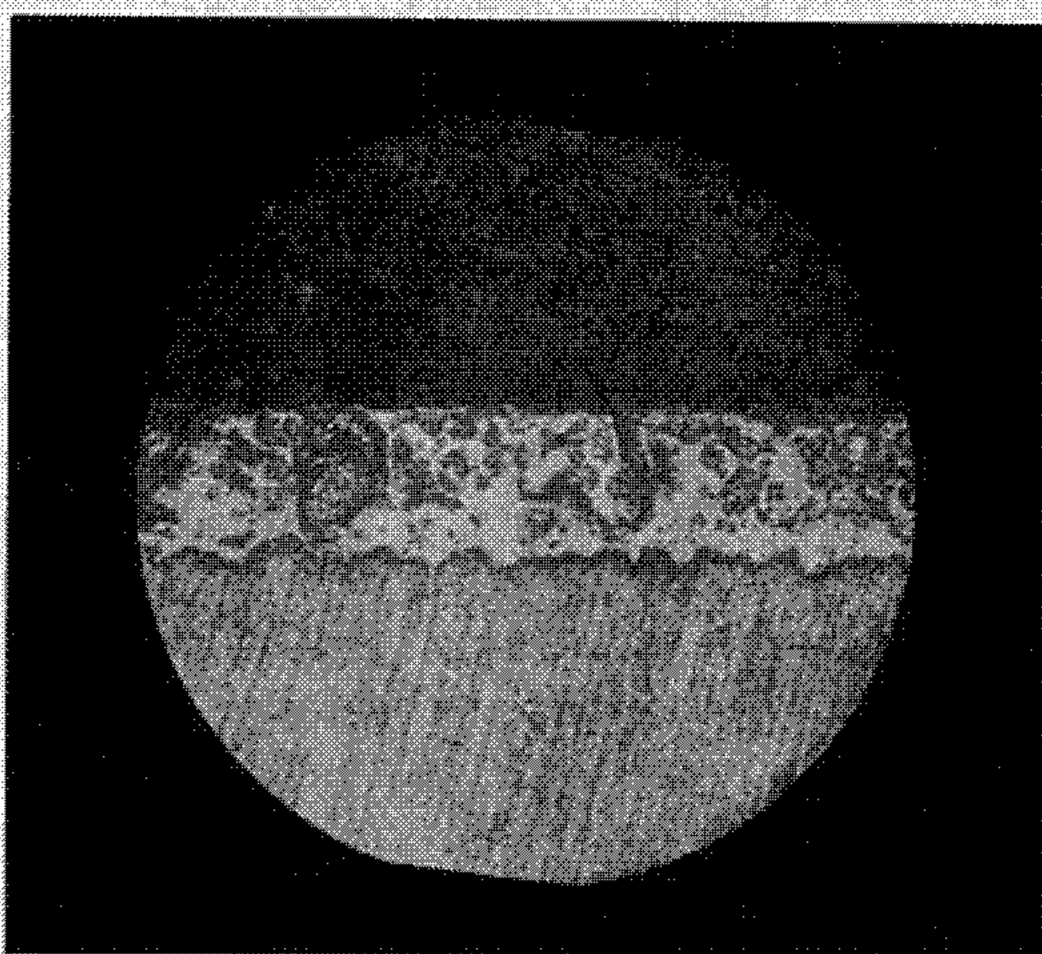


Fig. 2. — Dépôt WB (G × 200).

la même pression, ils se dissocient dans un même domaine de température. Pour la préparation des borures de tungstène la pression sous vide dynamique est de l'ordre de 5 Torr, et la température du front chaud comprise entre 1500 et 1600°C. Le débit gazeux total des halogénures est d'environ 600 cm³/h; dans les conditions précédentes, la croissance du dépôt est rapide et son épaisseur peut atteindre 120 μ/h. Par simple variation des proportions respectives des halogénures, on a obtenu différentes compositions globales du dépôt où apparaissent successivement (ou en mélange binaire), les composés W_2B, WB et W_2B_5. Pour certaines compositions de la phase gazeuse, ces deux derniers composés peuvent être obtenus à l'état pur, et très adhérents au support de niobium. Pour les dépôts correspondant à des compositions trop riches en métal, ou bien trop riches en bore, les composés sont moins adhérents.

Dans le cas du molybdène, les conditions opératoires sont pratiquement identiques (pression : 4 Torr; température comprise entre 1500 et 1600°C).

La vitesse de dépôt est plus élevée (160 μ/h) que pour le tungstène. Nous avons obtenu Mo_2B, MoB et Mo_2B_5. Ces deux derniers borures sont bien définis, et très adhérents à leur support.

Les micrographies (*fig.* 2 et 3) montrent respectivement des dépôts de WB et de MoB. Les microduretés pour WB sur les parties les plus

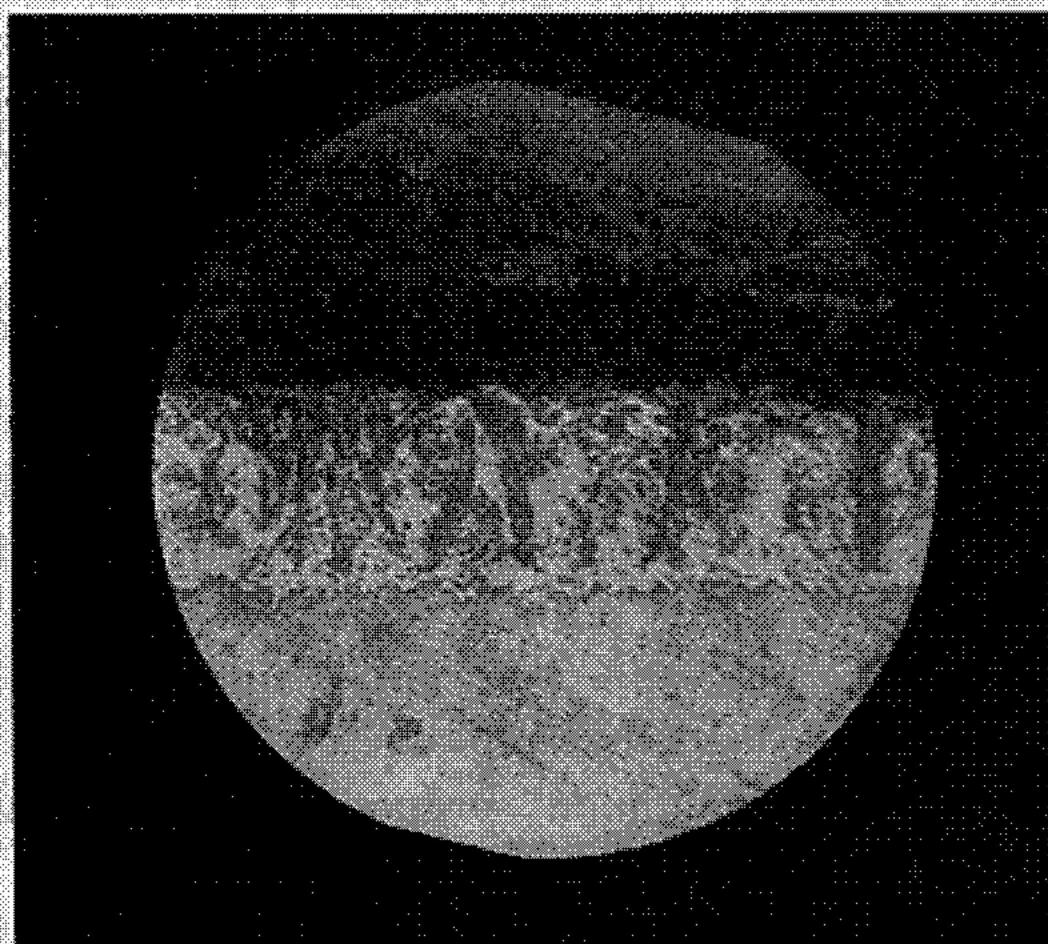


Fig. 3. — Dépôt MoB (G × 200).

denses sont de 3 000 kg/mm². La microdureté du substrat en niobium est de 100 kg/mm² et elle reste sensiblement la même, après traitement, même dans la région voisine du borure. Nous n'avons pas noté de diffusion profonde du bore, ou de pollution du substrat. Dans le cas de MoB, la microdureté sur les parties les plus denses de ce borure est de 2 200 kg/mm². Ici, non plus, on n'observe pas de pollution du substrat.

Les essais en cours sur les borures de tungstène et molybdène devront permettre l'élaboration de borures de plus forte densité. Nous avons entrepris également l'étude du mécanisme de l'adhérence, avant d'aborder la synthèse d'autres borures tels que ceux de niobium et tantale.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) F. Trombe et M. Ducarroir, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 843.
(2) K. Moers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 243.
(3) Carroll F. Powell, *Vapor Deposition*, chap. III, J. Wiley and Sons, New York, 1966.
(4) G. V. Samsonov et V. P. Latysheva, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 109, 1956, p. 582.
(5) A. P. Epik, *Poroshkovaya Mel. Akad. Nauk. Ukr. S. S. R.*, 3, (5), 1963, p. 21.
(6) F. Trombe et B. Armas, Brevet ANVAR, dépôt du 30 novembre 1970, n° 70.42.949.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire du C. N. R. S.,*
66-Odeillo, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diphosphate diacide de sodium* $Na_2H_2P_2O_7$. Note (*) de M[lle] **Armelle de Sallier Dupin**, MM. **Bernard Hognon** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Poursuite des recherches antérieures relatives aux formes α et β de $Na_2H_2P_2O_7$ obtenues : soit par pyrolyse de $NaH_2PO_4.2H_2O$ (importance du mode de préparation du NaH_2PO_4 anhydre intermédiaire), soit par neutralisation à différents pH de $H_4P_2O_7$. Existence éventuelle d'une forme γ nouvelle. Conditions de passage d'une forme à l'autre.

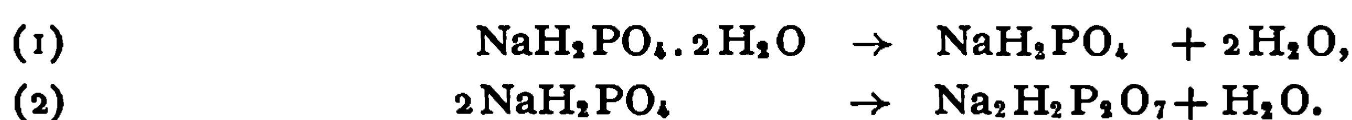
L'étude de la décomposition par pyrolyse de $Na_2H_2P_2O_7$ représentée schématiquement par $Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow 2NaPO_3 + H_2O$ a conduit à la notion de phosphates condensés; elle fournit, suivant les conditions opératoires, du triméta- ou des poly-phosphates souvent à l'état de mélanges. Les mécanismes de cette décomposition (qui a fait l'objet de nombreux travaux dans le passé) n'ont jamais été expliqués clairement; aussi avons-nous entrepris une nouvelle étude qui a mis en évidence l'influence de l'origine du diphosphate utilisé sur son évolution thermique.

Ce diphosphate est habituellement préparé par chauffage à 210°, sans précautions particulières, du monophosphate NaH_2PO_4 hydraté. Nous l'avons désigné par α pour le distinguer de la forme β isolée par l'un d'entre nous en collaboration avec Jary ([1]), puis avec M[me] Dorémieux-Morin ([2]) : soit par neutralisation de mélanges d'acides polyphosphoriques riches en $H_4P_2O_7$, soit par évolution thermique du triphosphate $Na_3H_2P_3O_{10}.1,5H_2O$ ou de polyphosphates amorphes.

Les deux formes α et β sont caractérisées par leurs spectres X et infrarouge; des hypothèses sur leur structure moléculaire ont été examinées. La transformation β → α a été réalisée par chauffage à l'autoclave sous pression d'azote ([3]).

Nous avons reproduit les trois modes de préparation ci-dessus.

1. Pyrolyse du monophosphate dihydraté (Prolabo pur cristallisé et Baker Laboratory Grade). — Elle est représentée par les deux réactions suivantes :



$$(1) \qquad NaH_2PO_4.2H_2O \rightarrow NaH_2PO_4 + 2H_2O,$$
$$(2) \qquad 2NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O.$$

La déshydratation de $NaH_2PO_4.2H_2O$ a été suivie par ATG :

a. à 110°C à l'air, elle est très rapide et les cristaux obtenus ont une taille de 50 à 100 μ et sont très biréfringents;

b. à la température ambiante sous vide, elle est très lente (24 h pour 200 mg) et on observe des amas compacts de petits cristaux d'environ 1/10 μ.

La décomposition du monophosphate anhydre a été effectuée à l'air et sous vide; la réaction est toujours terminée à 220°C (Δp théo-

rique = 8,10 %). Les courbes d'ATG (12°/h) n'ont pas le même tracé suivant l'origine du produit : *a* ou *b*; par exemple, lors d'un chauffage sous vide les pertes à 190°C sont respectivement Δp = 0,3-0,4 % et $\Delta p > 3$ %. La morphologie des cristaux peut en partie expliquer ces différences.

Le diphosphate est constitué par :

a. la forme α si NaH_2PO_4 a été préparé à 110°C à l'air;

b. des mélanges α + β (cette dernière forme la plus abondante) si NaH_2PO_4 a été préparé à l'ambiante sous vide. D'une manière plus précise, le diagramme X contient, outre les raies de α et β, des raies supplémentaires qui pourraient déceler l'existence d'une troisième forme de $Na_2H_2P_2O_7$ que nous désignons par γ et que nous retrouverons par une autre méthode.

De plus, la décomposition du même monophosphate a pu être réalisée par chauffage à 150°C sous vide durant 48 h, on recueille encore un mélange très riche en forme β.

Ainsi, suivant le mode de préparation du monophosphate anhydre, le diphosphate sera constitué, soit par une forme pure : α ou sensiblement pure β, soit par des mélanges.

Précisons que dans tout cet exposé, la distinction entre forme pure et mélange repose sur l'examen des spectres X et infrarouge; certaines phases cristallisées ou amorphes (ces dernières fréquemment observées au cours de la pyrolyse de phosphates acides) peuvent échapper aux examens précédents. Cette éventualité est à retenir pour l'interprétation ultérieure de l'évolution thermique du diphosphate de diverses origines.

2. Neutralisation de $H_4P_2O_7$ par NaOH. — Elle a été suivie par potentiométrie à 0°C sur des solutions N à 2,5 N d'acide cristallisé (Carlo Erba); celui-ci est pur, d'après les chromatogrammes, lorsqu'il est conservé à 0°C et manipulé à l'abri de l'humidité. Nous décrivons, en particulier, la série suivante d'expériences effectuée toujours à 0°C et dans des conditions identiques :

a. addition à huit prises de 100 ml d'acide ~ 2 N, de quantités variables de soude ~4,5 N de manière à atteindre des pH compris entre 1,5 et 4,8 encadrant le pH de neutralisation des deux acidités fortes de $H_4P_2O_7$ soit 3,40 environ;

b. précipitation des solutions précédentes par trois volumes d'éthanol (ou d'acétone) glacé. Il y a, en général, formation d'une couche dense qui est séparée par décantation puis séchée à l'air. Les cristaux que l'on recueille ne contiennent, d'après les chromatogrammes, que l'anion diphosphorique et les diagrammes X indiquent seulement la présence de :

$Na_2H_2P_2O_7$	β	pour	$1,5 < pH < 2$,
»	γ	»	$2,5 < pH < 3,6$,
»	γ + α	»	$4 < pH < 4,8$.

L'éventuelle forme γ, signalée dans certains lots de $Na_2H_2P_2O_7$ provenant de la pyrolyse de NaH_2PO_4, paraît donc se former par voie humide dans des conditions déterminées; elle serait caractérisée par les distances réticulaires suivantes (en angströms) : 4,53 (la plus intense), 3,45, 2,92. Son spectre infrarouge diffère très peu de celui de α, il est donc beaucoup moins net que celui de β. Son identification est par suite difficile.

Pour tous les produits étudiés, l'examen des spectres X et infrarouge est indispensable. Ainsi certaines préparations de $Na_2H_2P_2O_7\beta$ fournissent des aiguilles très fines, très légères, leur diagramme X ne comporte néanmoins que quelques raies larges et floues, par contre leur spectre infrarouge permet une identification sûre.

3. Évolution thermique de $Na_3H_2P_3O_{10}.1,5\,H_2O$. — Ce sel a été préparé antérieurement ([2]) en précipitant par l'éthanol une solution de $Na_5P_3O_{10}$ acidifiée par la quantité théorique de HCl; chauffé à 200°C il donne $Na_2H_2P_2O_7\beta$. De nouveaux essais ont montré que l'on aboutit soit à la forme α, soit à la forme β, suivant que le triphosphate acide a été lui-même obtenu à partir de solutions dont le pH est respectivement voisin de 4,5 ou de 3.

Dans ce cas encore, mais moins directement, nous constatons que la forme du diphosphate paraît dépendre du pH de la solution initiale. Parmi les explications possibles, de faibles différences de composition entre les trois formes α, β, γ pouvaient être envisagées, différences difficiles à mettre en évidence avec les procédés classiques d'analyse. Une méthode potentiométrique ([5]) permet de déterminer avec précision le rapport R = Na/P; appliquée à la série de produits ci-dessus provenant de $H_4P_2O_7$ elle a donné pour R des valeurs échelonnées de $0,97_9$ à $1,12_4$ lorsque le pH de la solution varie lui-même de 1,52 à 4,77. Mais ces résultats ne sont pas concluants car il n'est pas certain que les produits analysés soient constitués uniquement de la phase cristallisée révélée par les diagrammes X et provenant du séchage à l'ambiante de la couche dense qui apparaît lors de l'addition du solvant. De plus, en suivant attentivement ce séchage nous observons que dans tous les cas, les premiers cristaux qui se déposent sont ceux de l'hexahydrate connu $Na_2H_2P_2O_7.6H_2O$.

Or nous avons aussi constaté que l'hexahydrate très bien cristallisé précipite immédiatement à 0°C par addition d'éthanol ou d'acétone à une solution de chacune des trois formes α, β, γ et que :

a. par maintien sous vide à la température ambiante, il perd son eau lentement et donne $Na_2H_2P_2O_7\beta$;

b. après une faible élévation de température (45°) il donne rapidement à l'air $Na_2H_2P_2O_7\alpha$.

La forme γ n'apparaît pas dans ces conditions.

La forme β peut ainsi être obtenue facilement à partir de $NaH_2PO_4.2H_2O$: chauffage à l'air de ce sel à 110°C puis à 210°, dissolution du diphosphate α, précipitation par l'alcool de $Na_2H_2P_2O_7.6H_2O$, séchage de l'hexahydrate sous vide à la température ambiante.

Indépendamment de ces possibilités de passage — par l'intermédiaire de l'hexahydrate — des formes α et γ à la forme β, des transformations, apparemment plus directes, ont été réalisées par évolution thermique des formes β et γ sous pression de vapeur d'eau ($p_{H_2O} \# 300$ Torr) à l'aide du dispositif (ATG) déjà décrit ([4]) : on provoque à 210°C les transformations β → α et γ → α; elles sont également réalisables mais plus difficilement à partir des mélanges α + γ et α + β + γ; elles font probablement intervenir localement des réactions d'hydrolyse.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) JARY, *Thèse*, Paris, 1954, p. 21.

([2]) A. BOULLÉ et C. MORIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1928 et 251, 1960, p. 1013.

([3]) J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. MORIN et J. MORANDAT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681.

([4]) P. DUGLEUX et A. DE SALLIER DUPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 144.

([5]) Norme AFNOR.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines, associé au C. N. R. S., 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du tétrachlorocobaltate* (II) *d'histamine diprotonée cristallisé.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bonnet** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un composé de formule brute $CoCl_4C_5N_3H_{11}$ a été obtenu sous forme de monocristaux bleus par lente évaporation d'un mélange en quantités égales de deux solutions aqueuses 0,05 M de chlorure de cobalt (II) et de dichlorhydrate d'histamine. Le spectre d'absorption infrarouge montre que ce composé est formé de tétraèdres $(CoCl_4)^{2-}$ et d'ions $(Hist. H_2)^{2+}$. Les caractéristiques de la maille cristallographique ont été déterminées.

Cette étude se place dans le cadre général de la cristallochimie des composés de coordination de l'histamine avec Co(II), Ni(II), Cu(II) [(1) à (4)]; elle concerne les premiers résultats obtenus sur le composé $(CoCl_4)^{2-}$(Histamine $H_2)^{2+}$.

Après dissolution du chlorure de cobalt (II) dans l'eau amenée à pH 5,5, seul le cation octaédrique hexaquocobalt est présent. L'addition d'une solution aqueuse de dichlorhydrate d'histamine ne provoque pas de déplacement de la bande d'absorption située à 500 mμ environ. caractéristique de l'environnement octaédrique du cobalt (II). Il n'y a pas, à ce pH, de complexe entre le cobalt et l'histamine. Une lente évaporation, à la température ambiante, conduit à la formation de monocristaux bleus dont l'analyse chimique a été effectuée. Les ions chlorure ont été titrés potentiométriquement par l'argent après dissolution des cristaux dans l'eau. Le dosage des éléments C, N, H a été réalisé sur les cristaux par le Service

Tableau I.

	C.	N.	H.	Cl.
% calculé........	19,13	13,39	3,53	45,17
% trouvé........	19,08	13,30	3,54	45,1 ± 0,2

de Microanalyse du C. N. R. S. Le tableau I rassemble les valeurs trouvées et celles calculées en supposant la formule $CoCl_4C_5N_3H_{11}$ qui correspond à l'existence d'une molécule d'histamine pour un atome de cobalt.

Dans les complexes cristallisés

$[Cu(Hist.)_2(ClO_4)_2]$, $[Ni(Hist.)_2(ClO_4)(H_2O)](ClO_4)$ et $[Ni(Hist.)_3](ClO_4)_2$ [(2), (3), (4)],

qui correspondent aux rapport histamine/métal égaux à 2 et 3, l'environnement métallique est toujours octaédrique quoique parfois fortement distordu. L'histamine, ligand bidendate, se lie par l'intermédiaire de l'azote amine primaire NH_2 de la chaîne latérale et de l'azote cétimine —N= du cycle imidazole. Dans le cas présent correspondant au rapport 1/1, deux hypothèses peuvent être envisagées. La première suppose un environnement octaédrique du cobalt qui serait lié à quatre atomes de chlore et aux deux atomes d'azote assurant, habituellement, la chélation de la molécule d'his-

tamine à un métal. Le composé solide serait alors formé d'ions complexes ($CoCl_4$ Hist.)$^{2+}$ et de protons assurant l'électroneutralité de l'ensemble. La seconde hypothèse correspond à la présence dans le solide de l'ion tétraédrique $(CoCl_4)^{2-}$ et de l'ion (Hist. $H_2)^{2+}$ dans lequel la molécule d'histamine a fixé deux protons. Ce cation est un diacide de pK 6,07 et 9,91, qui intervient dans la constitution du dichlorhydrate d'histamine [6].

La couleur bleue des cristaux, sans être un critère absolu, laisse présager que la seconde hypothèse est la plus plausible. Afin de vérifier ce point, les cristaux ont été étudiés par spectrographie d'absorption infrarouge, entre 4000 et 200 cm^{-1}, sur une pastille faite avec du bromure de césium.

Pour un même métal au même degré d'oxydation coordiné à un même nombre d'atomes de chlore, la fréquence de vibration M—Cl décroît quand le nombre total de coordinats croît. Comme le montre le tableau II, c'est

TABLEAU II.

Tétraèdre.			Octaèdre.		
Composé.	ν_3(M—Cl) (cm^{-1}).	Réf.	Composé.	ν(M—Cl) (cm^{-1}).	Réf.
VCl_4	487	[7]	VCl_4 dipyr.	366,356	[9]
VCl_4	487	[7]	$VCl_4(NCH)_2$	365	[10]
$SnCl_4$	403	[8]	*Cis*-$SnCl_4$ dipyr.	327,280	[11]
$SnCl_4$	403	[8]	*Trans*-$SnCl_4(SEt_2)_2$	321	[12]

le cas du passage d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique, le nombre des ligands Cl restant constant. Dans le tétraèdre $(CoCl_4)^{2-}$, la fréquence ν_3 de vibration Co—Cl se situe à 297 cm^{-1} [12]. Or le spectre d'absorption du composé présent montre l'existence d'un pic bien défini et très intense à environ 300 cm^{-1}. On en déduit donc que l'atome de cobalt est environné tétraédriquement par quatre atomes de chlore. Les bandes caractéristiques du tétraèdre $(CoCl_4)^{2-}$ mises à part, toutes les autres bandes coïncident exactement avec celles que l'on trouve dans le spectre du dichlorhydrate d'histamine, non seulement en nombre, mais encore en position et surtout en intensité. Ceci confirme l'existence de l'ion diprotoné (Histamine $H_2)^{2+}$.

On peut vérifier cette conclusion de la manière suivante : si le chlorure de cobalt (II) est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique de pH voisin de 1, la solution aqueuse est bleue et le cobalt est alors en totalité sous forme d'ions $(CoCl_4)^{2-}$. L'addition d'une solution de dichlorhydrate d'histamine n'affecte pas la position des bandes d'adsorption spécifiques de l'environnement tétraédrique du cobalt (II). Les cristaux bleus que l'on obtient par lente évaporation de cette solution ont même composition chimique et même spectre d'absorption infrarouge que ceux obtenus à partir de la solution rose. Dès lors, le mécanisme de formation de ce composé à partir de la solution rose apparaît clairement. Par évaporation, la solution se concentre en ions Cl^-, en ions (Hist. $H_2)^{2+}$ et en protons. Le cation

hexaquocobalt se transforme alors en anion tétrachlorocobaltate, puis le sel cristallise.

Afin de vérifier encore une fois cette constitution, l'étude cristallographique des cristaux a été entreprise. La maille cristalline a été caractérisée à partir de clichés de Laue et de précession en utilisant le rayonnement du molybdène. Les paramètres de la maille élémentaire, de symétrie orthorhombique, sont : $a = 7{,}619 \pm 0{,}005$ Å, $b = 21{,}401 \pm 0{,}009$ Å, $c = 7{,}345 \pm 0{,}005$ Å. Les extinctions systématiques $k + l = 2n + 1$ pour le plan $(0kl)$ et $h = 2n + 1$ pour le plan $(h0l)$ conduisent à deux groupes spatiaux : l'un centré $Pnma$ et l'autre non centré $Pna2_1$. La densité des cristaux a été mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1.2-dibromoéthane. La valeur trouvée, $1{,}741 \pm 0{,}004$, montre que la maille élémentaire contient quatre molécules $(CoCl_4)^{2-}$ $(C_5N_3H_{11})^{2+}$ puisque la valeur calculée sur cette base est égale à 1,742.

L'étude structurale de ce composé a été entreprise après enregistrement de 804 taches de diffraction à partir d'un monocristal à l'aide d'un diffractomètre manuel à compteur. Les facteurs de structure ayant été calculés, une carte de Patterson tridimensionnelle a été construite. Elle confirme l'existence du tétraèdre tétrachlorocobaltate (II). Les résultats complets, relatifs à la structure de ce composé cristallisé, feront l'objet d'une publication antérieure.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) J. J. Bonnet, S. Jeannin, Y. Jeannin et S. Rzotkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1145.

(2) J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1329.

(3) J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Acta Crystallographica*, B, 26, 1970, p. 318.

(4) J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 287.

(5) J. J. Bonnet et Y. Jeannin (à paraître).

(6) J. Zarembowitch, *Thèse d'État*, Paris, 1965.

(7) E. L. Grubb et R. L. Belford, *J. Chem. Phys.*, 1963, p. 244.

(8) I. R. Beattie et G. P. Mc Quillan, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1519.

(9) R. J. H. Clarck, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1377.

(10) G. Constant, Y. Jeannin et R. Morancho, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 361.

(11) I. R. Beattie, G. P. Mc Quillan, L. Rule et M. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1514.

(12) I. R. Beattie et L. Rule, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3267.

(13) A. Sabatini et L. Sacconi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 17.

(U. E. R. de Chimie inorganique,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés du système plomb* (II)-*oxygène-thallium* (I) : Tl_2PbO_2 *et* $Tl_6Pb_2O_5$. Note (*) de MM. **René Marchand** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du carbonate de thallium sur l'oxyde de plomb PbO nous a permis d'obtenir les phases inédites Tl_2PbO_2 et $Tl_6Pb_2O_5$. Ces deux phases ont fait l'objet d'une étude sur monocristal. Tl_2PbO_2 cristallise dans le système monoclinique : $a = 10,43 \pm 0,02$ Å, $b = 3,52 \pm 0,01$ Å, $c = 6,87 \pm 0,02$ Å, $\beta = 119^{\circ}0' \pm 10'$; $Z = 2$; les groupes spatiaux possibles sont : $C_{2h}^2(P\,2_1/m)$, $C_2^2(P\,2_1)$. $Tl_6Pb_2O_5$ est de symétrie monoclinique : $a = 28,62 \pm 0,05$ Å, $b = 3,52 \pm 0,01$ Å, $c = 6,79 \pm 0,02$ Å, $\beta = 123^{\circ}0' \pm 10'$; $Z = 2$; les groupes spatiaux possibles sont : $C_{2h}^3(C\,2/m)$, $C_2^3(C\,2)$, $C_s^3(C\,m)$.

Les premiers plombites alcalins bien caractérisés ont été préparés par C. Fouassier et P. Hagenmuller [(1), (2)]. Ces auteurs ont obtenu quatre phases de formules, K_4PbO_3, $K_6Pb_2O_5$, K_2PbO_2 et $K_2Pb_2O_3$ par interaction à 400°C des oxydes PbO et K_2O. R. Scholder et coll. ont mis en évidence quelques plombites de lithium et de sodium de formulation analogue (3).

Nous avons étudié le système Pb^{II}-O-Tl^{I} en chauffant pendant 24 h à 400°C sous atmosphère inerte, des mélanges intimes d'oxyde de plomb PbO et de carbonate de thallium correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/PbO compris entre 2 et 0,5. Les produits obtenus ont été soumis à une étude pyenométrique, à l'analyse radiocristallographique et chimique.

L'analyse chimique du thallium a été effectuée par oxydoréduction à l'aide d'une solution de bromate, le plomb a été déterminé, soit par complexométrie, soit gravimétriquement sous forme de sulfate.

Ces méthodes ont permis d'établir l'existence de deux phases nouvelles Tl_2PbO_2 et $Tl_6Pb_2O_5$ qui sont de couleur noire. Ces composés hygroscopiques sont peu stables thermiquement. Leur dégradation thermique s'effectue, sous vide, avec une vitesse notable dès 350°C, elle conduit à un départ de Tl_2O volatil à cette température et à la formation de PbO. Aucune étape intermédiaire n'a pu être mise en évidence sur les thermogrammes obtenus. Cette instabilité ne saurait surprendre en raison du caractère basique de PbO.

Une étude sur monocristal montre que Tl_2PbO_2 est de symétrie monoclinique, les paramètres sont :

$$a = 10,43 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 3,52 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 6,87 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 119^{\circ}0' \pm 10'.$$

La densité mesurée $d = 9,65$ correspond à deux motifs Tl_2PbO_2 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 9,75$).

La condition d'existence : les taches $0k0$ n'existent que pour $k = 2n$, est compatible avec deux groupes spatiaux : $C_{2h}^2(P\,2_1/m)$ et $C_2^2(P\,2_1)$.

Le spectre Debye-Scherrer de Tl_2PbO_2 a été indexé (tableau).

TABLEAU.

Tl_2PbO_3.

I.	d_{mes} (Å).	h k l.
f	5,90	0 0 1
m	3,35	1 0 $\bar{2}$ 2 0 $\bar{2}$
ttf	3,09	1 1 $\bar{1}$
mf	3,02	3 0 0
F	2,98	0 0 2
tf	2,96	3 0 $\bar{2}$
mf	2,85	2 1 $\bar{1}$
m	2,67	1 1 1
tf	2,49	1 0 2
f	2,47	4 0 $\bar{2}$
f	2,27	2 1 1 0 1 2
mf	2,07	4 0 $\bar{3}$ 2 0 2 5 0 $\bar{2}$
m	1,909	2 1 $\bar{3}$
mf	1,763	1 0 3 5 1 $\bar{1}$
mf	1,750	0 2 0 3 0 2
f	1,678	2 0 $\bar{4}$ 6 0 $\bar{1}$ 4 0 $\bar{4}$
f	1,660	5 1 $\bar{3}$ 2 2 $\bar{1}$
f	1,637	4 1 1
mF	1,605	1 0 $\bar{4}$
mf	1,584	1 1 3
m	1,518	6 0 0 3 2 0 0 2 2
tf	1,496	4 0 2 0 0 4
tf	1,434	1 2 2 4 2 $\bar{2}$
tf	1,375	1 0 4
f	1,270	3 1 $\bar{5}$
mf	1,254	2 0 4
mf	1,241	2 1 $\bar{5}$
mf	1,216	2 2 $\bar{4}$ 6 2 $\bar{1}$

$Tl_8Pb_3O_5$.

I.	d_{mes} (Å).	h k l.
f	6,00	4 0 0
m	3,32	$\bar{6}$ 0 2 4 0 1
f	3,18	$\bar{2}$ 0 2
mF	3,04	$\bar{8}$ 0 2 $\bar{1}$ 1 1
F	3,00	8 0 0
mF	2,86	1 1 1 0 0 2
tf	2,68	$\overline{10}$ 0 2
mF	2,65	$\bar{7}$ 1 1 6 0 1
mf	2,48	2 0 2
f	2,34	$\bar{9}$ 1 1 $\overline{12}$ 0 2
tf	2,14	4 0 2
mf	2,03	$\overline{11}$ 1 1 $\overline{14}$ 0 2 $\overline{12}$ 0 3
m	1,903	$\bar{7}$ 1 3
tf	1,886	6 0 2 $\bar{5}$ 1 3
tf	1,814	$\overline{11}$ 1 3
f	1,784	$\overline{16}$ 0 2
m	1,758	0 2 0 9 1 1
mf	1,659	8 0 2 $\bar{6}$ 0 4
mf	1,618	$\overline{15}$ 1 1 1 1 3
m	1,607	6 2 0 $\overline{14}$ 0 4 $\overline{15}$ 1 3
tf	1,554	4 2 1 $\bar{6}$ 2 2
mf	1,519	8 2 0
mf	1,501	16 0 0 0 2 2
tf	1,485	$\overline{17}$ 1 3 10 0 2
f	1,437	14 0 1 6 0 3 $\overline{15}$ 1 4 2 2 2

L'étude sur monocristal montre que $Tl_6Pb_2O_5$ cristallise dans le système monoclinique, les paramètres sont :

$$a = 28,62 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad b = 3,52 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 6,79 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad \beta = 123^\circ 0' \pm 10'.$$

La densité mesurée $d = 9,85$ implique deux motifs $Tl_6Pb_2O_5$ par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 9,94$).

La condition d'existence : les taches hkl n'existent que pour $h + k = 2n$, est compatible avec trois groupes spatiaux : C^3_{2h}(C 2/m), C^3_2(C 2), C^3_s(Cm). Le spectre de poudre a été indexé (tableau).

Aucune relation d'isotypie n'a été mise en évidence entre Tl_2PbO_2, $Tl_6Pb_2O_5$ et les phases de même formulation du système Pb^{II}-O-K.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) C. Fouassier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1338.

(2) C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1340.

(3) R. Scholder, K. G. Malle, B. Triebskorn, H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, nos 1-2, 1969, p. 41.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés cristallographiques des solutions solides spinelles* Cu (Fe_xMn_{2-x}) O_4. Note (*) de MM. **Gérard Manhès**, **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un mécanisme de transfert de charges est proposé pour tenter d'expliquer les difficultés de préparation des oxydes mixtes $Cu(Fe_xMn_{2-x})O_4$. Ceux-ci sont obtenus à l'état pur à 800°C sous une pression d'oxygène de 3 atm. Le paramètre cristallin varie linéairement avec la composition.

La difficulté de préparation en phase unique de certains manganites a été soulignée par de nombreux auteurs. La présence de cuivre augmente encore l'instabilité thermique de ces composés et rend plus délicate leur préparation à l'état pur.

Ainsi, l'addition de manganèse dans le système $Cu(Fe_xCr_{2-x})\,O_4$ — obtenu facilement par mélange des oxydes à 800°C ([1]) — entraîne des difficultés, voire même des impossibilités de préparation de composés spinelles à l'état pur ([2]).

1. Pour notre part, la synthèse des mixtes $Cu(Fe_xMn_{2-x})\,O_4$ et $Cu(Cr_xMn_{2-x})\,O_4$ suivant les méthodes classiques de préparation des céramiques respectivement décrites par Naïk et Sinha ([3]) (chauffage de 3 jours à 800°C à l'air) et par Miyahara ([4]) (préparation à 950-1150°C) a toujours abouti à la présence d'oxyde cuivrique CuO en plus de la structure spinelle.

La tentative d'obtention du mixte Cu(FeMn) O_4 par chauffage à la même température des spinelles extrêmes $CuFe_2O_4$ et $CuMn_2O_4$ s'est encore révélée négative.

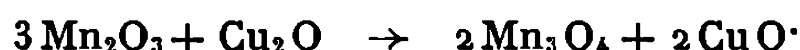
Ces deux séries d'expériences mettent en évidence le caractère déterminant de la stabilité relative des oxydes, puisque l'on atteint le même état d'équilibre par des voies différentes. Dans le tableau I, nous avons relevé les températures de début de réaction de ces oxydes, à l'état libre, en atmosphère normale.

TABLEAU I.

Oxyde.	Réaction.	Température (°C).
Cu O	$2\,CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2\,O_2$	700
Fe_2O_3	$3\,Fe_2O_3 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 1/2\,O_2$	800
Cr_2O_3	Très stable	–
Mn_2O_3	$3\,Mn_2O_3 \rightarrow 2\,Mn_3O_4 + 1/2\,O_2$	950

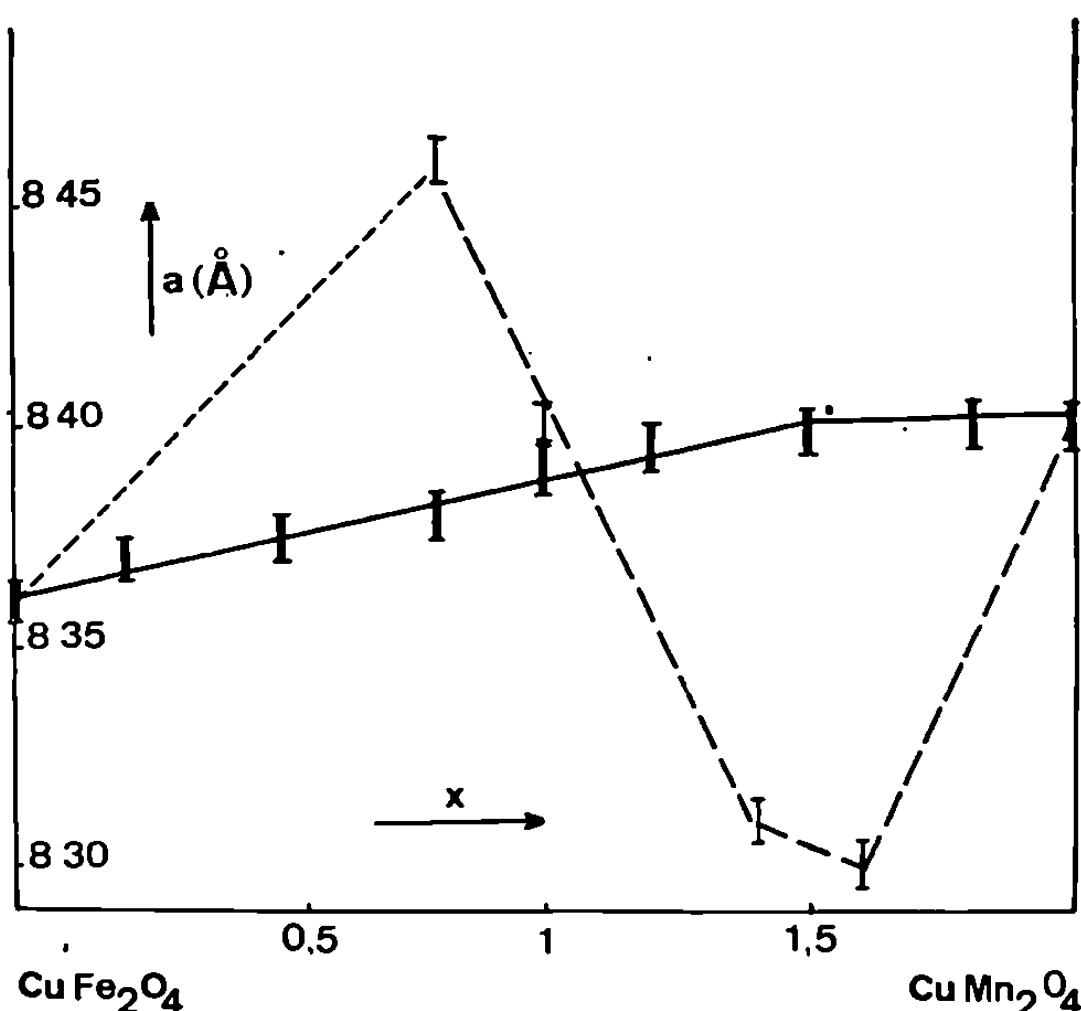
La présence d'oxyde de cuivre CuO dans les composés obtenus par chauffage à 800°C des mélanges d'oxydes CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 ou CuO,

Cr_2O_3, Mn_2O_3 peut s'expliquer par la réduction de Mn_2O_3 à cette température par l'oxyde cuivreux Cu_2O :



$$3\,Mn_2O_3 + Cu_2O \rightarrow 2\,Mn_3O_4 + 2\,CuO\cdot$$

Une partie de Mn_2O_3 est réduite sous forme de Mn_3O_4, tandis que l'autre donne naissance au spinelle par union directe des oxydes initiaux. On comprend ainsi la présence des raies supplémentaires de CuO sur les diagrammes de poudres de ces composés.



Variation du paramètre cristallin avec la composition. En traits pleins, nos résultats; en pointillé, les résultats de Naïk et Sinha.

Mais ce mécanisme réactionnel, confirmé en quelque sorte par la négative [obtention facile du spinelle $Cu(FeCr)O_4$ à cette température], ne suffit plus pour expliquer les résultats obtenus à plus basse température. A 700°C, le mixte $Cu(CrMn)O_4$ est préparé à l'état pur (par calcination des nitrates) ([5]), tandis que le mixte $Cu(FeMn)O_4$ est toujours accompagné de CuO.

On peut envisager que l'énergie thermique à 700°C ne soit plus suffisante pour permettre un transfert de charges direct entre les ions Cu^+ et Mn^{3+}; celui-ci pourrait cependant s'effectuer par l'intermédiaire d'un élément présentant lui aussi plusieurs états d'oxydation stables. Selon cette éventualité, à 700°C :

— le mixte $Cu(FeMn)O_4$ ne peut être obtenu pur, car la présence du fer permet un transfert de charges indirect;

— la préparation de $Cu(CrMn)O_4$ est possible, car le chrome, présentant un seul état d'oxydation stable, ne peut assurer ce transfert;

— pour ces mêmes raisons, on pourrait obtenir le manganite de cuivre $CuMn_2O_4$ à l'état pur.

Le tableau II résume nos différents résultats.

TABLEAU II.

Température de préparation (°C).	$Cu(FeCr)O_4$.	$Cu(CrMn)O_4$.	$Cu(FeMn)O_4$.
900.....	Spinelle + $CuCrO_2$ (mélange d'oxydes)	Spinelle + $CuCrO_2$ (mélange d'oxydes)	Spinelle + CuO (mélange d'oxydes)
800.....	Spinelle pur (mélange d'oxydes)	Spinelle + CuO (mélange d'oxydes)	Spinelle + CuO (mélange d'oxydes)
700.....	–	Spinelle pur (calcination des nitrates)	Spinelle + CuO (calcination des nitrates)

2. Dans la recherche d'une synthèse du mixte $Cu(FeMn)O_4$ à l'état pur, la formation intermédiaire d'oxyde de cuivre monovalent Cu_2O paraît être responsable de la présence d'oxyde divalent CuO dans le produit final. C'est la raison pour laquelle on a envisagé la stabilisation thermodynamique de CuO — et des autres oxydes de fer Fe_2O_3 et de manganèse Mn_2O_3 — en atmosphère oxydante (pression d'oxygène supérieure à la normale).

Une pression d'oxygène de 3 atm permet de préparer le mixte $Cu(FeMn)O_4$ à l'état pur à 800°C (mélanges d'oxydes CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 finement broyés, chauffé à 800°C pendant 100 h en ampoule de silice préalablement remplie d'oxygène à la pression normale). Les composés sont ensuite trempés rapidement dans l'eau glacée.

3. Tous les manganites obtenus à cette température sont des spinelles cubiques. La variation du paramètre a en fonction de la composition x est représentée sur la figure. Elle est régulière et suit approximativement la loi de Végard, contrairement aux résultats de Naïk et Sinha ([3]). Les paramètres des composés extrêmes $CuFe_2O_4$ et $CuMn_2O_4$ correspondent à ceux de la littérature [([4]), ([6])].

La détermination de la distribution cationique de ces composés par diffraction des rayons X et des neutrons fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

([1]) OHNISHI et TERANISHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 35.
([2]) BAFFIER, *Thèse*, Paris, 1970.
([3]) NAÏK et SINHA, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 7, 1969, p. 170.
([4]) MIYAHARA, MYRAMORI et TOKUDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1490.
([5]) MORET, BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).
([6]) ZASLAVSKII et PLAKHTII, *Sov. Phys. Sol. State*, 11, 1969, p. 672.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'étude d'une solution solide entre orthothiogermanate et orthothiosilicate de baryum* $Ba_2(Si_{1-x}Ge_x)S_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Structure cristalline de* Ba_2SiS_4. Note (*) de MM. René Dumail, Michel Ribes et Étienne Philippot, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude d'une solution solide continue $Ba_2(Si_{1-x}Ge_x)S_4$ ($0 \leq x \leq 1$) entre orthothiogermanate de baryum Ba_2GeS_4 et orthothiosilicate de baryum Ba_2SiS_4 a été suivie par analyse radiocristallographique.

A partir des données du diagramme de poudre de Ba_2SiS_4 et en tenant compte des résultats de l'étude structurale de Ba_2GeS_4, la structure de l'orthothiosilicate a été déterminée. Comme pour Ba_2GeS_4, la structure de Ba_2SiS_4 est de type $K_2SO_4\beta$.

Dans une précédente publication [1] nous indiquons les constantes cristallographiques de l'orthothiogermanate et de l'orthothiosilicate de baryum. Ces deux composés cristallisent dans le système orthorhombique, groupe d'espace (D_{2h}^{16}) *Pnma*, avec quatre motifs par maille et les paramètres suivants :

Ba_2GeS_4.	Ba_2SiS_4.
$a = 8,959 \pm 0,005$ Å	$a = 8,923 \pm 0,005$ Å
$b = 6,885 \pm 0,005$ Å	$b = 6,787 \pm 0,005$ Å
$c = 12,218 \pm 0,004$ Å	$c = 12,025 \pm 0,004$ Å

L'analogie structurale que semblent présenter ces deux orthothiocomposés nous a amenés à envisager pour eux l'existence d'une solution solide continue.

A. Étude de la solution $Ba_2(Si_{1-x}Ge_x)S_4$ ($0 \leq x \leq 1$). — Nous avons préparé une série de composés de formule $Ba_2(Si_{1-x}Ge_x)S_4$. Les valeurs de x variant de 0,1 à 0,9 pour des intervalles $\Delta x = 0,1$.

Les différentes compositions de la solution solide sont obtenues par mélanges en proportions convenables :

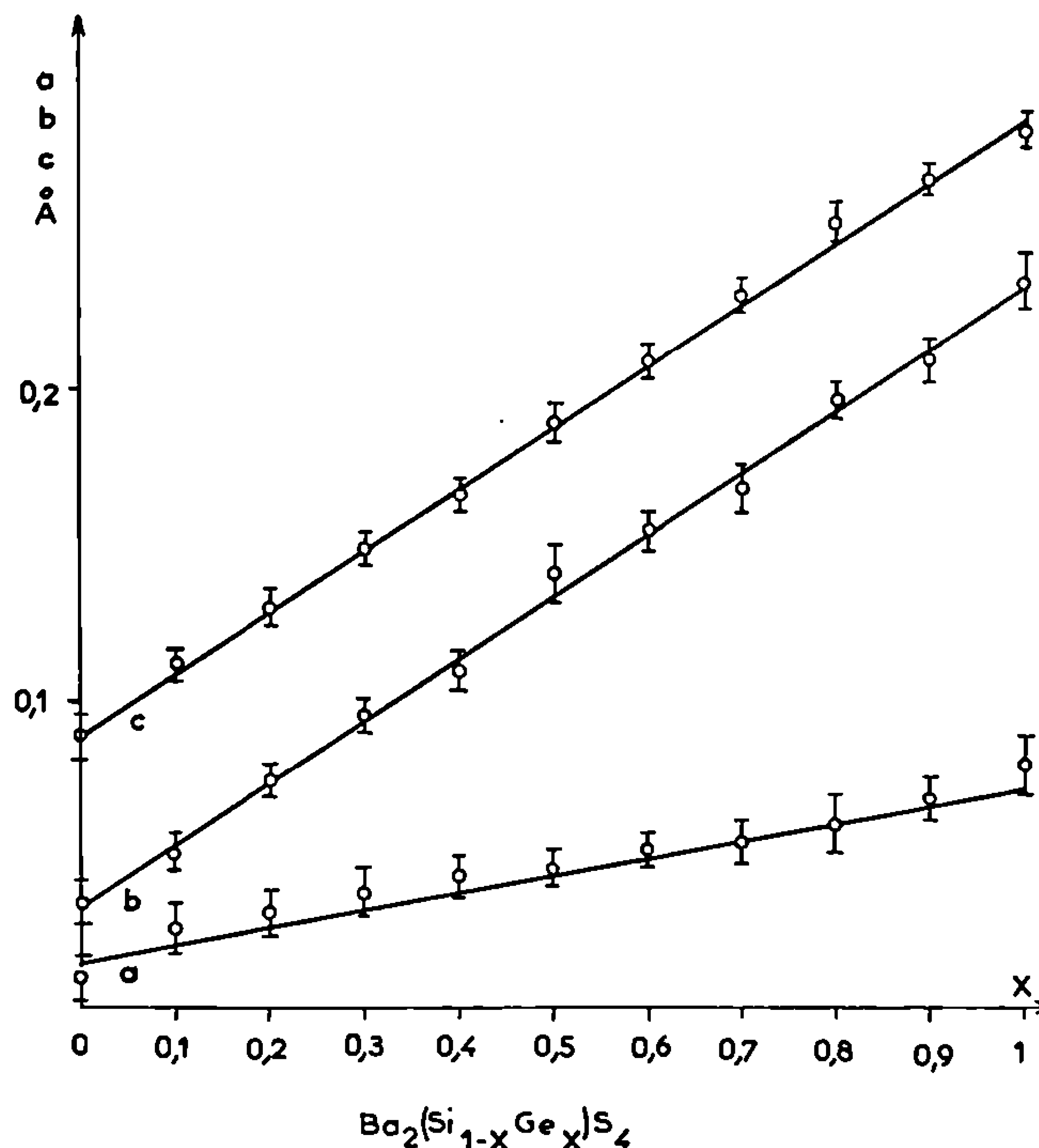
— soit de monosulfure de baryum, disulfure de silicium, disulfure de germanium;

— soit de monosulfure de baryum, silicium, germanium, soufre.

Ces mélanges sont portés à 800°C pendant 48 h, puis à 950°C pendant 6 h, en ampoules de silice scellées sous vide.

Il est à noter que nous n'avons jamais obtenu la solution solide par mélange direct des deux orthothiocomposés. Cette observation est en accord avec celle faite par P. Tarte [2] au cours d'une étude similaire entre orthosilicates et orthogermanates alcalino-terreux.

Nous avons suivi l'évolution de cette solution solide par diffraction de rayons X sur poudre. Une méthode automatique d'affinement des paramètres [3] nous permet d'attribuer les valeurs de *a*, *b*, *c* pour chaque composition de la solution solide avec une bonne précision (quelques millièmes d'angströms). Les résultats rassemblés sur la figure montrent que la variation de ces paramètres obéit à la loi de Végard.



Cette étude confirme donc l'existence d'une solution solide continue entre orthothiosilicate et orthothiogermanate de baryum.

B. STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ORTHOTHIOSILICATE DE BARYUM Ba_2SiS_4. — La grande similitude entre les données cristallographiques de Ba_2SiS_4 et Ba_2GeS_4, l'existence entre ces deux composés d'une solution solide continue $Ba_2(Si_{1-x}Ge_x)S_4$, montrent que Ba_2SiS_4 et Ba_2GeS_4 ont même structure cristalline.

Nous avons déjà prouvé que Ba_2GeS_4 [4] possède une structure de type $K_2SO_4\beta$. Il doit donc en être de même pour Ba_2SiS_4.

Ainsi, à partir de la mesure des intensités des raies de diffraction X sur poudre de Ba_2SiS_4 et des positions atomiques trouvées pour Ba_2GeS_4 [4], nous avons affiné la structure de Ba_2SiS_4 à l'aide d'un programme d'affinement mis au point au laboratoire.

Les mesures d'intensité des raies de diffraction ont été déterminées par comptage en faisant une moyenne sur plusieurs essais différents.

En fin d'affinement, nous arrivons à un facteur de véracité,

$$R = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} = 0,083.$$

Les positions atomiques sont alors :

TABLEAU I.

		$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
Ba (1).........	4 *c*	0,634	0,25	0,408
Ba (2).........	4 *c*	—0,023	0,25	—0,329
Si.............	4 *c*	0,221	0,25	0,408
S (1)...........	4 *c*	—0,012	0,25	0,403
S (2)...........	4 *c*	0,318	0,25	0,563
S (3)...........	8 *d*	0,342	—0,033	0,361

Dans le tableau suivant nous avons rassemblé la succession des intensités observées (I_0) et calculées (I_c) pour les différents angles de diffraction (θ_0) (rayonnement CuK_{α_1}).

Dans le tétraèdre SiS_4, la distance moyenne Si-S = 2,17 Å, valeur qui se trouve en bon accord avec celles relevées dans la littérature [(5), (6)].

TABLEAU II.

θ_0.	I_0.	I_c.	θ_0.	I_0.	I_c.
10,60...........	12,3	12,89	20,49...........	29,3	28,80
11,04...........	100	98,24	21,35...........	13,9	15,30
11,92...........	18,7	16,61	21,63...........	22,0	21,61
12,15...........	13,4	20,66	21,95...........	20,2	23,82
12,45...........	41	55,52	22,42...........	36,6	33,46
12,89...........	43,2	50,21	22,76...........	7,3	10,81
13,12...........	82,7	82,14	23,02...........	13,5	12,81
14,05...........	10,4	8,96	23,21...........	8,1	7,16
14,90...........	66,2	63,79	23,71...........	18,6	13,29
15,45...........	68,6	67,18	24,92...........	5,6	5,45
15,69...........	15,9	17,31	25,41...........	8,6	8,02
15,94...........	42,5	34,56	25,61...........	12,6	12,91
16,56...........	15,5	14,84	25,87...........	16,6	17,95
16,90...........	94,8	95,47	26,74...........	6,3	5,45
18,04...........	39,4	39,78	27,02...........	22,8	23,5
18,21...........	13,4	13,03	27,56...........	18,7	17,82
18,81...........	27,6	23,95	28,59...........	10,8	9,92
19,21...........	7,0	10,03	29,26...........	11,0	10,39
19,38...........	14,6	13,29	29,60...........	3,3	3,57
19,85...........	14,4	9,84	29,91...........	14,7	11,92
20,10...........	53,0	52,72	30,26...........	17,8	17,96

L'environnement des cations baryum est constitué de polyèdres quelconques à 8 et 9 atomes de soufre.

L'orthothiosilicate de baryum Ba_2SiS_4 comme l'orthothiogermanate de baryum Ba_2GeS_4 et l'orthosilicate correspondant Ba_2SiO_4 ([7]), possède donc bien une structure de type $K_2SO_4\beta$.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 710.

([2]) P. Tarte, *Thèse d'Agrégation de l'Enseignement supérieur*, Bruxelles, 1965.

([3]) A. Norbert et M. Maurin, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

([4]) M. Ribes et M. Maurin, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 75.

([5]) G. Rocktaschel, W. Ritter et A. Weiss, *Z. Naturf.*, 19 *b*, 1964, p. 958.

([6]) A. Hardy, G. Perez et J. Serment, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2638.

([7]) H. Uchikawa et K. Tsukiyama, *J. Ceram. Assoc. Japan*, 73, (5), 1965, p. 106.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction de* V_2O_5 *par l'hydrogène naissant en présence d'ions potassium.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo, Gérard Laplace** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de V_2O_5 par le zinc en milieu acide acétique-acétate de potassium conduit à la phase $K_2V_3O_8$. L'ATG et l'ATD ont permis d'étudier son oxydation et sa réduction en fonction de la non stœchiométrie : la phase nouvelle $K_{0,65}V_2O_5$ basse température, a été décelée.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que la réduction de V_2O_5 par le zinc en milieu chlorure d'ammonium permettait de mettre en évidence la phase $(NH_4)_2V_3O_8$ dans laquelle le vanadium est au degré d'oxydation 4,66. Il nous a semblé intéressant d'examiner la réaction en présence d'ions potassium.

Des mélanges en proportions constantes d'hémipentoxyde, eau, zinc en copeaux et tampons acide acétique-acétate de potassium sont portés à l'ébullition à reflux. Les résidus isolés après des temps de contact variables sont filtrés, lavés à l'eau et séchés à l'air. Le dosage permet de suivre, pour différents pH, l'évolution du degré d'oxydation du vanadium en fonction du temps de réduction (*voir* courbe).

Dans le cas de pH compris entre 5,35 et 5,85 un palier apparaît pour la valeur 4,66 du degré d'oxydation. Le composé correspondant se présente sous la forme d'une poudre noire. L'analyse chimique permet de lui attribuer la formule $K_2V_3O_8$ ou $4V_2O_5$-$2V_2O_4$-$4K_2O$.

Trouvé : % V^{IV} : 14; % V^{V} : 28,5; V^{V}/V^{IV} : 2,03; % K : 22.

Théorique : % V^{IV} : 14,2; % V^{V} : 28,4; V^{V}/V^{IV} : 2; % K : 21,8.

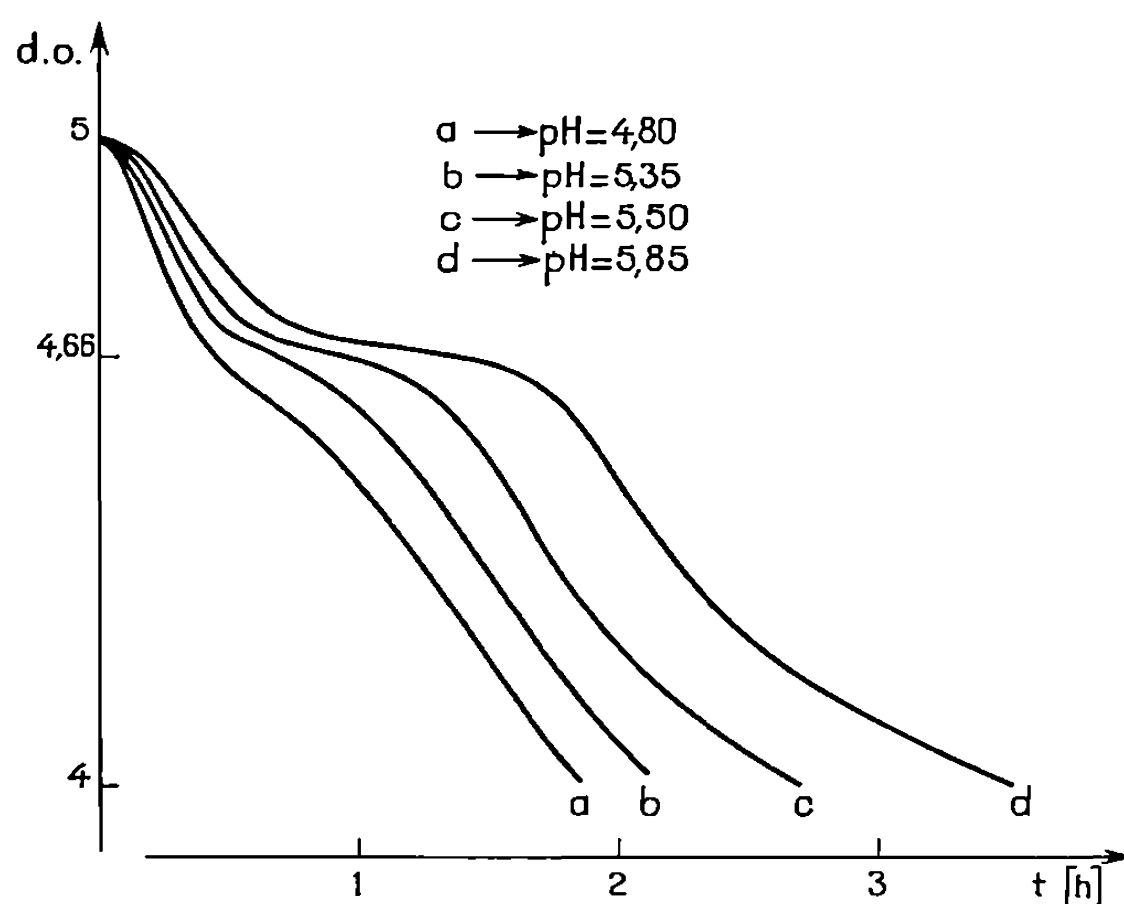
La réduction, très lente pour les $pH \geqq 6$, devient trop rapide dans le cas de $pH < 5,35$ où une simple cassure se manifeste sur la courbe. Contrairement au cas de l'ammonium, l'hexavanadate n'a pas le temps de se former, il n'apparaît qu'en absence de réduction.

La phase $K_2V_3O_8$ a été mise en évidence pour la première fois lors de l'étude à 550°C, en tubes scellés, du système ternaire K_2O-V_2O_5-V_2O_4 [2] : elle présente un grand domaine d'homogénéité bidimensionnel qui s'étend de la composition $K_2V_3O_8$ à celles d'hypovanadates de compositions comprises entre $K_2V_6O_{13}$ et $K_2V_8O_{17}$. La présence de cette unique phase, même après chauffage en tubes scellés, dans l'examen des résidus entre les degrés d'oxydation 4,66 et 4, confirme l'étendue de la non-stœchiométrie : au degré d'oxydation 4, le composé existant a une formule voisine de $K_2V_8O_{17}$ et appartient toujours à la même phase.

$K_2V_3O_8$ prend aussi naissance lors du chauffage à reflux d'une solution contenant du sulfate de vanadyle et du métavanadate de potassium dans

le rapport $VOSO_4/KVO_3 = 1/2$, le pH étant fixé vers 5,5 par addition d'acide acétique et d'acétate de potassium. Les essais de préparation, dans des rapports différents, n'ont jamais conduit à la phase pure : il faut admettre qu'en solution, c'est uniquement dans la composition $K_2V_3O_8$ que la phase précipite.

L'analogie entre les sels d'ammonium et de potassium s'explique par la fixation au même anion des ions NH_4^+ ou K^+. Il est facile en effet de passer d'un sel à l'autre : la solution sulfurique de $K_2V_3O_8$ donne naissance à $(NH_4)_2V_3O_8$ après addition d'ammoniaque (pH 8,5) et ébullition à reflux.



Le composé d'ammonium dissous dans KOH se trasnforme en $K_2V_3O_8$ par chauffage après addition d'acide acétique (pH 5).

L'analogie se retrouve dans la structure : les phases de composition $M_2V_3O_8$ présentent une symétrie quadratique avec les paramètres

$a = 8,897 \mp 0,001$ Å et $c = 5,246 \mp 0,002$ Å pour $K_2V_3O_8$ (²)

et

$a = 8,88 \mp 0,01$ Å et $c = 5,56 \mp 0,01$ Å pour $(NH_4)_2V_3O_8$.

La réduction de $K_2V_3O_8$ par l'hydrogène commence vers 450°C et donne un composé, stable entre 490 et 500°C, auquel il faut attribuer la formule $K_2V_3O_7$ ou $6V_2O_4$-$4K_2O$. Cet hypovanadate se retrouve pur, pour la valeur $x = 0,4$, lors du chauffage en atmosphère d'hélium de mélanges contenant $(1 - x)$ V_2O_4 et x K_2CO_3.

Cette étude peut également être suivie par thermogravimétrie, l'allure des courbes dépend alors de la valeur de x : pour x compris entre 0,20 et 0,23, la phase $K_2V_3O_8$ existe pure vers 450°C; pour $x = 0,4$, elle se forme

encore à 450°C mais réagit vers 480°C avec le carbonate en excès pour donner à 530°C la phase $K_2V_3O_7$ pure. Les phénomènes observés pour $x > 0,4$ sont les mêmes, mais les produits obtenus sont alors des mélanges de $K_2V_3O_7$ et de K_2CO_3. Ces résultats confirment l'existence, dans le système V_2O_4-K_2O, de deux phases $K_2V_3O_7$ et $K_2V_3O_8$ en accord avec les travaux antérieurs ([3]) et mettent en évidence la formation facile de cette deuxième phase.

TABLEAU.

4 θ.	I.	*d.*	4 θ.	I.	*d.*
14,30.........	mF	12,353	57,48.........	f	3,103
14,92.........	f	11,840	58,96.........	F	3,027
16,25.........	f	10,872	59,26.........	mF	3,012
27............	f	6,553	67,30.........	mF	2,661
28,14.........	mF	6,289	69,20.........	f	2,590
29,01.........	f	6,101	70,24.........	f	2,553
33............	mF	5,368	71,75.........	mF	2,501
40,44.........	f	4,388	76,57.........	mF	2,349
43,96.........	mF	4,040	77,65.........	f	2,317
46,07.........	mF	3,858	84,88.........	f	2,128
50,63.........	f	3,515	87,55.........	mF	2,066
51,18.........	f	3,478	89,50.........	mF	2,023
53,68.........	F	3,319	99,30.........	F	1,834
54,71.........	f	3,275	115............	f	1,601
55,76.........	F	3,197	118,24.........	f	1,561

L'oxydation de la phase $K_2V_3O_8$, suivie par ATG conduit à des mélanges de vanadates dont la nature dépend de la composition exacte de départ.

L'oxydation de $K_2V_3O_8$ se fait en une seule étape. Le produit obtenu à 500°C ne contient que du vanadium V, l'analyse par diffraction X montre qu'il s'agit d'un mélange de KVO_3 et du vanadate $K_3V_5O_{14}$. Ce dernier vanadate isolé lors de l'étude du système KVO_3-V_2O_5 [([3]), ([4])], peut aussi être préparé par chauffage à 150°C, du précipité obtenu par addition d'alcool à une solution de KVO_3 acidifiée vers pH 6 par l'acide acétique.

Dans le cas d'échantillons correspondant à des compositions situées à droite de la ligne 3,33 $V_2O_4.K_2O$-3,33 $V_2O_5.K_2O$, les courbes thermopondérales mettent en évidence vers 430° la formation d'un composé nouveau qui évolue pour donner à 540° la phase ψ dont le domaine a été déterminé par Pouchard ([3]).

La phase isolée au palier se présente sous la forme d'une poudre verdâtre caractérisée par son spectre de diffraction X (tableau).

Elle se retrouve dans l'étude en tubes scellés, à 260°C, du système $V_2O_5K_x$ où elle apparaît pure pour la valeur $x = 0,65$. Il faut noter, cependant qu'elle n'est pas la phase ν'_β obtenue à 550°C par Pouchard ([3]) : il s'agit de la forme basse température ν'_α qui redonne à 490° (pic endothermique en ATD) la forme ν'_β.

Le domaine d'existence de ν'_α est plus grand que celui de ν'_β, il s'étend en particulier à droite de la ligne des bronzes comme le confirment les essais thermogravimétriques et les travaux en cours.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) TUDO, LAPLACE et JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1112.
(2) POUCHARD, GALY, RABARDEL et HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1943.
(3) POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4271; *Thèse Docteur ès sciences*, Bordeaux, 1967.
(4) LUKACS, STRUSIEVICI et LITEANU, *Revue Roumaine de Chimie*, 13, 1968, p. 95.

(*Institut Universitaire de Technologie,
80-Amiens, Somme*
et *Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
33, rue Saint-Leu, 80-Amiens,
Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation d'un nitrure double de germanium et manganèse.* Note (*) de MM. **Jean Guyader**, **Marcel Maunaye** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le nitrure double $MnGeN_2$ est obtenu à 850°C, par action de l'ammoniac sur un mélange pulvérulent des métaux ou de divers composés binaires de ceux-ci ou encore sur les germanates de manganèse. On a mis en évidence, par analyse chimique, un domaine de non-stœchiométrie. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 5{,}486$ Å, $b = 6{,}675$ Å, $c = 5{,}426$ Å. $MnGeN_2$ est assez stable à l'air mais les solutions acides diluées l'hydrolysent complètement. Chauffé sous vide ou sous azote, il se décompose avec départ de ce gaz; l'action de l'oxygène conduit au métagermanate de manganèse. Il est antiferromagnétique; le point de Néel se situe vers 175°C.

Les nitrures ternaires de formule $A^{II}B^{IV}N_2$ (B^{IV} = Si ou Ge) connus jusqu'ici [(1) à (7)] mettent tous en jeu un élément du groupe II *a* ou II *b*. Il était intéressant de vérifier si un élément de transition dans son degré d'oxydation II pouvait conduire à un composé du même type. Tous les corps précédemment cités étant tétraédriques selon la nomenclature proposée par Parthé (8), nous avons choisi d'abord le manganèse pour lequel la coordinence 4 n'est pas inconnue.

La seule étude du système manganèse-germanium-azote est due à Stadelmaier et Fraker (9) qui ont fait agir un mélange d'ammoniac et d'hydrogène, à 600°C, sur des alliages manganèse-germanium sans pouvoir mettre en évidence de composé défini. D'autre part, la synthèse des nitrures ternaires contenant du germanium a toujours été faite en présence d'ammoniac mais aux environs de 800°C.

Après 15 h de chauffage à 850°C, sous un fort courant d'ammoniac (débit : 15 l/h), un mélange en proportions équivalentes des deux métaux pulvérisés donne selon la réaction

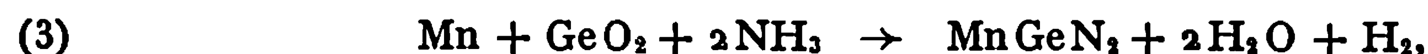

$$(1)\qquad Mn + Ge + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + 3H_2$$

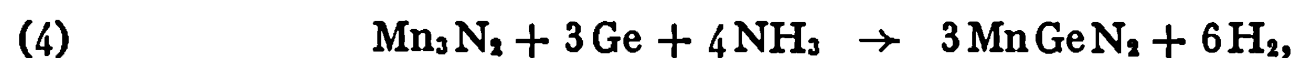
un produit marron caractérisé par un diagramme Debye-Scherrer original.

Les modes de formation de ce composé sont très nombreux. On obtient toujours le nitrure double de germanium et manganèse $MnGeN_2$ quelle que soit la nature des produits de départ : élément, nitrure ou oxyde.

Les réactions que nous avons étudiées sont indiquées à la suite.


$$(2)\qquad 3Mn + Ge_3N_4 + 2NH_3 \rightarrow 3MnGeN_2 + 3H_2,$$

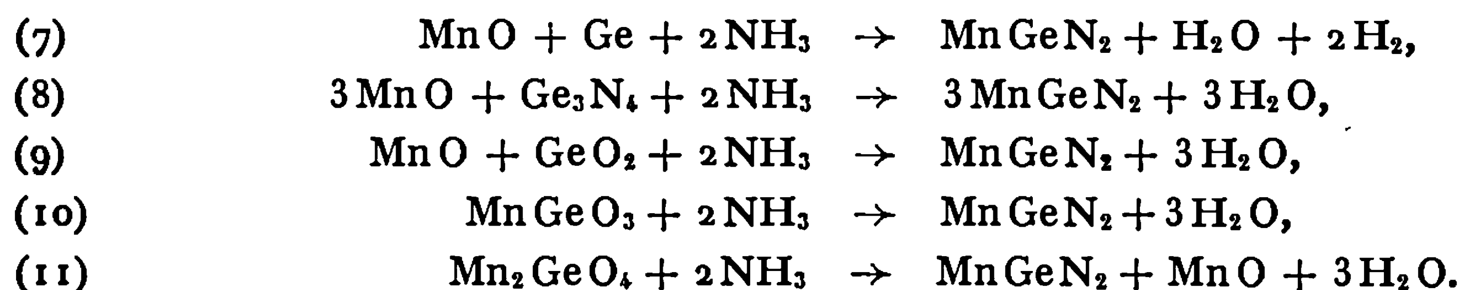

$$(3)\qquad Mn + GeO_2 + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + 2H_2O + H_2,$$


$$(4)\qquad Mn_3N_2 + 3Ge + 4NH_3 \rightarrow 3MnGeN_2 + 6H_2,$$


$$(5)\qquad Mn_3N_2 + Ge_3N_4 \rightarrow 3MnGeN_2,$$


$$(6)\qquad Mn_3N_2 + 3GeO_2 + 4NH_3 \rightarrow 3MnGeN_2 + 6H_2O.$$

[En accord avec Hägg [10], nous formulons Mn_3N_2 le nitrure de manganèse que nous avons utilisé bien que ce corps, dont la composition varie avec les conditions de préparation, présente un taux d'azote de 17 % (% N calculé pour Mn_3N_2 = 14,5 %)] :



$$(7) \quad MnO + Ge + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + H_2O + 2H_2,$$
$$(8) \quad 3MnO + Ge_3N_4 + 2NH_3 \rightarrow 3MnGeN_2 + 3H_2O,$$
$$(9) \quad MnO + GeO_2 + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + 3H_2O,$$
$$(10) \quad MnGeO_3 + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + 3H_2O,$$
$$(11) \quad Mn_2GeO_4 + 2NH_3 \rightarrow MnGeN_2 + MnO + 3H_2O.$$

La formule $MnGeN_2$ a été établie d'après les résultats de l'analyse chimique d'un nitrure préparé suivant la réaction (10) :

$MnGeN_2$: calculé %, Mn 35,32; Ge 46,67; N 18,01; trouvé %, Mn 35,5; Ge 46,2; N 17,75.

Dans le cas des réactions (1) à (9), l'analyse radiocristallographique de produits préparés entre 720 et 800°C montre, à côté du $MnGeN_2$ déjà formé et du nitrure ou du protoxyde de manganèse résiduel, la présence d'une importante quantité de germanium élémentaire même lorsqu'il ne préexiste pas dans le mélange de départ. Ceci peut s'expliquer si la stabilité thermique du nitrure de germanium est diminuée par la présence des composés du manganèse comme elle l'est par celle des dérivés calciques ainsi que nous l'avons déjà signalé [6]. Si les réactions ont lieu à 850°C, le germanium, déjà présent ou formé au cours du chauffage, se sublime de façon appréciable avant de réagir ce qui conduit à des produits enrichis en manganèse.

Voici, par exemple, les résultats de l'analyse d'un nitrure obtenu par la réaction (1) :

$$Mn = 35,8\,\%, \quad Ge = 45,9\,\%, \quad N = 18\,\%, \quad \frac{Mn}{Ge} = 1,03.$$

En faisant varier le rapport Mn/Ge dans le mélange de départ, nous avons constaté qu'il existe un large domaine de non-stœchiométrie pour lequel les diagrammes de poudre ne montrent aucune variation des distances interréticulaires.

Le diagramme Debye-Scherrer de $MnGeN_2$ peut être comparé à celui de $ZnGeN_2$ ou de $MgGeN_2$ dont les structures diffèrent notamment par l'occupation des positions cationiques, ordonnée pour celui-ci et désordonnée pour celui-là. La présence de raies de faible intensité implique un ordre entre les deux cations. Les composés du manganèse et du magnésium sont donc isotypes.

Ceci permet de définir une maille élémentaire orthorhombique dont les paramètres sont : $a = 5,486\ (6)$ Å, $b = 6,675\ (10)$ Å, $c = 5,426\ (5)$ Å. Nous donnons entre parenthèses la valeur de l'écart type. La densité a été trouvée égale à 4,96 par mesure de la poussée hydrostatique dans le

TABLEAU.

h k l.	d_{obs}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d_{obs}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 0...	4,25	4,238	7	1 2 2...	1,929	1,930	15
0 1 1...	4,10	4,125	5	2 0 2...	1,892	1,896	10
1 2 0...	2,85	2,851	35	2 1 2...	1,825	1,824	< 1
2 0 0...	2,74	2,743	25	2 3 0...	1,728	1,728	< 1
0 0 2...	2,63	2,623	52	3 1 1...	1,668	1,672	13
1 2 1...	2,51	2,502	100	0 4 0...		1,669	
2 0 1...	2,43	2,431	32	3 2 0...	1,604	1,604	22
2 1 1...	2,29	2,284	2	3 2 1...	1,536	1,534	1
1 1 2...	2,23	2,230	2	1 2 3...	1,492	1,491	31
0 2 2...	2,06	2,062	2				
1 3 0...		2,062					
0 3 1...		2,048					

tétrachlorométhane. Ceci correspond à Z = 4 unités formulaires par maille. La détermination complète de la structure est actuellement en cours.

$MnGeN_2$ est assez stable à l'air. Mis en suspension dans l'eau distillée, il est complètement hydrolysé au bout de 24 h avec formation d'un précipité d'oxydes de manganèse. En milieu acide très dilué ($\simeq$ 0,02 N) et dans les mêmes conditions, la mise en solution est totale. Toutes nos analyses ont été effectuées après une telle attaque.

La stabilité thermique de $MnGeN_2$ a été étudiée au moyen d'un thermoanalyseur « Mettler ». La décomposition avec départ d'azote intervient à 690°C sous un vide de 10^{-5} Torr et à 750°C dans une atmosphère d'azote pur et sec. Sous courant d'oxygène, le gain de masse commence dès 350°C et conduit finalement au métagermanate de manganèse.

Une étude magnétique préliminaire a révélé que $MnGeN_2$ est antiferromagnétique. Le point de Néel est voisin de 175°C.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

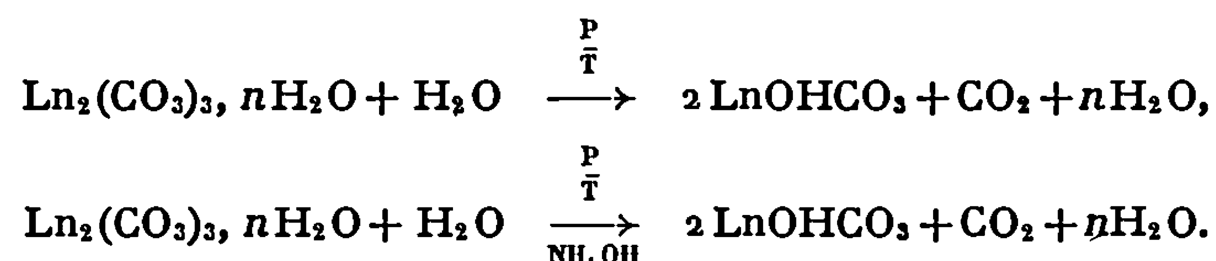
(1) P. ECKERLIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 113.
(2) J. DAVID et J. LANG, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005.
(3) Y. LAURENT, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1019.
(4) J. GAUDE et J. LANG, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1785.
(5) J. DAVID et J. LANG, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 581.
(6) J. GUYADER et J. LANG, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 937.
(7) M. MAUNAYE et J. LANG, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 793.
(8) E. PARTHÉ, *Crystal Chemistry of tetrahedral structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964.
(9) H. H. STADELMAIER et A. C. FRAKER, *Z. Metallk.*, 53, 1963, p. 48.
(10) G. HAGG, *Z. Physik. Chem.*, B 4, 1929, p. 436.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation par voie hydrothermale d'hydroxycarbonates d'éléments des terres rares, et des produits correspondants obtenus par substitution de* OH *par* Cl; *détermination des principaux caractères cristallographiques.* Note (*) de M. **Roger Aumont**, Mlle **Françoise Genet**, MM. **Michel Passaret** et **Yves Toudic**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours d'essais de préparation par voie hydrothermale dans des solutions contenant des ions Cl^-, de petits cristaux de carbonate de néodyme en vue du dopage de cristaux de carbonate de strontium, nous avons obtenu des petits cristaux très bien formés et très colorés. Ceux-ci présentent un ensemble de caractères qui ont fait penser qu'ils appartiennent à la famille de la bastnaésite (Ce, La) FCO_3 : de faciès hexagonal, ils sont uniaxes positifs, fortement biréfringents, piézoélectriques et très peu solubles dans les acides; leur formule serait, par analogie avec celle de la bastnaésite, Nd (OH, Cl) CO_3. Des analyses qualitatives par spectroscopie dans l'infrarouge ont montré la présence des ions CO_3^{2-} et OH^-; la présence de chlore a été établie par spectroscopie d'émission dans l'ultraviolet lointain.

Nous avons entrepris l'étude des conditions hydrothermales dans lesquelles on peut obtenir les composés hydrocarbonatés correspondant aux éléments des terres rares suivants : La, Nd, Sm, Gd; les synthèses ont été effectuées dans un domaine de températures comprises entre 250 et 350°C et de pressions comprises entre 300 et 400 bars, dans diverses solutions et selon les schémas réactionnels suivants (où Ln représente un élément de la série des lanthanides) :



$$Ln_2(CO_3)_3, nH_2O + H_2O \xrightarrow{P,\,T} 2\,LnOHCO_3 + CO_2 + nH_2O,$$

$$Ln_2(CO_3)_3, nH_2O + H_2O \xrightarrow[NH_4OH]{P,\,T} 2\,LnOHCO_3 + CO_2 + nH_2O.$$

Dans des solutions de soude, la réaction conduit à la formation des hydroxydes des éléments des terres rares.

En prenant comme milieu réactionnel des solutions de chlorure d'ammonium, on obtient dans ce domaine de températures et de pressions des hydrocarbonates où les ions OH^- sont partiellement substitués par des ions Cl^-. Les produits obtenus sont identiques si l'on utilise comme produit de départ le carbonate ou l'hydroxycarbonate de terre rare. Plus la concentration en chlorure d'ammonium est élevée, plus la chloruration est importante; cependant, si la concentration de la solution en chlorure d'ammonium est supérieure à 20 moles/l, on obtient une autre phase de composition et de structure différentes dont nous poursuivons l'étude.

Les éléments des terres rares ont été dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique; cette méthode a permis également de doser le chlore après dissolution du produit et précipitation du chlore sous forme de chlo-

rure d'argent. L'analyse thermique gravimétrique et différentielle confirme les formules attribuées aux différents composés; elle permet de distinguer les produits contenant du chlore des produits totalement hydroxylés (*fig.* 1); dans les deux cas, les produits intermédiaires sont bien définis et ont pu

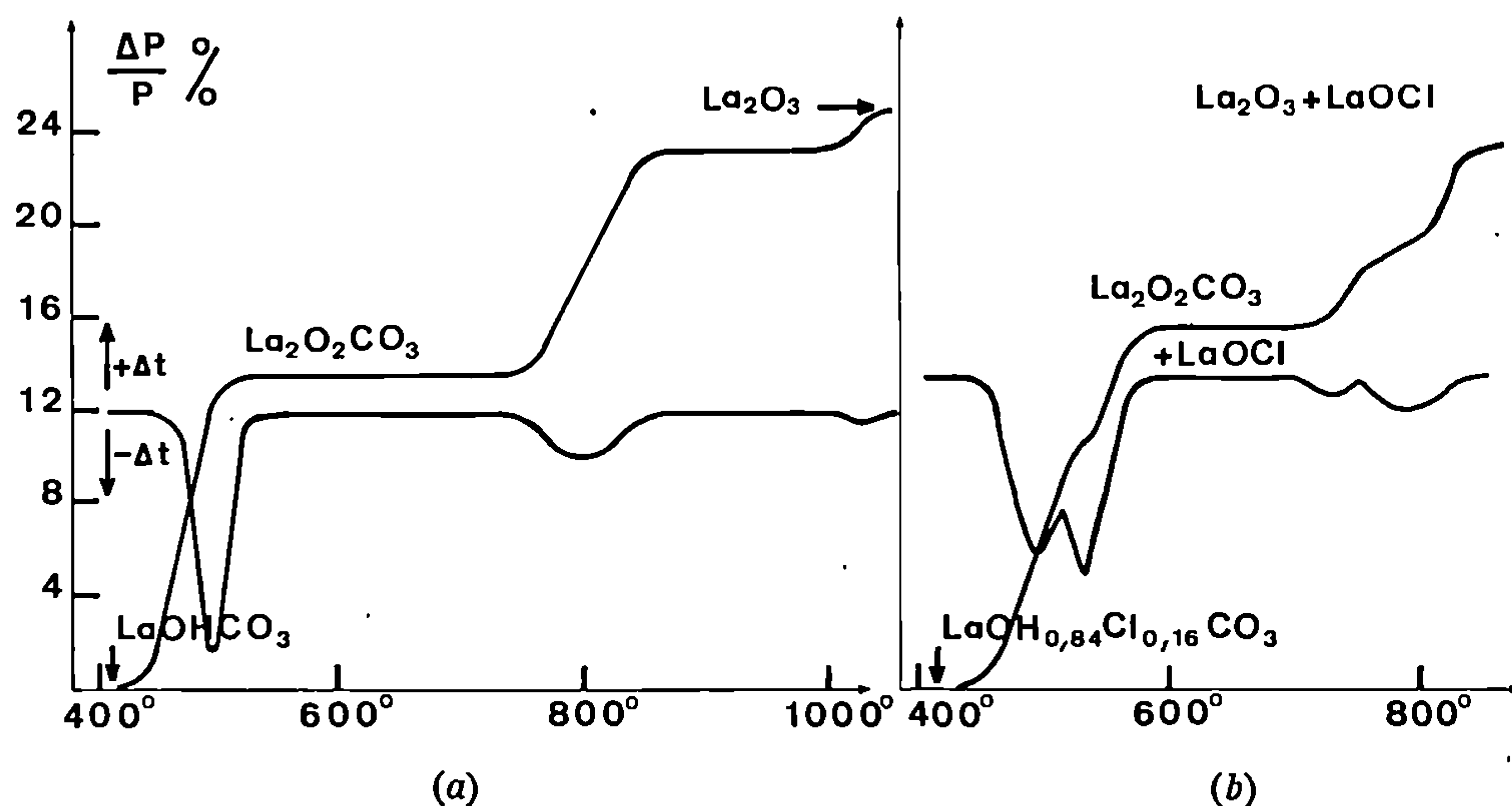


Fig. 1.

(*a*) Décomposition thermique de $LaOHCO_3$.

(*b*) Décomposition thermique d'un produit pour lequel l'analyse chimique conduit à la formule $La(OH)_{0,84}Cl_{0,16}CO_3$.

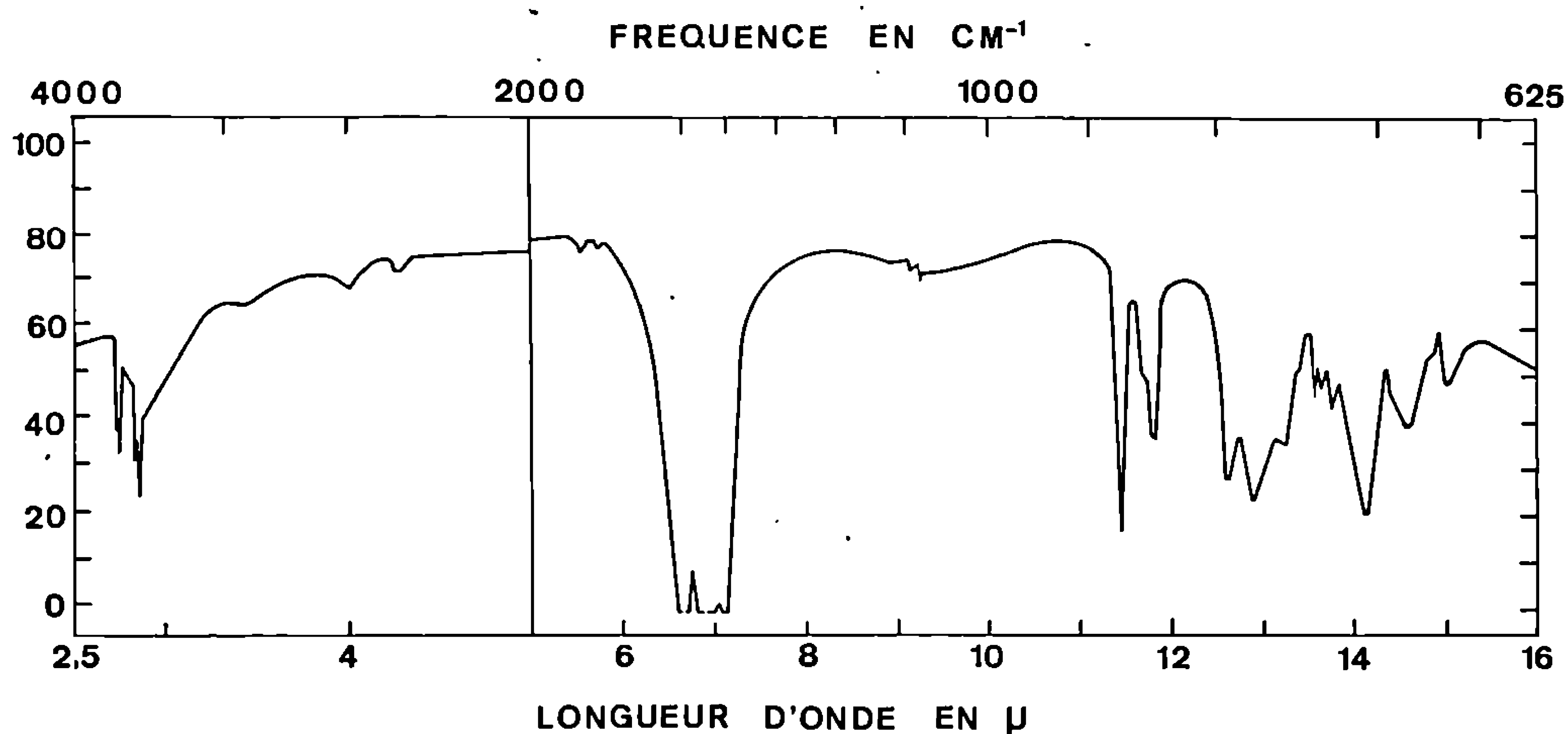


Fig. 2. — Spectre d'absorption infrarouge de $LaOHCO_3$.

être identifiés par leur diagramme de rayons X; ces derniers sont identiques à ceux obtenus par Turcotte, Sawyer et Eyring [1] au cours de la décomposition thermique des oxalates d'éléments des terres rares. Les spectres infrarouges (*fig.* 2) montrent des bandes d'absorption correspondant aux ions CO_3^{2-} et OH^-; il n'existe pas de bande correspondant à de l'eau d'hydratation. Les différentes fréquences correspondant aux principales bandes

TABLEAU.

Paramètres et distances réticulaires
(diagrammes de Seeman Bohlin en rayonnement doublement focalisé)
de quelques chlorocarbonates.

		La.	Nd.	Sm.	Gd.
a..........		12,57 ± 0,09 Å	12,30 ± 0,02 Å	12,20 ± 0,02 Å	12,08 ± 0,02 Å
c..........		10,02 ± 0,02 Å	9,94 ± 0,02 Å	9,80 ± 0,02 Å	9,76 ± 0,02 Å
h k l.	I.	$d_{(hkl)}$.	$d_{(hkl)}$.	$d_{(hkl)}$.	$d_{(hkl)}$.
1 0 1...	f	7,43	–	–	–
1 1 0...	f	6,36	6,32	–	–
2 0 0...	f	–	5,47	–	–
0 0 2...	–	5,05	4,99	4,92	4,86
2 1 0...	f	4,15	–	–	–
3 0 0...	F	3,66	3,60	3,51	3,48
0 0 3...	f	–	3,31	–	–
1 0 3...	f	3,25	3,22	–	–
2 1 2...	f	–	3,17	–	–
3 0 2...	F	2,96	2,91	2,85	2,83
2 0 3...	f	2,86	–	–	–
2 2 2...	f	2,68	–	–	–
4 0 0...	f	–	2,72	–	–
2 1 3...	f	2,60	–	–	–
0 0 4...	M	2,52	2,48	–	–
3 2 0...	f	–	2,45	2,44	2,43
1 1 4...	f	2,32	2,31	–	–
2 0 4...	f	2,25	2,30	–	–
4 1 2...	f	2,16	–	–	–
4 0 3...	M	2,11	2,07	2,02	2,01
3 0 4...	M	2,07	2,04	2,00	1,99
3 3 2...	M	1,95	–	–	–
5 0 2...	f	–	1,95	–	–
5 1 0...	M	–	1,91	1,87	1,86

d'absorption présentes dans le spectre ([2]) sont : pour CO_3^{2-} : ν_1(1085 et 1100 cm^{-1}), ν_2(875 cm^{-1}), ν_3(1515-1480, 1460-1440 et 1420-1410 cm^{-1}), ν_4(725 et 695 cm^{-1}) et pour OH^- : ν_{S1}(3 625 et 3 640 cm^{-1}), ν_{S2}(3 470, 3 475, 3 487 et 3 495 cm^{-1}).

On peut observer que ces produits formés par voie hydrothermale sont différents des hydroxycarbonates hydratés obtenus à partir de carbonates normaux par Caro et Lemaitre-Blaise ([3]) à température et pression ordinaires et des fluoearbonates obtenus par Fridman et Gorokhov ([4]).

Les composés dont nous avons fait la synthèse se présentent en général sous forme de petits cristaux pouvant atteindre 1 mm dans leur plus grande dimension après 4 jours de réaction. Ils se présentent le plus souvent sous forme de prismes hexagonaux bipyramidés (formes {10.0} et {10.1}), la forme {00.1} est moins fréquente. Ces cristaux sont uniaxes positifs et très biréfringents.

L'étude radiocristallographique a montré que le volume de la maille hexagonale était environ trois fois celui de la maille de la bastnaésite [Donnay et Donnay ([5])], le paramètre a étant environ celui de la bastnaésite multiplié par $\sqrt{3}$. Le tableau donne les paramètres (d'après des mesures faites sur des monocristaux) et les diagrammes de poudre indexés pour les composés des éléments des terres rares suivants : La, Nd, Sm, Gd. Le groupe de symétrie déduit de l'observation des extinctions systématiques et compte tenu de l'observation d'un effet piézoélectrique peut être $P\,6_3$ ou $P\,6_3 22$; l'interprétation du spectre infrarouge ([2]) est plutôt en faveur de $P\,6_3 22$; dans les deux cas l'ion CO_3^{2-} n'a pas de symétrie ternaire, cela a également été constaté pour la bastnaésite [Donnay et Donnay ([5])] et la vatérite [Khami ([6])]. Nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de ces composés.

Compte tenu des propriétés physiques observées, il semble souhaitable de poursuivre l'étude systématique de cette classe de composés qui peuvent présenter un intérêt dans leur utilisation en optique.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) R. P. Turcotte, J. O. Sawyer et L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 238-246.

(2) Nous devons à M. Guerchais et à Mlle Bothorel l'étude du spectre infrarouge.

(3) P. Caro et M. Lemaitre-Blaise, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 687.

(4) Y. D. Fridman et S. D. Gorokhov, *Zh. neorg. Khim.* (*Russian Journal of Inorganic Chemistry*), 14 (10), 1969, p. 1440-1442.

(5) G. Donnay et J. D. H. Donnay, *Amer. Mineralogist*, 38, 1953, p. 932.

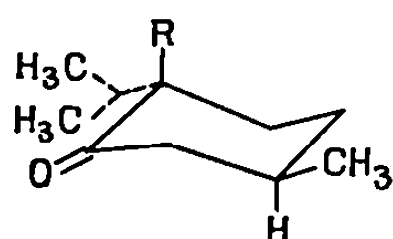
(6) S. R. Khami, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 770.

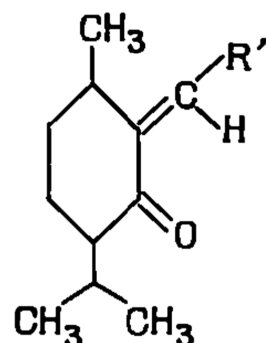
(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine
et *Laboratoire de Cristallographie et de Cristallogenèse du Centre National d'Études des Télécommunications,*
route de Trégastel,
22-Lannion, Côtes-du-Nord.)

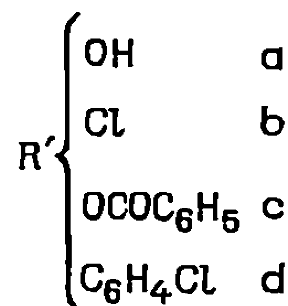
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et structure de dérivés α-insaturés de la (—)-menthone*. Note (*) de MM. **Claude Metge** et **Charles Bertrand**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure de dérivés de la (—)-menthone et de la (+)-isomenthone substituées en 2 et 4 a été établie grâce à l'étude de l'effet Cotton.

La facile isomérisation (—)-menthone (I) ⇌ (+)-isomenthone rend délicate l'étude structurale des dérivés de ces cétones. Nous avons isolé à partir de la (—)-menthone sodée des dérivés de la (+)-isomenthone où le groupement isopropyle est devenu axial; par contre, en substituant l'hydrogène en 4 par un groupement allyle nous avons pu obtenir une allyl-4 menthone (II) dont les dérivés conservent l'isopropyle équatorial.







(+)-ALLYL-4 MENTHONE — Pour obtenir ce composé, nous nous sommes inspirés de la méthode de Birch ([1]) utilisée pour l'hydrindanone qui consiste à bloquer d'abord la position 2. Pour cela on fait réagir la N-méthylaniline sur l'hydroxyméthylène-2 menthone (I *a*). Il présente les constantes : $É_{16,5}$(°C) = 121; $[\alpha]_D^{20}$ + 62°; ultraviolet (dioxanne) λ_{max} = 300, ε = 36; DC (dioxanne) λ = 300, Δε = + 2,20.

Remarquons que Haller ([2]) a signalé obtenir l'allyl-2 menthone par allylation directe de la (—)-menthone sodée. Ayant repris cette expérience nous avons pu mettre en évidence par CPV, 50 % d'allyl-4 menthone et 50 % d'allyl-2 menthone (2 isomères). L'obtention d'un seul composé en 4 laisse supposer une position préférentielle pour le groupement allyle.

Signalons que la (—)-hydroxyméthylène-2 allyl-4 menthone (II *a*) a été préparée comme I a par la méthode de Bishop ([3]) et Rupe ([4]) par action du formiate d'isoamyle sur la menthone sodée ou l'allyl-4 menthone sodée.

(I *a*) : $É_4$(°C) = 87°; $[\alpha]_D^{20}$ + 57°,5 (hexane); (II *a*) : $É_4$(°C) = 110°; $[\alpha]_D^{20}$ — 17° (hexane). Les spectres ultraviolet, infrarouge et la variation du pouvoir rotatoire en fonction de la polarité du solvant permettent de déceler la structure chélatée de (I *a*) et (II *a*).

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉNIQUES. — *(—)-chlorométhylène-2 isomenthone* (I *b*) *et (—)-chlorométhylène-2 allyl-4 menthone* (II *b*). — Ils sont obtenus par action de PCl_3 sur (I *a*) et (II *a*) maintenus à 60° pendant 1 h.

(—)-benzoyloxyméthylène-2 isomenthone (I *c*) *et (—)-benzoyloxyméthylène-2 allyl-4 menthone* (II *c*). — (I *c*) a déjà été préparé par Bishop (*loc. cit.*) mais nous avons utilisé une méthode différente valable aussi pour obtenir (II *c*) : le chlorure de benzoyle est ajouté à une solution pyridinique de (I *a*) ou de (II *a*).

(—)-p-chlorobenzylidène-2 isomenthone (I *d*) *et (—)-p-chlorobenzylidène-2 allyl-4 menthone* (II *d*). — L'action de l'aldéhyde *p*-chlorobenzoïque sur (I) et (II) sodés nous a fourni (I *d*) et (II *d*).

CONFIGURATION DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉNIQUES. — *Spectres ultraviolet et infrarouge.* — Ils montrent la présence du système conjugué O=C—C=O. Dans le tableau suivant nous présentons les caractéristiques des divers composés.

Produits.	É ou F (°C).	$[\alpha]_D^{20}$ (°) dioxanne.	Ultraviolet (dioxanne). $n \to \pi^*$. λ_{max}	ε.	$\pi \to \pi^*$. λ_{max}	ε.	Infrarouge (CCl_4) (*). ν (C=O).	ν (C=C).
(I *b*)......	120/13	— 60	335	90	241	14 400	1680	1580
(II *b*).....	90/4	—110	337	100	242	12 000	1675	1575
(I *c*).....	75	— 62	332	130	262	19 760	1678	1600
(II *c*).....	85	— 98	334	190	264	19 000	1678	1610
(I *d*)......	107	—117	338	450	281	27 000	1675	1610
(II *d*).....	98	—180	342	475	279	24 000	1675	1610

(*) (I *c*), (II *c*) : ν (C=O)acyl, 1745 cm⁻¹; (II *b*), (II *c*), (II *d*) : ν (C=C) allyl, 1642 cm⁻¹,

Dichroïsme circulaire (dioxanne).

		(I *b*).	(II *b*).	(I *c*).	(II *c*).	(I *d*).	(II *d*).
$n \to \pi^*$	λ....	335	330	335	347	338	345
	Δε....	+ 0,24	— 0,47	+ 1,00	+ 0,10	+ 2,70	+ 1,65
$\pi \to \pi^*$	λ....	240	245	280	270	280	275
	Δε....	— 4,5	— 9	— 4	— 6	— 15	— 15

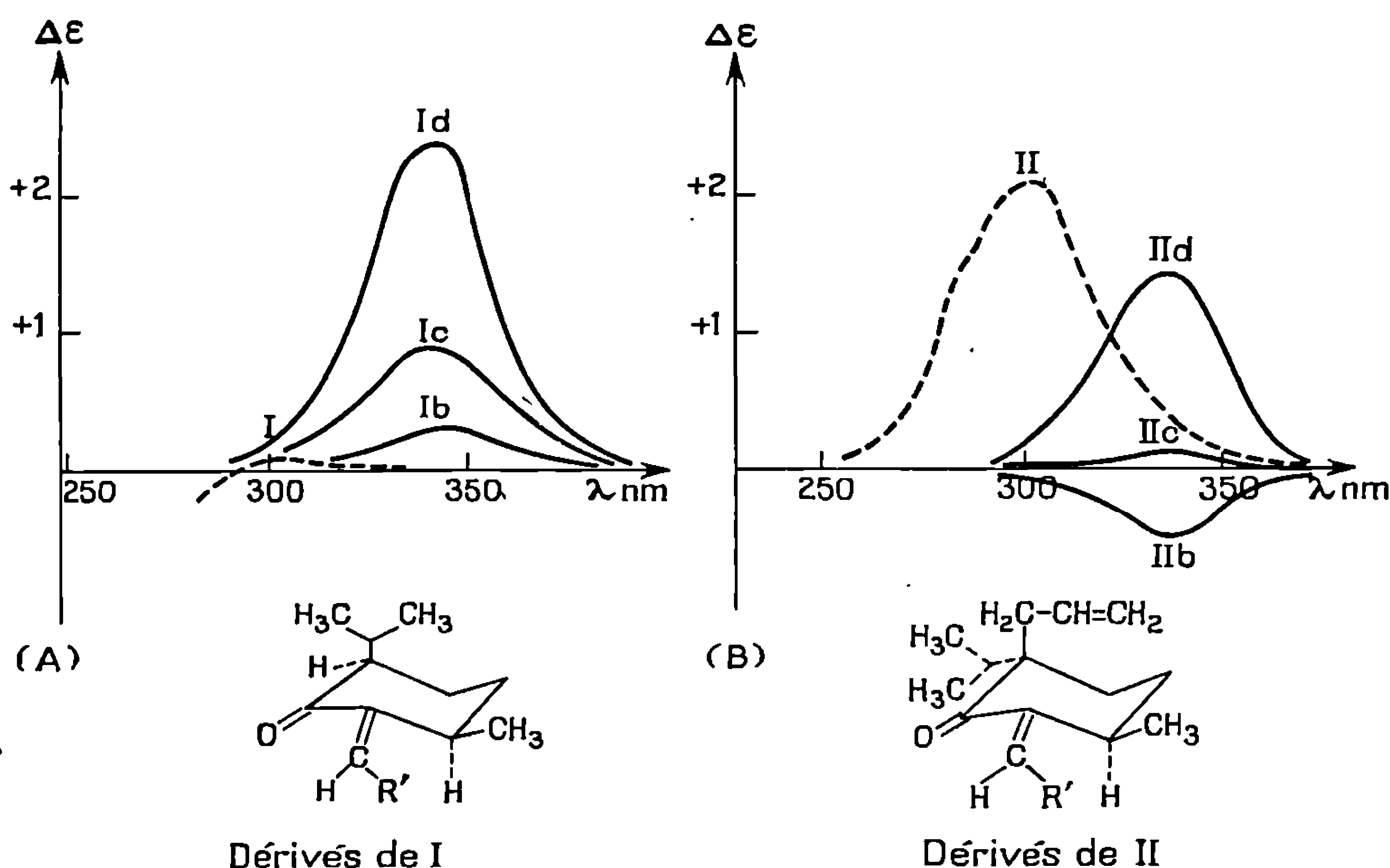
La transition $\pi \to \pi^*$ présente un Δε fortement négatif pour les six cétones conjuguées étudiées. Ceci correspond à une déformation du système conjugué suivant une hélice gauche : c'est-à-dire que le plan de C=C se trouve au-dessus de celui du C=O.

La transition $n \to \pi^*$ présente un effet Cotton positif pour (I *b*), (I *c*), (*I d*), (II *c*), (II *d*) et négatif pour (II *b*) : Δε = — 0,47. Nous observons aussi une nette diminution de Δε lorsqu'on passe d'un dérivé (I) à un dérivé (II) portant le même substituant en 2 [cette baisse est d'ailleurs d'autant moins importante que le dérivé (I) à un Δε moins élevé]. D'autre part, nous remarquons que la contribution négative des substituants en 2 sur (II) est inver-

sement proportionnelle à la contribution positive des mêmes substituants en 2 sur (I) :

(II *b*) = — 2,67; (II *c*) = —2,10; (II *d*) = — 0,55;
(I *b*) = + 0,16; (I *c*) = +0,92; (I *d*) = + 2,62.

Dérivés de (II) (*fig.* B). — Puisque l'hélicité est gauche, la double liaison C=C doit être située dans un octant négatif, d'ailleurs s'il n'en était pas ainsi les composés (II *b*), (II *c*), (II *d*), devraient avoir un $\Delta\varepsilon$ correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ plus positif que (II), or il n'en est rien.



Pour (II *b*), dont le $\Delta\varepsilon$ relatif à cette même transition est négatif, il faut attribuer ce signe à la forte contribution du chlore assez proche du carbonyle.

Pour (II *c*) et (II *d*), le dichroïsme de la bande $n \rightarrow \pi^*$ reste positif comme pour (II), la contribution négative des substituants *c* et *d* n'étant pas suffisante pour compenser l'effet de l'allyl-4 axial. En considérant la transition $n \rightarrow \pi^*$, la contribution négative des substituants en 2 sur (II) est la suivante : 2,67 pour *b*; 2,10 pour *c*; 0,55 pour *d*.

Dérivés de (I) (*fig.* A). — Si nous éliminons la contribution apportée par les substituants aux dérivés de (I) nous obtenons un $\Delta\varepsilon$ sensiblement égal à + 3. Cette forte valeur ne peut être due qu'au groupement isopropyle en position axiale (dans un octant positif), une structure légèrement croisée étant responsable de l'augmentation $\Delta\varepsilon = + 0,5$ par rapport au $\Delta\varepsilon$ de la (+)-isomenthone.

De la comparaison entre l'effet Cotton associé à la transition $n \rightarrow \pi^*$, d'une part entre la (+)-isomenthone et la (+)-allyl-4 menthone, d'autre part entre les dérivés de (I) et de (II), nous pouvons conclure à la configuration suivante : (+)-allyl-4 menthone où l'isopropyl est équatorial, dérivés de la (—)-menthone où l'isopropyle est axial, dérivés de la (+)-allyl-4 menthone où l'isopropyle est équatorial.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

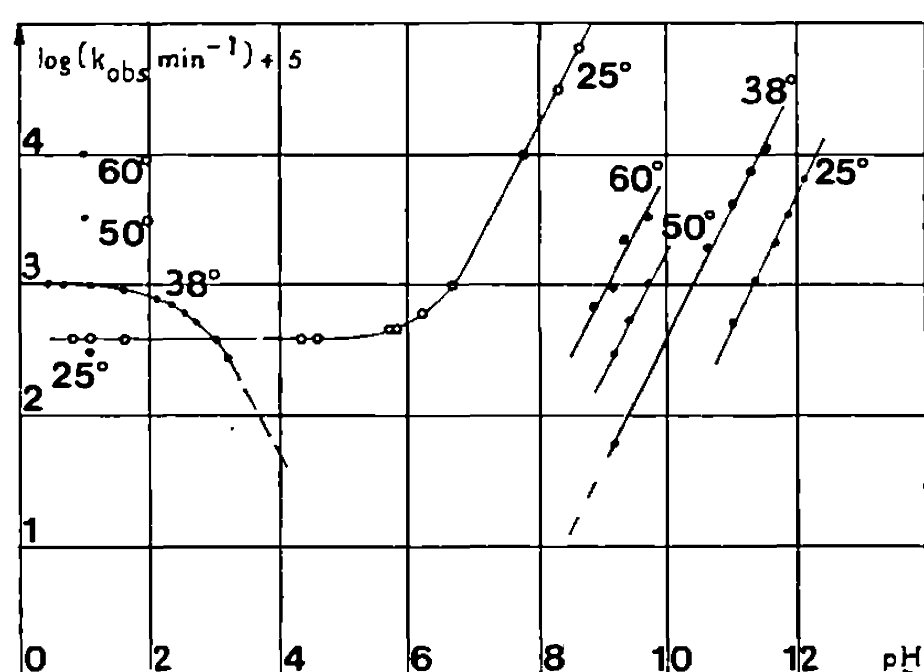
(1) A. J. Birch, R. Jaeger et Sir Robert Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 582.
(2) A. Haller, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1139.
(3) A. W. Bishop, L. Claisen et W. Sinclair, *Ann. Chem.*, 281-282, 1894, p. 395.
(4) H. Rupe et A. W. Gubler, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 582.

(*Laboratoire de Chimie des Terpènes,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse du tosyl-1 imidazole et du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium.* Note (*) de MM. **Paul Voisin**, **Pierre Monjoint**, Mme **Marguerite Laloi-Diard** et M. **Michel Vilkas**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

En milieu acide la forme protonée du tosyl-1 imidazole $TsImH^+$ et le chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium $TsImMe^+$ ont des vitesses d'hydrolyse voisines, l'étape déterminante étant l'attaque de l'eau sur $TsImH^+$ et $TsImMe^+$. En milieu basique, l'hydrolyse de $TsImMe^+$ est beaucoup plus rapide que celle de TsIm, l'attaque de HO^- libérant le méthylimidazole qui est un bien meilleur groupe partant que l'ion imidazolure.

Dans le cadre d'une étude sur les agents susceptibles de bloquer les amines en milieu aqueux, les dérivés méthyl-3 imidazolium se sont montrés d'excellents agents de sulfonylation (1), de phosphorylation (2) et d'alcoxy-carbonylation (3) des amines.



Vitesses d'hydrolyse, extrapolées à concentration nulle en tampon, en fonction du pH, à force ionique 0,16.
TsIm (eau + 2 % dioxanne) : ●; $TsImCH_3^+$ (eau) : ○.

Il est connu que les sulfonylimidazoles sont beaucoup plus réactifs que les sulfonamides aliphatiques. Staab a attribué cette grande réactivité à la délocalisation du doublet de l'azote-1 sur le noyau imidazole (4). D'autre part, dans une étude cinétique comparative de l'hydrolyse de l'acétylimidazole et de l'acétyl-1 méthyl-3 imidazolium, Jencks a montré que la réactivité de l'acétylimidazole s'explique également par sa grande facilité de protonation sur l'azote-3 [(5), (6)]. Nous avons donc entrepris une étude cinétique complète de l'hydrolyse du tosyl-1 imidazole et du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium.

Hydrolyse du tosyl-1 imidazole (TsIm) I. — Le composé I peut exister sous les deux formes neutre et protonée sur l'azote, TsIm et $TsImH^+$. Afin de distinguer les formes réagissantes aux divers pH, nous avons

déterminé par titrage potentiométrique le pK de l'ion $TsImH^+$ à la concentration de 4.10^{-3} M (dioxanne-eau 2 % v/v et force ionique 0,16). Après corrections d'activité [$\log\gamma = -0,13$ ([7])], les pK_a sont les suivants : $2,6_1 \pm 0,02$ à 25° et $2,5_7 \pm 0,03$ à 38°.

Si l'on désigne par $TsIm_T$ la somme des concentrations des deux formes TsIm et $TsImH^+$, l'ordre 1 par rapport à $TsIm_T$ se traduit par

$$v = \frac{-d[TsIm_T]}{dt} = k_{obs}[TsIm_T]. \qquad (1)$$

Nous avons suivi par spectrophotométrie ultraviolette la disparition de TsIm et de $TsImH^+$ à leur maximum d'absorption, respectivement 235 et 239 nm ($\varepsilon = 14\,800$). L'étude cinétique a été faite à 25, 38, 50 et 60°. On a représenté sur la figure les variations de $\log k_{obs}$ en fonction du pH, extrapolées à concentration nulle en tampon; elles correspondent à l'équation

$$k_{obs}[TsIm_T] = k_0[TsImH^+] + k'_0[TsIm] + k_{HO^-}[TsIm][HO^-]. \qquad (2)$$

Le palier observé aux pH inférieurs à 1,10, où TsIm est presque entièrement protoné, est en accord avec le mécanisme correspondant au schéma 1.

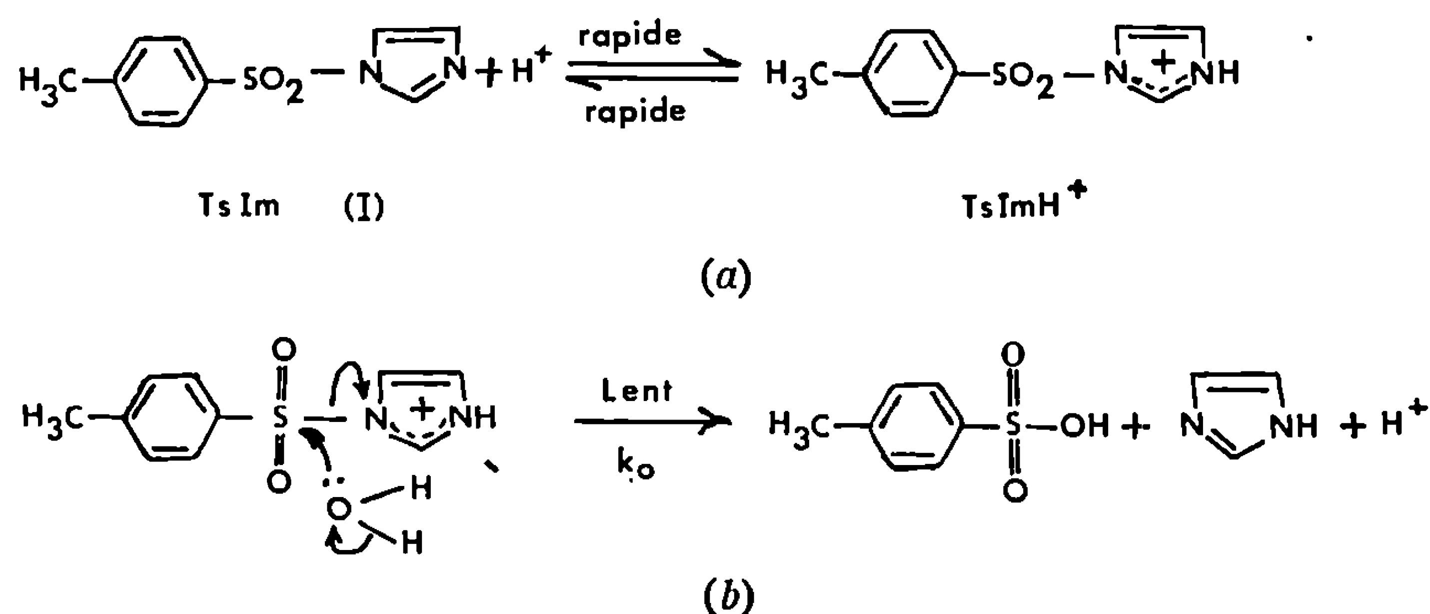


Schéma 1.

Aux pH compris entre 1,10 et 3,80, dans HCl, on peut calculer k_0 à partir de k_{obs} et du pK de $TsImH^+$. Les mesures ont été faites à 38°. Nous avons trouvé pour k_0 des valeurs constantes et égales à celles du palier. A ces pH, l'équation de vitesse se réduit au premier terme de l'équation (2). En faisant l'étude cinétique dans l'eau lourde à un pD tel que TsIm soit intégralement sous forme $TsImD^+$, on a trouvé une valeur de $1,25.10^{-3}$ pour k_0 à 25°, ce qui correspond à un effet isotopique $k_0(H_2O)/k_0(D_2O)$ égal à 1,9. Le ralentissement observé dans l'eau lourde montre qu'il y a rupture de liaison O—H dans l'étape lente : celle-ci consiste bien dans l'attaque nucléophile de l'eau sur $TsImH^+$ conformément au schéma 1 *b*.

A pH 6,90 et à 38°, l'extrapolation à concentration nulle en tampon phosphate donne une valeur approximative de 5.10^{-6} pour k_{obs}. A partir

de l'équation (2) on obtient pour k'_0 une valeur d'environ 1.10^{-6} mn^{-1} qui peut correspondre, soit à une attaque directe de l'eau sur la forme neutre (constante $k_{H_2O} = k'_0/55$), soit à l'attaque de HO^- sur $TsImH^+$ (constante $k'_{HO^-} = k_{H_2O} K_{TsImH^+}/K_{H_2O}$ de l'ordre de $5.10^6 M^{-1}.mn^{-1}$), les deux mécanismes étant cinétiquement indiscernables. La comparaison avec la valeur de k_{HO^-} obtenue pour le dérivé $TsImMe^+$ ($1,2.10^5 M^{-1}.mn^{-1}$ à 25°) est en faveur de la deuxième hypothèse; le mécanisme est donc identique à celui proposé par Jencks dans le cas des dérivés acétylés ([5b]).

En milieu basique, à pH supérieur à 9, les deux premiers termes de l'équation (2) deviennent négligeables et la courbe $\log k_{obs}$ en fonction du pH est une droite de pente +1. A 38° et force ionique 1, l'absence de catalyse par les tampons carbonate (pH 9,65) et phosphate (pH 11,36) montre que la réaction consiste en l'attaque nucléophile de l'ion HO^- sur la forme neutre suivant le schéma 2.

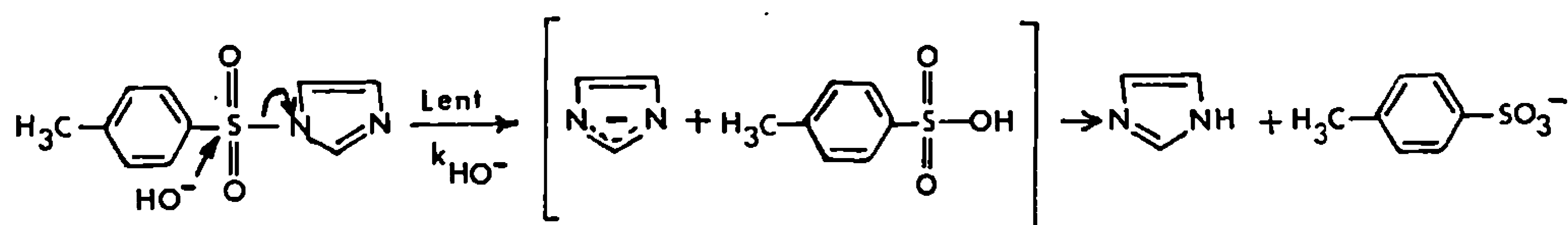


Schéma 2.

Ce mécanisme est confirmé par l'étude de l'effet isotopique. La valeur 0,7 calculée pour le rapport k_{HO^-}/k_{DO^-} est en accord avec les nucléophilies relatives de HO^- et de DO^- ([8]). On a calculé k_{HO^-} et k_{DO^-} à partir des relations

$$\log k_{HO^-} = \log k_{obs} + pK_{H_2O} + \log \gamma - pH,$$
$$\log k_{DO^-} = \log k_{obs} + pK_{D_2O} + \log \gamma - pD,$$

pD a été calculé en ajoutant 0,40 à la valeur du pH mesuré au moyen d'un pH-mètre étalonné sur les tampons aqueux ([9]). Les valeurs de pK_{H_2O} et pK_{D_2O} sont celles de Bates ([10]).

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes de vitesse :

	25°.	38°	50°.	60°.
$10^2 k_0$ (mn^{-1})............	0,24 ± 0,005	1,0 ± 0,02	3,8 ± 0,1	10 ± 0,3
k_{HO^-} (M^{-1}mn^{-1}).........	3,7 ± 0,3	12 ± 1	26 ± 1,5	75 ± 5

Ces valeurs nous ont permis de calculer les enthalpies et entropies d'activation, à 38°, en milieu acide : $\Delta H^{\neq} = 20,5 \pm 0,3$ kcal.mole^{-1} et $\Delta S^{\neq} = -9 \pm 1$ u. e., et basique : $\Delta H^{\neq} = 16 \pm 1$ kcal.mole^{-1} et $\Delta S^{\neq} = -12 \pm 3$ u. e.

Hydrolyse du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium II. — A cause de son instabilité relative, le composé II a été conservé à froid,

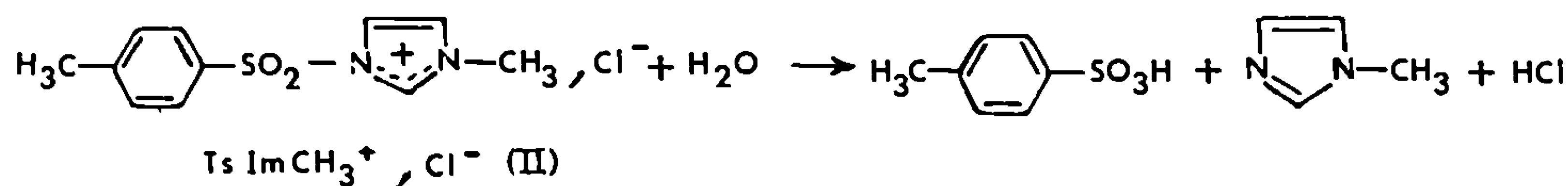


Schéma 3.

en solution éthérée. Nous avons suivi par spectrophotométrie ultraviolette la disparition de II à son maximum d'absorption 242 nm.

L'équation de vitesse ne contient que deux termes :

$$k_{obs}[TsImCH_3^+] = k_0[TsImCH_3^+] + k_{HO^-}[TsImCH_3^+][HO^-].$$

Le premier terme correspond à l'attaque de H_2O sur $TsImCH_3^+$ suivant le schéma du type I *b*; les constantes de vitesse k_0 pour $TsImH^+$ et $TsImCH_3^+$ sont du même ordre de grandeur, les groupes partants imidazole et méthylimidazole étant de labilités voisines. Le deuxième terme correspond à l'attaque nucléophile de HO^- suivant le schéma 2; comme on pouvait s'y attendre, la valeur de k_{HO^-} est beaucoup plus grande que pour le composé non méthylé, le groupe partant N-méthylimidazole étant bien meilleur (pK 7) que l'ion imidazolure (pK 14).

A 25°, les valeurs des constantes sont les suivantes :

$$k_0 = (0{,}40 \pm 0{,}01_5).10^{-2}\,mn^{-1} \quad \text{et} \quad k_{HO^-} = (1{,}20 \pm 0{,}03).10^5\,M^{-1}\,mn^{-1}.$$

Ce composé étant un bon agent de tosylation des amines [1], l'étude cinétique compétitive d'hydrolyse et d'aminolyse est en cours.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

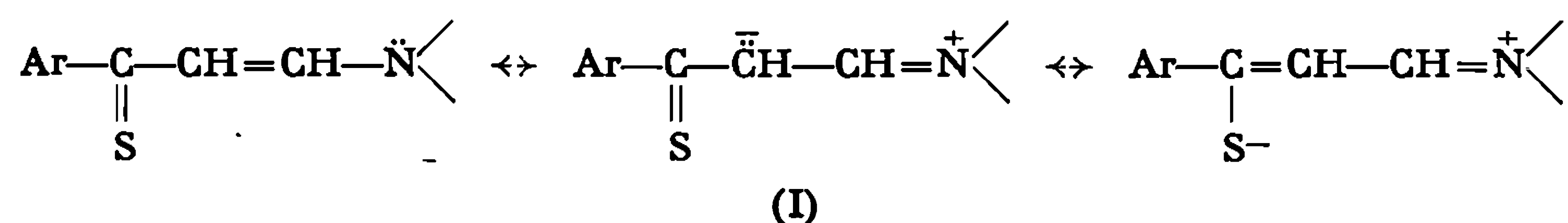
(1) C. Jozefczak, G. Bram et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 553.
(2) E. Jampel, M. Wakselman et M. Vilkas, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3533.
(3) E. Guibé-Jampel, G. Bram et M. Vilkas, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3541.
(4) H. A. Staab, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1927.
(5) (*a*) W. P. Jencks et J. Carriuolo, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1272 et 1280; (*b*) R. Wolfenden et W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4390.
(6) W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, Me Graw Hill, New York, 1969, p. 69.
(7) H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1958, 3e éd., p. 731.
(8) P. M. Laughton et R. E. Robertson, *Solute-Solvent Interactions*, J. F. Coetzee et C. D. Ritchie, M. Dekker, New York, 1969, chap. 7.
(9) P. K. Glasoe et F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 188.
(10) A. K. Covington, R. A. Robinson, et R. G. Bates, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3820

(Laboratoire de Chimie organique biologique,
Faculté des Sciences,
Bât. 420,
91-*Orsay, Essonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation de vinylogues de thioamides (amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1).* Note (*) de Mlle FRANÇOISE CLESSE et M. HERVÉ QUINIOU, présentée par M. Henri Normant.

L'iodure de méthyle réagit sur les vinylogues de thioamides, sans solvant, en donnant des iodures d'iminium S-méthylés.

A priori, les amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1 (I) offrent trois sites possibles de méthylation : l'azote, le carbone en α du groupement thiocarbonyle et le soufre :

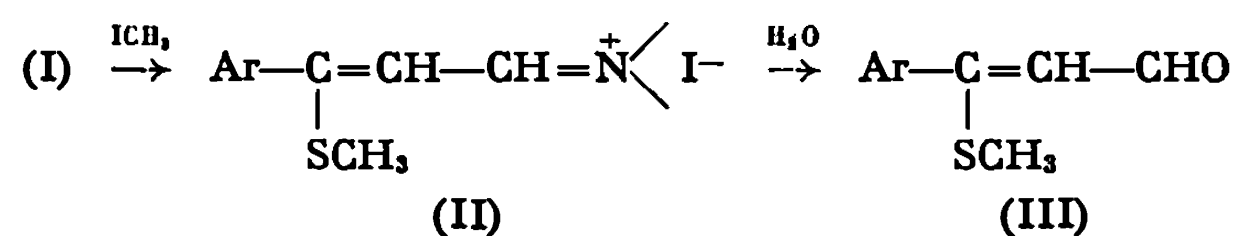


L'action d'iodure de méthyle, sans solvant, sur les composés (I) [(1) à (4)] conduit à des dérivés (II) correspondant à l'addition d'une mole d'iodure de méthyle par mole d'aminopropènethione.

Envisageons successivement le cas des alkylaminopropènethiones, puis celui des arylaminopropènethiones.

ALKYLAMINOPROPÈNETHIONES. — Les spectres de RMN des dérivés iodométhylés (II) révèlent la présence d'un groupement CH_3 sous forme de singulet et de l'enchaînement CH—CH sous forme de deux doublets : ces résultats permettent d'écarter l'éventualité d'une C-méthylation.

Lorsque l'alkylaminopropènethione dérive de la diméthylamine, l'hydrolyse aisée de (II) fournit un aldéhyde (III) comportant le groupement CH_3 confirmant ainsi la S-méthylation des alkylaminopropènethiones :

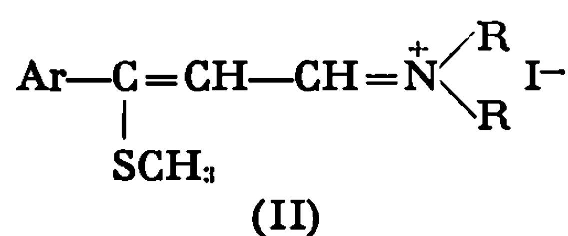


En infrarouge, le spectre de l'aldéhyde (III) (Ar = p-$CH_3OC_6H_4$) comporte une bande d'absorption à 1650 cm^{-1} caractéristique d'un aldéhyde conjugué. Les spectres de RMN sont, par ailleurs, en excellent accord avec la structure (III).

Les iodures de N, N-dialkyl aryl-3 méthylthio-3 propène-2 iminium-1 et les aryl-3 méthylthio-3 propène-2 als obtenus figurent aux tableaux I et II.

TABLEAU I.

Iodures de N, N-*dialkyl aryl*-3 *méthylthio*-3 *propène*-2 *iminium*-1.

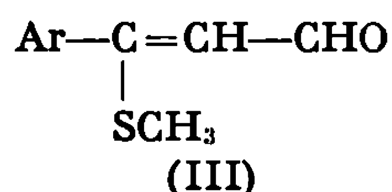


Ar.	$=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R}$.	F (°C).	Rdt %.
p-chlorophényle.....	Morpholinio	193-196	91
p-anisyle...........	Pyrrolidinio	184-186	90
	Pipéridinio	181-183	96
	Morpholinio	169-171	93

Spectres de RMN ($CDCl_3$) : $-\overset{|}{C}=CH-$: 6,40 à $6,85.10^{-6}$, doublet, J = 11,0 à 11,2 Hz; $-CH=\overset{+}{N}\langle$: 7,75 à $7,95.10^{-6}$, doublet, J = 11,0 à 11,2 Hz.

TABLEAU II.

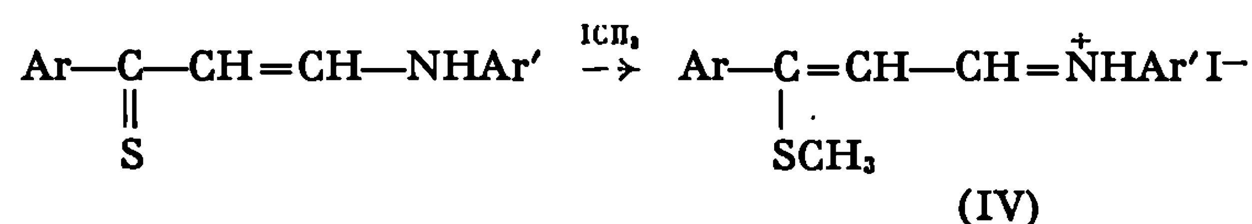
Aryl-3 *méthylthio*-3 *propène*-2 *als*.



Ar.	Couleur des cristaux.	F (°C).	Rdt %.
Phényle............	Rose	49-50	9
p-chlorophényle.....	Beige	61-62	35
p-anisyle...........	Blanc	87	100

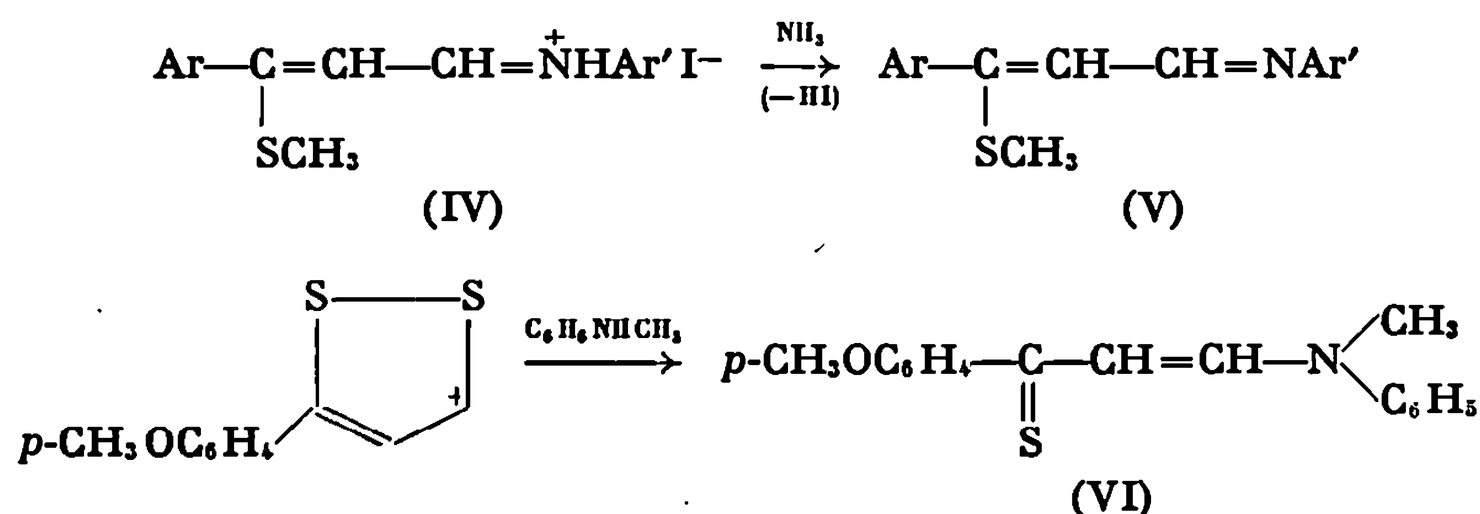
Spectres de RMN ($CDCl_3$) : $-\overset{|}{C}=CH-$: 6,00 à $6,05.10^{-6}$, doublet, J = 7,7 à 7,8 Hz; —CHO : 9,30 à $9,40.10^{-6}$, doublet, J = 7,7 à 7,8 Hz.

ARYLAMINOPROPÈNETHIONES. — Comme précédemment, les iodures d'iminium isolés (IV) correspondent à une S-méthylation :



L'examen des spectres de RMN de (IV) exclut la C-méthylation. En solution dans le deutérochloroforme, les spectres ne permettent pas de déceler les signaux correspondant à l'hydrogène lié à l'azote. L'enchaînement CH—CH se traduit simplement par deux doublets (parfois fondus en un seul signal), les centres de symétrie des signaux se situant entre 7,9 et $8,3.10^{-6}$ (AB, J = 10,5 à 10,9 Hz, ν_{AB} = 8,7 à 15,1 Hz).

Nous avons éprouvé des difficultés à hydrolyser les iodures d'iminium (IV). Par action de l'ammoniac sur ces sels d'iminium, il y a perte d'acide iodhydrique et libération de l'imine correspondante. Le composé (V) (Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = C_6H_5) est différent (spectres et température de fusion) de la N-méthylanilino-3 p-anisyl-1 propène-2 thione-1 (VI) préparée par ailleurs ([5]), excluant ainsi l'hypothèse d'une N-alkylation :



Les tableaux III et IV donnent les renseignements relatifs aux iodures de N-aryl aryl-3 méthylthio-3 propène-2 iminium et à trois imines en dérivant.

TABLEAU III.

Iodures de N-aryl aryl-3 méthylthio-3 propène-2 iminium-1.

$$Ar{-}C(SCH_3){=}CH{-}CH{=}\overset{+}{N}HAr'\ I^-$$

Ar.	Ar'.	F (°C).	Rdt %.
Phényle	p-tolyle	209-212	98
	p-anisyle	167-169	75
p-bromophényle.....	p-tolyle	207-209	77
p-chlorophényle.....	»	194-195	100
p-tolyle............	»	178-179	89
p-anisyle...........	Phényle	178-179	95
	p-tolyle	174-177	84
	p-anisyle	170-173	93

TABLEAU IV.

N-*aryl aryl*-3 *méthylthio*-3 *propène*-2 *imines*-1.

$$Ar{-}C(SCH_3){=}CH{-}CH{=}NAr'$$

Ar.	Ar'.	F (°C).	Rdt %.
Phényle	p-anisyle	85	78
p-anisyle...........	Phényle	93-95	55
	p-anisyle	108-110	71

A l'exception du premier composé du tableau IV, les spectres de RMN des imines sont difficiles à interpréter : ils pourraient correspondre à des mélanges d'isomères.

Spectre de RMN de la N-*p*-anisyl méthylthio-3 phényl-3 propène-2 imine-1 : $2,38.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthylthio; $3,70.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthoxy; 6,36 et $7,97.10^{-6}$, 2 doublets, J = 9,3 Hz : 2 H de =CH—CH=; 6,76 et $6,95.10^{-6}$, 2 doublets, J = 8,8 Hz : 4 H de l'anisyle; 7,35, singulet : 5 H du phényle.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

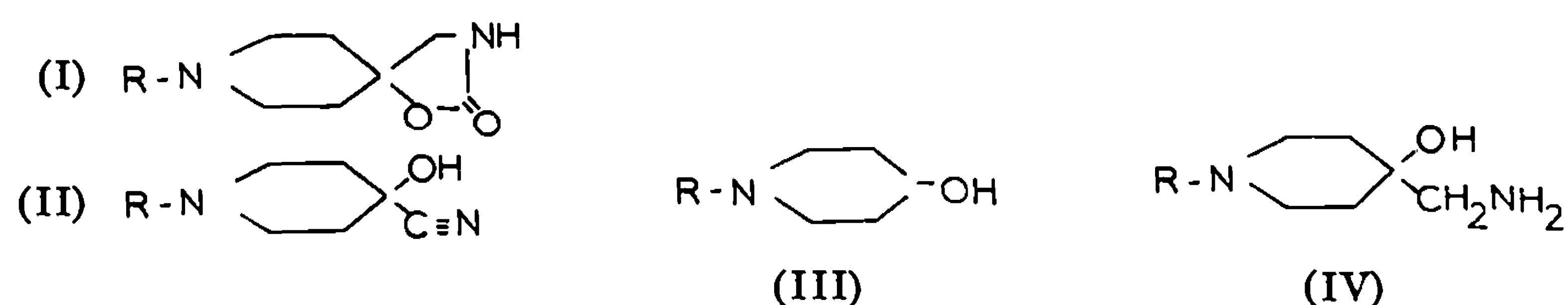
(1) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 450.
(2) D. Leaver, D. M. Mc Kinnon et W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32.
(3) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699.
(4) F. Clesse et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1940.
(5) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 127.

(*Laboratoire de Chimie organique* 2,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet*, 44-*Nantes*,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle en série pipéridinique. Spirodécanes.* Note (*) de Mme **Gordana Hajdukovic**, M. **Gilbert Régnier** et Mme **Maryvonne L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

La conformation du cycle pipéridinique de spirodécanes d'intérêt pharmaceutique et de leurs précurseurs est examinée. Des informations sur le degré de préférence équatoriale de groupements OH, C≡N et CH_2NH_2 sont obtenues et les résultats relatifs aux spirodécanes suggèrent une prédominance de la disposition équatoriale du CH_2 du cycle pentagonal.

Nous avons abordé dans un travail antérieur l'étude structurale de spirodécanes d'intérêt pharmaceutique en précisant les configurations et conformations d'oxa-1, oxo-2, aza-3, spiro-[4.5] décanes substitués (1). Nous étendrons ici cette étude aux composés du type (I) et à leurs précurseurs pipéridiniques (II), (III), (IV) :



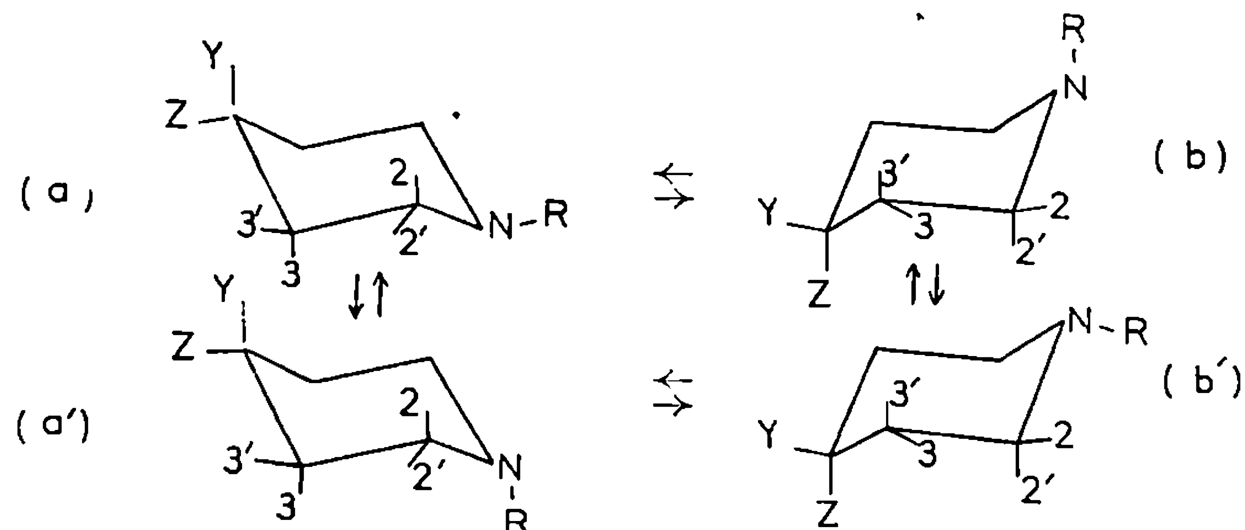
Le groupement R du produit actif (I) est $R = CH_2CH_2C_6H_5$; toutefois l'étude complémentaire de composés comportant R = H et CH_3 a permis de préciser certaines propriétés.

La cyanhydrine II ($R = CH_2CH_2C_6H_6$) fondant à 85-88° résulte de l'action de CNK sur la combinaison bisulfitique de la phénéthyl-1 pipéridone-4 (2). Cette cyanhydrine n'est pas stable en solution dans le THF qui est le solvant employé pour sa réduction en (IV) au moyen de l'alanate de lithium; le taux de dissociation en phénéthyl-1 pipéridone, évalué par spectrophotométrie infrarouge est déjà de 3 % au bout de 1 h à température ordinaire et atteint 23 % après 13 h d'ébullition. Ce résultat est corroboré par le fait que lors de la réduction dans le THF, nous avons obtenu, à côté de l'aminoalcool attendu (IV), environ 20 à 25 % de phénéthyl-1 pipéridinol-4 (III) résultant de la réduction concomitante de la pipéridone formée par dissociation. L'aminoalcool (IV) a été cyclisé en (I) au moyen de carbonate d'éthyle en présence de sodium. L'étude RMN a été réalisée à 60 et 100 MHz (3).

Les composés pipéridiniques substitués en 4 sont susceptibles d'exister sous quatre conformations en échange rapide à la température ordinaire.

Il est toutefois probable que la participation des structures *b* et *a'* dans lesquelles R (≠ H) est axial reste peu importante [(4), (5)].

Les spectres des protons cycliques sont de type AA'BB'CC'DD' pour les composés (I), (II), (IV) et AA'BB'CC'DD'X pour les composés (II). Ces spectres complexes sont cependant partiellement analysables dans certains cas. Ainsi les transitions relatives au proton 4 du pipéridinol (III)



($R = CH_2CH_2C_6H_5$, $Y = H$) considérées comme la partie X d'un système AA'BB'X (rapports $\nu_{2(')} - \nu_{3(')})/J_{2(')3(')}$ relativement élevés) fournissent $J_{AX} + J_{BX} = 12{,}4$ Hz dans $CHCl_3$. D'autre part, l'analyse du spectre 22'33' conduit aux paramètres approchés suivants (δ en 10^{-6} et J en Hz) : $\delta_2 = 2{,}21$, $\delta_{2'} = 2{,}83$, $\delta_3 = 1{,}61$, $\delta_{3'} = 1{,}89$, $\delta_4 = 3{,}68$, $J_{22'} = 11{,}5$, $J_{33'} = 12{,}5$, $J_{23} = 9{,}7$, $J_{2'3'} = 5{,}1$, $J_{23'} = 3{,}0$, $J_{2'3} = 3{,}7$, $J_{34} = 9{,}1$, $J_{3'4} = 3{,}3$; le centre du motif $—CH_2CH_2Ph$ se situe à $2{,}67 \cdot 10^{-6}$.

Si x et $(1 - x)$ sont les fractions molaires des conformations dans lesquelles OH est respectivement équatorial et axial :

$$(1) \qquad J_{34} = x J_{3a4a} + (1 - x) J_{3e4e},$$

$$(2) \qquad J_{3'4} = x J_{3'e4a} + (1 - x) J_{3'a4e}.$$

Des équations analogues à (1) sont vérifiées par J_{23} et $J_{2'3'}$. Le calcul de x nécessite la connaissance de J_{aa} J_{ee} et J_{ae}. Des valeurs approchées de J_{3a4a} et J_{3e4e} peuvent être postulées en tenant compte de travaux relatifs à des hydroxy-4 pipéridinols substitués par des méthyles ou phényles ([6]) : $J_{aa} \simeq 11{,}2$ Hz, $J_{ee} \simeq 2{,}5$ Hz. Sur cette base nous évaluons (à 10 % près) la fraction molaire de structure (III) OH-équatorial à $x = 0{,}75$ soit $K = 3$. Les valeurs des couplages J_{23} et $J_{2'3'}$ corroborent ce résultat.

Le spectre du composé (II) ($R = CH_2CH_2C_6H_5$) permet de déterminer les paramètres approchés suivants : $\delta_2 = 2{,}46$, $\delta_{2'} = 2{,}80$, $\delta_3 = 1{,}90$, $\delta_{3'} = 2{,}11$, $J_{22'} = 11{,}8$, $J_{33'} = 12{,}8$, $J_{23} = 8{,}8$, $J_{2'3'} = 5{,}6$. Les couplages J_{23} et $J_{2'3'}$ vérifient une équation de type (1); leurs valeurs traduisent une différence de population des conformations *a* et *b* moins importante que dans le composé (III); x peut être estimé à environ 0,65. Ces résultats sont en accord avec l'ordre des énergies libres de conformations proposées pour OH : — 0,78 kcal.mole^{-1} et C≡N : — 0,15 kcal.mole^{-1} [([7]), ([8])].

D'autre part, l'étude infrarouge dans CS_2 corrobore qualitativement le phénomène : composé (III), OH équatorial : $\nu_{OH\,(libre)} = 3\,568$ cm^{-1},

$\delta_{OH} = 1075$ cm^{-1} (T = 41 %); OH axial : $\nu_{OH} = 3\,574$ cm^{-1}, $\delta_{OH} = 980$ cm^{-1} (T = 11 %); composé (II), OH équatorial : $\nu_{OH} = 3\,612$ cm^{-1}, $\delta_{OH} = 1063$ cm (T = 45 %); OH axial : $\nu_{OH} = 3\,622$ cm^{-1}, $\delta_{OH} = 980$ cm^{-1} (T = 13 %).

Dans le cas de l'aminoalcool (IV), δ_3 est très voisin de $\delta_{3'}$ ($\simeq 1,7.10^{-6}$), ce qui rend difficile le calcul des J. De même, δ_2 est voisin de $\delta_{2'}$ (valeurs entre 2,35 et $2,60.10^{-6}$).

Dans les spirodécanes (I) le déplacement chimique du groupement CH_2 du cycle pentagonal varie peu en fonction de la substitution sur l'azote : $3,33.10^{-6}$ (R = H), $3,32.10^{-6}$ (R = CH_3), $3,29.10^{-5}$ (R = $CH_2CH_2C_6H_5$) dans $CHCl_3$. Or dans les oxa-1 oxo-2 aza-3 spiro-[4.5] décanes méthylés en 7 ou 8 nous avons montré qu'une disposition équatoriale de CH_2 est caractérisée par $\delta = 3,32.10^{-6}$ alors que la participation d'une structure CH_2 axiale est associée à un déplacement chimique $\delta = 3,41.10^{-6}$ (1). Ces résultats suggèrent une prédominance de la conformation CH_2 équatorial du composé (I). Cependant les déplacements chimiques δ_2 et $\delta_{2'}$ sont très voisins ($\simeq 2,6.10^{-6}$) δ_3 et $\delta_{3'}$ étant d'environ 1,80 et $1,99.10^{-6}$ (ce qui complique l'analyse); la comparaison de ces valeurs à celles des composés (III) et (II) semble indiquer, pour (I) et (IV) une participation des deux conformations (*a*) et (*b'*).

Une étude en fonction de la température du composé (III) fait apparaître aux environs de — 40°C un élargissement des signaux probablement relié au processus d'inversion du cycle (*a*) $\rightleftarrows$ (*b'*). Des phénomènes de coalescence des structures 2.2' et 3.3' se manifestent aussi vers — 30°C pour le composé (I) (R = CH_3) dans la pyridine et un nouvel élargissement des signaux apparaît à — 110 et — 120°C.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) G. Hajdukovic, G. Régnier et M. L. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1887.

(2) G. Régnier, R. Canevari, J. C. Ledouarec, M. Laubie et J. Duhault, *Chimie Thérap.*, 3, 1969, p. 185.

(3) Les spectres à 100 MHz sont dus à Mmes Combrisson et Lacombe (Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, Paris).

(4) N. L. Allinger, J. G. D. Carpenter et F. M. Karkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1232.

(5) H. Booth et J. H. Little, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 291.

(6) C. Y. Chen et R. J. W. Lefèvre, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3467 et *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4057.

(7) R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3089.

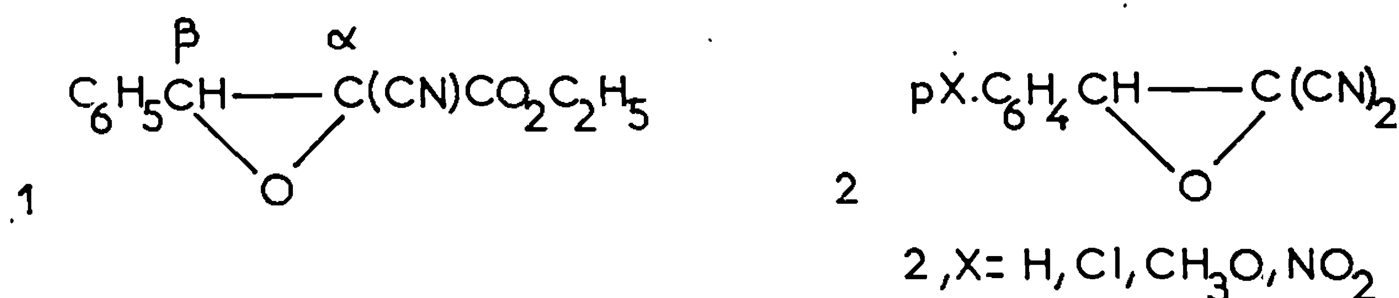
(8) F. R. Jensen et B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4606.

(G. H. et M. L. M. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet*, 44 *Nantes,*
Loire-Atlantique;
G. R. : *Sciences Union et Cie,*
Centre de Recherches
des Laboratoires Servier,
92-*Suresne, Hauts-de-Seine.*)

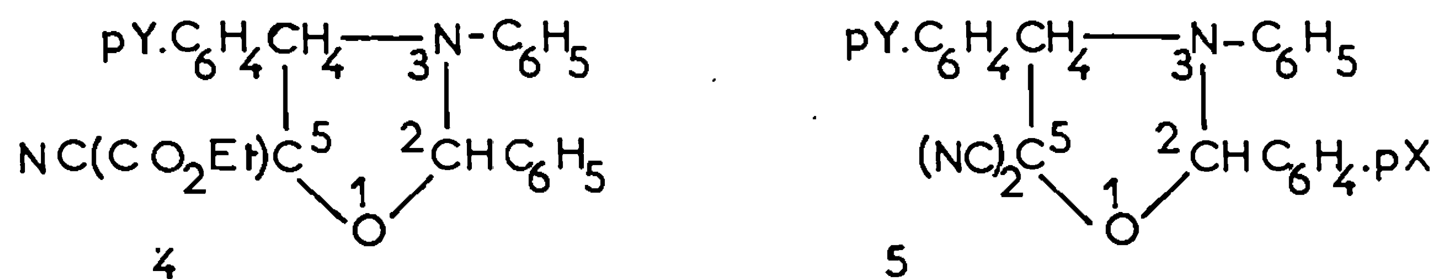
CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'oxazolidines, par addition des imines aux ylures de carbonyle dérivant de gem-dicyano-époxydes.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Pommeret** et **Albert Robert**, présentée par M. Henri Normant.

Les époxydes gem-disubstitués par des groupements électroattracteurs réagissent sur les imines en donnant des oxazolidines dont la structure est établie par RMN. On montre qu'un ylure de carbonyle est nécessairement un intermédiaire dans cette réaction. Dans la mesure où la réaction est concertée, il apparaît que les nouvelles liaisons σ formées ne se développent pas de façon synchrone.

La formation d'une oxazolidine par addition de la benzylidène aniline à l'oxyde de tétracyanoéthylène, a récemment été décrite ([1]). Les auteurs estiment que la réaction résulte d'une addition nucléophile de la base de Schiff sur l'époxyde et qu'il ne se forme pas d'ylure de carbonyle intermédiaire. Or nous avons montré que les époxydes 1 et 2 conduisent à des réactions de cycloaddition dipolaire-1.3 ([2]) et nous avons prouvé qu'un ylure de carbonyle est un intermédiaire dans la préparation des dioxolannes, par action des époxydes 2 sur les aldéhydes ([3]).



Nous décrivons ici les oxazolidines 4 obtenues par chauffage de l'époxyde 1 avec les benzilidènes anilines 3, $pY.C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_5$ (Y = H, CH_3O) et les oxazolidines 5 obtenues à partir des époxydes 2 et des benzilidènes anilines 3 (Y = H, Cl, NO_2, CH_3O). Nous montrons que la réaction procède par l'intermédiaire d'un ylure de carbonyle.



Les oxazolidines 4 présentent trois carbones asymétriques, cependant, la synthèse ne conduit qu'à deux diastéréoisomères 4 en proportions voisines. Nous avons vérifié que ces composés ne sont pas épimérisés dans les conditions de la réaction. Les oxazolidines 5 sont obtenues sous une forme, sinon unique, tout au moins très largement prépondérante.

Les spectres infrarouges et les analyses centésimales sont en accord avec les structures 4 et 5. La RNM permet de confirmer l'enchaînement de ces hétérocycles (tableaux I et II).

TABLEAU I.

Spectres de RMN des oxazolidines 4.

Y.	F (°C).	δ (H_2).	δ (H_4).	δ ($OC\underline{H}_2CH_3$).	δ ($OCH_2C\underline{H}_3$).	δ (CH_3O)
H.	135-136	6,25 (s)	5,34 (s)	3,80 (m)	0,90 (t)	–
H.	(*)	6,12 (s)	5,24 (s)	4,26 (q)	1,21 (t)	–
CH_3O.	127-128	6,10 (s)	5,20 (s)	4,34 (q)	1,32 (t)	–
CH_3O.	(*)	6,23 (s)	5,30 (s)	3,85 (q)	0,90 (t)	3,75 (s)

(*) Oxazolidines incomplètement purifiées.

TABLEAU II.

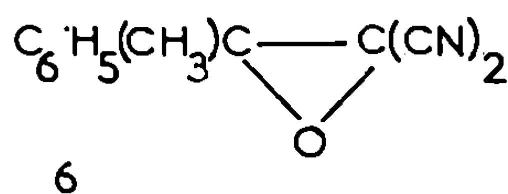
Spectres de RMN des oxazolidines 5 et 7.

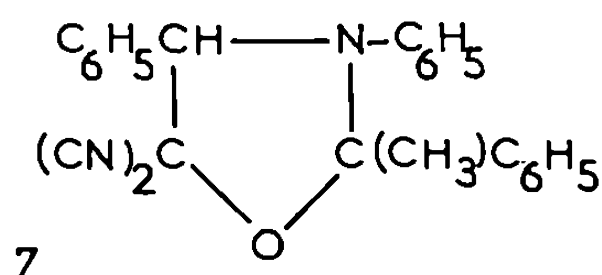
	X.	Y.	F (°C).	δ (H_2).	δ (H_4).
5.	H	H	110	5,99 (s)	5,33 (s)
	Cl	H	149	5,98 (s)	5,33 (s)
	Cl	CH_3O	152	5,95 (s)	5,23 (s)
	Cl	NO_2	201	6,00 (s)	5,46 (s)
	CH_3O	H	(*)	5,92 (s)	5,30 (s)
	NO_2	H	165	6,13 (s)	5,39 (s)
7.	H	H	206	–	5,06 (s)

(*) Oxazolidines incomplètement purifiées.

Les protons H_2 et H_4 ne sont pas couplés. Ils sont blindés de façon très différente; en effet, le proton H_2 est en α d'un atome d'oxygène et d'un atome d'azote, tandis que H_4 est en α d'un atome d'azote et d'un atome de carbone [4].

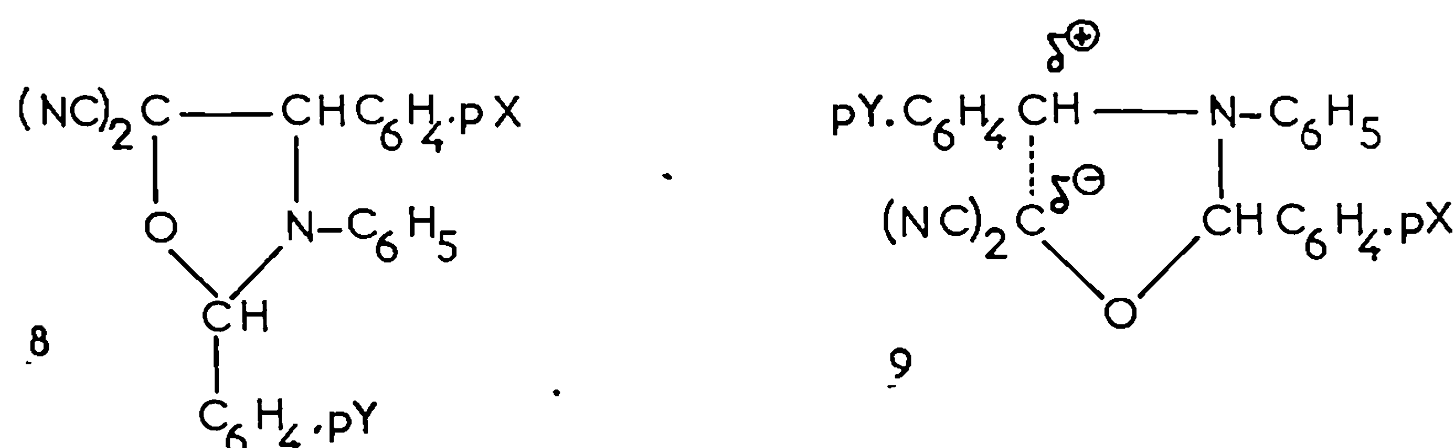
Le proton H_2 a pour origine l'époxyde, tandis que le proton H_4 provient de la benzylidène aniline. En effet, lorsque l'époxyde 6 réagit avec la benzylidène aniline 3, Y = H, on obtient l'oxazolidine 7, qui ne présente plus de signal vers 6.10^{-6}, tandis que le signal voisin de 5.10^{-6} subsiste (tableau II).





Nous avons confirmé ce résultat en faisant réagir la benzylidène aniline deutériée $C_6H_5(D)C{=}N{-}C_6H_5$ sur l'époxyde (2, X = Cl). L'oxazolidine obtenue est bien deutériée sur le carbone 4 (le signal à $5,33.10^{-6}$ disparaît, tandis que le signal à $5,95.10^{-6}$, correspondant au proton H_2, en α de deux hétéroatomes est toujours présent.

Une structure telle que 8 doit donc être exclue.



MÉCANISME DE FORMATION DES OXAZOLIDINES 4 et 5. — Les structures que nous venons d'établir montrent clairement que la liaison C—C de l'époxyde doit être rompue, soit avant, soit au cours de l'addition de la base de Schiff. Nous excluons une réaction qui serait une attaque nucléophile de la base de Schiff 3 sur le carbone β de l'époxyde 1 ou 2. On sait, en effet, que de tels époxydes n'additionnent pas les réactifs nucléophiles en l'absence d'acides protoniques ou de Lewis [(5), (6)]. De plus, l'influence du substituant X de l'époxyde 2 sur la vitesse de la réaction est incompatible avec un tel mécanisme. En effet, le pourcentage d'oxazolidine 4 formée, par rapport à l'époxyde 2 n'ayant pas réagi après 5 h d'ébullition dans le toluène, décroît selon la séquence : $CH_3O \gg Cl \simeq H \gg NO_2$. L'addition des réactifs nucléophiles, aux époxydes, conduit à une rupture C—O, plutôt qu'à une rupture C—C de l'époxyde (7).

Nous rejetons également une attaque électrophile de 3 sur le carbone α des époxydes 1 ou 2. Une telle attaque au niveau du carbone α, substitué par deux groupes électroattracteurs est peu vraisemblable, et conduirait plutôt à une rupture C—O de l'époxyde (7). Enfin, l'influence du substituant Y de 3, sur la vitesse de la réaction, est incompatible avec un tel schéma réactionnel. En effet, le pourcentage d'oxazolidine 5 formée, par rapport à l'époxyde 2 restant après 5 h d'ébullition dans le toluène décroît selon la séquence pour Y, $CH_3O > H > NO_2$.

La liaison C—C de 1 ou 2 n'étant pas rompue au cours de l'addition de l'imine 3, il faut bien admettre une prédissociation de cette liaison C—C, c'est-à-dire admettre la formation d'un ylure de carbonyle intermédiaire. Or, nous savons que de tels ylures se forment dans les conditions de synthèse des oxazolidines [(2), (3)] et la réactivité observée avec d'autres dipolarophiles dépend de la nature du substituant X selon la même séquence $CH_3O \gg Cl \simeq H \gg NO_2$. La réaction de cycloaddition conduisant aux oxazolidines est fortement influencée par le caractère polaire des réactifs.

a. Un seul sens d'addition est observé : celui qui respecte la polarité des réactifs.

b. La nature du substituant Y de 3 influe sur la vitesse de formation des oxazolidines 5. Si la cycloaddition reste concertée, on doit admettre que les nouvelles liaisons σ ne se développent pas de façon synchrone (8). Dans ce cas, la liaison C—N se développe plus rapidement que la liaison C—C,

puisqu'un substituant Y, électrodonneur, facilite la réaction en stabilisant une charge positive partielle qui se développe sur le carbone de la benzylidène aniline (intermédiaire 9).

c. Alors que les doubles liaisons C=N sont en général de très mauvais dipolarophiles ([8]), nous avons montré que les imines 3 réagissent plus vite que l'acétylène dicarboxylate de méthyle, ou le maléate et le fumarate de méthyle, avec les ylures de carbonyle obtenus par ouverture thermique des époxydes 1 ou 2. Ceci est particulièrement net dans le cas de l'époxyde 2, X = NO_2 qui réagit avec les imines 3, alors qu'aucune réaction n'est observée avec d'autres dipolarophiles.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

([1]) W. J. Linn et E. Ciganek, *J. org. Chem.*, 34, 1969, p. 2146.
([2]) A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1739.
([3]) A. Robert, J. J. Pommeret et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
([4]) D. Dallas, J. W. Lown et J. P. Moser, *Chem. Comm.*, 5, 1970, p. 278.
([5]) A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2537.
([6]) A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 212.
([7]) A. Rosowsky dans *Heterocyclic compounds with three and four membered rings*, A. Weissberger, John Wiley, part I, New York, 1964.
([8]) R. Huisgen, *Angew. Chem. Ed. intern.*, 1963, 2, p. 633.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie des diméthyl-3.4 cyclohexanols*. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Chapat**, Mlle **Françoise Simon**, MM. **Jean-Pierre Girard** et **Pierre Joyeux**, transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs décrivent la synthèse et définissent les configurations des quatre diméthyl-3.4 cyclohexanols stéréoisomères. Les structures sont établies sur la base d'une analyse conformationnelle qualitative étayée par une étude spectrométrique infrarouge et RMN.

Recherchant un modèle d'étude stéréochimique simplifié mais suffisamment précis de structures bicycliques, nous avons retenu les dérivés diméthyl-1.2 cyclohexaniques [1].

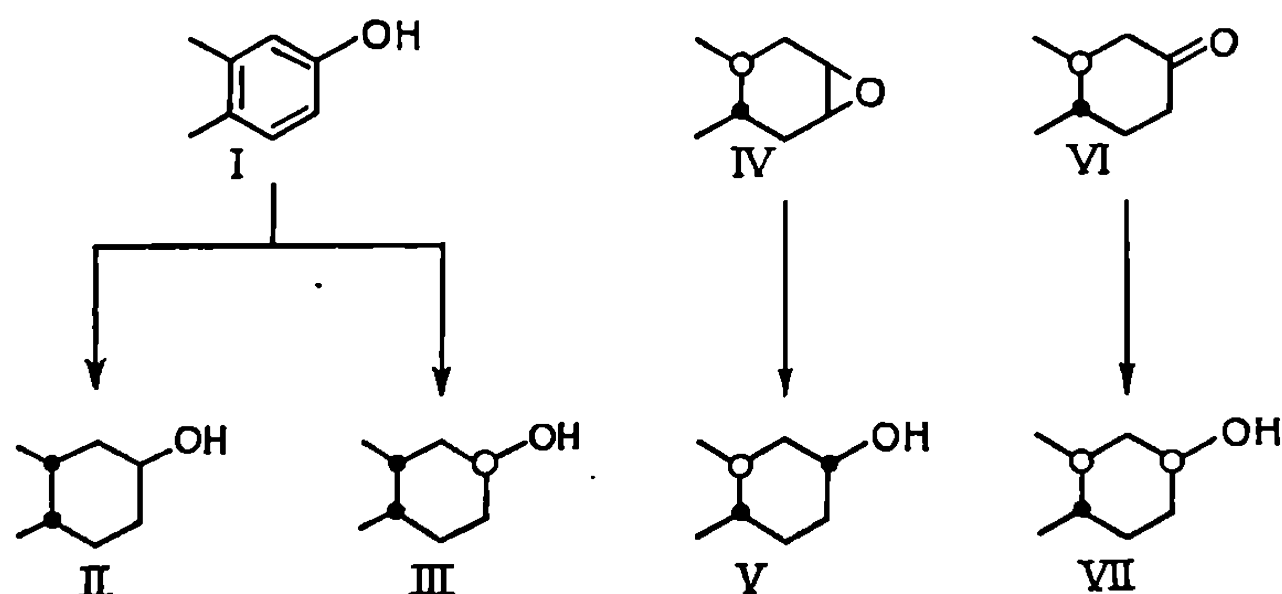
Après avoir précisé la stéréochimie des diméthyl-3.4 cyclohexanones [1] nous abordons celle des diméthyl-3.4 cyclohexanols [(II), (III), (V), (VII)] qui, malgré la simplicité de leur structure, n'avaient pas été soumis à une étude stéréochimique générale [[2], [3], [4]].

1. Obtention. — 1° *Alcools de structure* cis-*diméthyl*-1.2 *cyclohexanique*. — *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (II) et *trans*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol (III) : La réduction catalytique du diméthyl-3.4 phénol (I) en présence d'oxyde de ruthénium, à 130° et sous une pression de 150 kg, donne naissance presque exclusivement (plus de 98 %) au mélange des alcools de structure *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [(II), (III)] [1]. Cette hydrogénation est plus stéréosélective que celle conduite en présence de rhodium sur alumine [3].

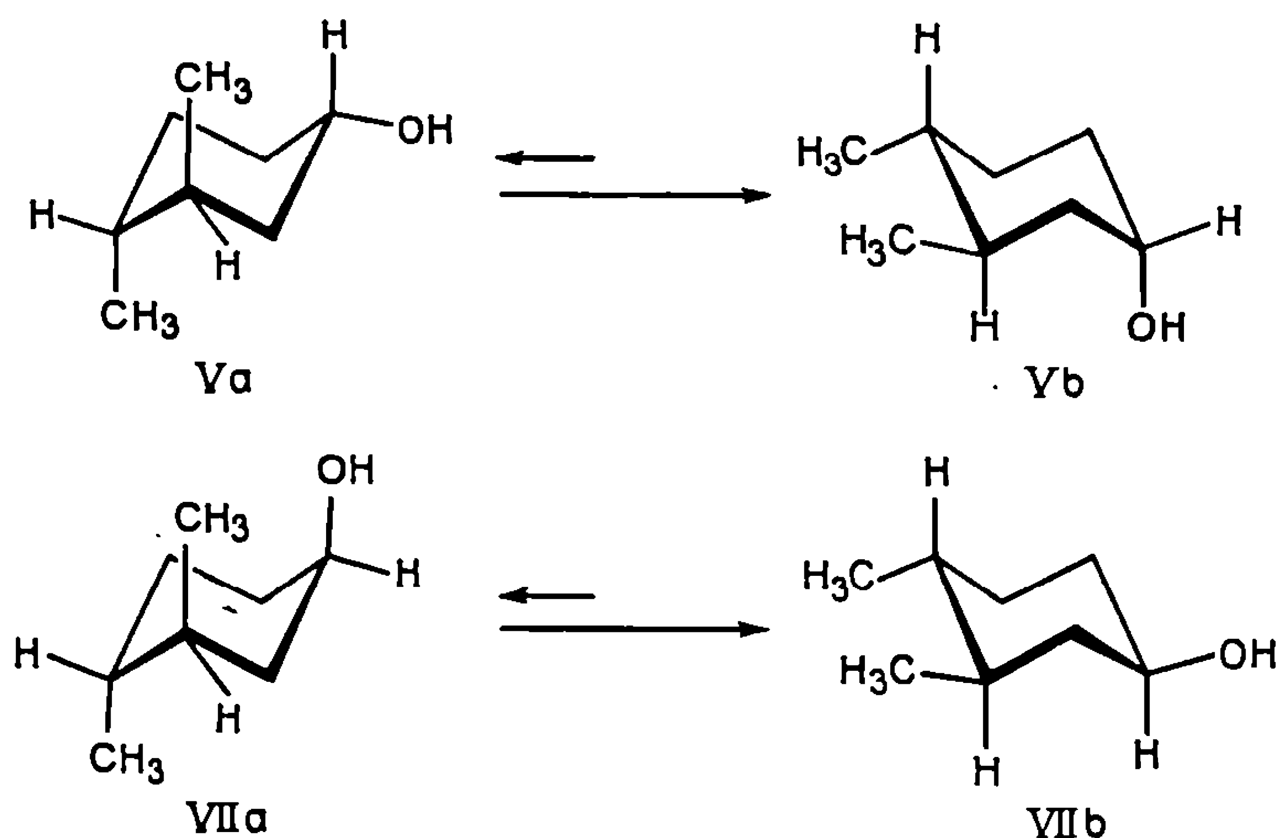
Les acétates issus de ce mélange d'alcools [(II) : 60 %; (III) : 40 %] sont séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse. Une hydrogénolyse de chaque acétate à l'aide de $LiAlH_4$ conduit aux alcools stériquement purs : *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (II) ($É_{20}$ 80°; phényluréthanne, F 95-96°; paranitrobenzoate, F 55°; dinitro-3.5 benzoate, F 83-84°) et *trans*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol (III) ($É_{20}$ 80°; phényluréthanne, F 77-78°; paranitrobenzoate, F 82-83°; dinitro-3.5 benzoate, F 83°).

2° *Alcools de structure* trans-*diméthyl*-1.2 *cyclohexanique*. — *a. trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (V) : Une hydrogénation du *trans*-diméthyl-4.5 époxy-1.2 cyclohexane (IV) [1] à l'aide de $LiAlH_4$ et en présence de chlorure d'aluminium [5] conduit exclusivement au *trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (V). L'addition de chlorure d'aluminium permet d'éviter la formation de 11 % de *cis*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol [4] ($É_{20}$ 80°; dinitrobenzoate, F 116°; phényluréthanne, F 99-100°). La pureté stérique de cet alcool évaluée à 99 % par CPLV, confirme la stéréo-sélectivité de cette méthode.

b. cis-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol (VII) : La *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanone (VI), préparée selon la méthode précédemment décrite et hydrogénée à l'aide d'hydrure double d'aluminium et de lithium fournit avec un rendement de 95 % le *cis*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol (VII) ($É_{20}$ 80°; dinitrobenzoate, F 104°; phén振luréthanne, F 122-123°) stériquement pur selon une analyse CPLV.

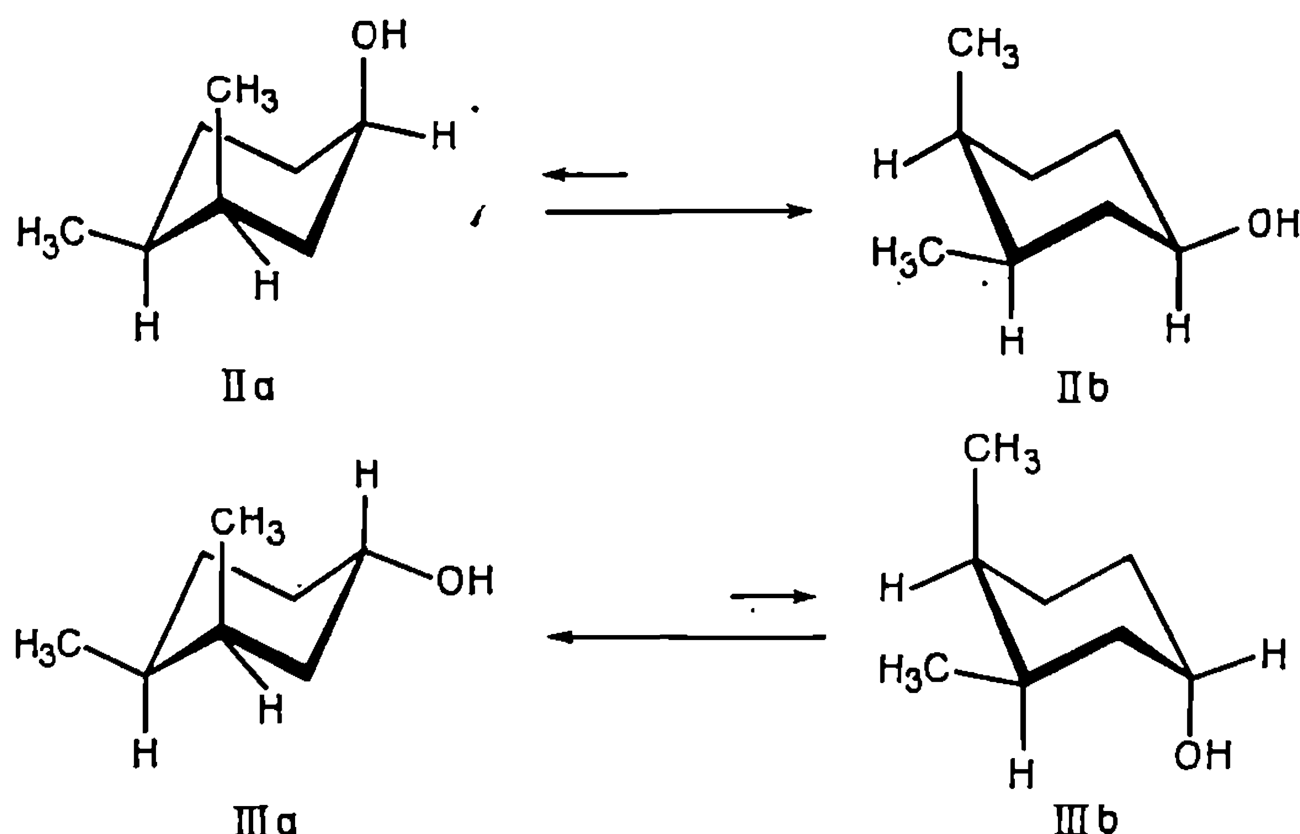


2. Structure. — 1° *Analyse conformationnelle* a priori. — En série *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [alcools (V) et (VII)], l'action conjuguée des groupements méthyle sur les équilibres conformationnels (V *a*) ⇌ (V *b*) et (VII *a*) ⇌ (VII *b*) impose les conformations (V *b*) et (VII *b*) et par suite des orientations opposées [axiale (V *b*) et équatoriale (VII *b*)] du radical hydroxyle.



En série *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [alcools (II) et (III)], les effets des radicaux méthyle sur l'équilibre conformationnel s'annulent en raison de l'orientation contraire de ces groupements. Ceci conduit à admettre une orientation équatoriale du radical hydroxyle de l'un et l'autre des alcools épimères (II) et (III).

Il est à noter cependant, que l'interaction ($OH—CH_3$) diaxiale 1.3 ne se manifestant que pour une seule conformation (H *a*) de l'alcool (II), conduit à attribuer à ce dérivé un caractère équatorial plus prononcé que celui de son stéréoisomère (III).



2° *Étude expérimentale.* — *a. Étude infrarouge :* La spectrométrie infrarouge met en évidence ([6]) l'orientation opposée du radical hydroxyle des alcools de configuration *trans*-diméthyle [(V), ν (C—O) axial : 924, 985 (forte), 1015 (forte) cm^{-1} et (VII); ν (C—O) équatorial : 1014, 1029 (forte), 1108 cm^{-1}].

Les alcools de configuration *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexanique se caractérisent au contraire par une orientation équatoriale analogue du radical hydroxyle [(II); ν (C—O) équatorial : 1033 (forte), 1072, 1104 cm^{-1}; (III), ν (C—O) équatorial : 1000, 1013, 1041, 1058 (forte), 1093 cm^{-1}].

Il est à noter cependant que ces spectres ne permettent pas de distinguer d'une manière certaine une différence de caractère équatorial des alcools épimères (II) et (III).

b. Étude RMN : La spectrométrie RMN met en évidence les orientations opposées du proton H_α des alcools de configuration *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [(V) et (VII)] aussi bien par les valeurs relatives des déplacements chimiques que par celles des largeurs de bande à mi-hauteur [(VII) : $\delta H_\alpha = 3{,}56.10^{-6}$, $W_{1/2}$: 22 Hz; (V) : $\delta H_\alpha = 4{,}05.10^{-6}$, $W_{1/2}$: 7 Hz].

Les alcools de configuration *cis*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [(II) et (III)] présentent au contraire une orientation très axiale du proton H_α, confirmant ainsi la situation équatoriale du radical hydroxyle.

Si la comparaison des largeurs des signaux à mi-hauteur ne permet pas de distinguer ces deux configurations [(II), $W_{1/2}$: 20 Hz et (III), $W_{1/2}$: 17 Hz], celle des déplacements chimiques suffit à lever l'indétermination [(II) : $\delta H_\alpha = 3{,}56.10^{-6}$; (III) : $\delta H_\alpha = 3{,}83.10^{-6}$]. On attribue

ainsi la configuration du *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol à l'alcool dont le proton H_α présente l'orientation axiale la plus prononcée et par suite le blindage maximal : $\delta H_\alpha = 3{,}56 . 10^{-6}$.

En conclusion il apparaît que si les structures *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexaniques imposent des orientations opposées axiale ou équatoriale au radical hydroxyle, les structures *cis*-diméthyle se caractérisent au contraire par des orientations équatoriales de ce radical avec toutefois un caractère équatorial plus prononcé pour le stéréoisomère *cis*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (II). On retrouve donc du point de vue qualitatif des équilibres conformationnels comparables à ceux qui ont été définis dans différentes séries bicycliques homologues, perhydrindanique ([7]), décalinique [([6]), ([8])] et *cis*-bicyclo-[5.4.0] undécanique ([9]).

(*) Séance du 30 novembre 1970.

([1]) R. GRANGER, J. P. CHAPAT, F. SIMON, J. P. GIRARD et J. CRASSOUS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 869.

([2]) D. CAPON, MM. CLAUDON, R. CORNUBERT, H. LEMOINE et G. VIVANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 837.

([3]) B. RICKBORN et S. Y. LWO, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 2212.

([4]) P. MOREAU, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1966.

([5]) E. L. ELIEL et M. N. RERICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1367.

([6]) W. HÜCKEL et Y. RIAD, *Ann. Chem.*, 637, 1960, p. 33.

([7]) R. GRANGER et J. P. GIRARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1704.

([8]) H. FELTKAMP, N. C. FRANKLIN et W. KRAUSS, *Ann. Chem.*, 683, 1965, p. 75.

([9]) R. GRANGER, J. P. CHAPAT, J. CRASSOUS, J. P. GIRARD, *Bull. Soc. chim., Fr.* (à paraître).

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 115, Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut de Pharmacie industrielle, 15, avenue Charles-Flahault, 34-Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les processus de germination et de croissance de la zircone secondaire au cours de la réaction du zirconium avec l'air sous pressions réduites à* 810°C. *Rôle de l'azote présent dans l'air.* Note (*) de MM. **Jean Nierlich** et **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les conditions considérées, seule la zircone monoclinique se forme à la surface du zirconium, à l'exclusion de son nitrure. La zircone primaire apparaît d'abord; puis, à partir d'une durée d'exposition suffisante, la zircone secondaire s'édifie au-dessus de cette dernière par un processus de germination et de croissance. L'influence sur ce dernier processus de la pression partielle d'oxygène (3.10^{-3} à 1.10^{-6} Torr) et de la durée de réaction ont été précisées. Le rôle de l'azote présent dans l'air sur ce phénomène a été mise en évidence, par comparaison des résultats de cette étude avec ceux obtenus précédemment lors de l'oxydation sous pression réduite d'oxygène pur.

Après avoir étudié les phénomènes de germination et de croissance de la zircone au cours de la réaction du zirconium Van Arkel avec l'oxygène sous basses pressions p_{O_2} (3.10^{-3} à 1.10^{-6} Torr), dans l'intervalle 710-855°C (1), nous avons effectué une recherche analogue, *mais seulement à* 810°C, en mettant en œuvre de l'air synthétique (20 % O_2-80 % N_2) très pur (2), au lieu de l'oxygène, le domaine des pressions explorées étant le même que précédemment.

Dans ce but, l'évolution des surfaces de zirconium soumises, pendant des durées croissantes, à l'action de pressions d'air p_{air} échelonnées, a été suivie notamment par microscopie optique et diffraction des électrons. L'appareillage et la technique opératoire utilisés sont décrits dans une Note précédente (1).

Successivement, apparaissent à la surface du métal :

a. des plissements sur certains grains privilégiés du zirconium;

b. un film très mince de zircone primaire; l'ensemble de (*a*) et de (*b*) constituant la période d'incubation;

c. des germes de zircone secondaire. La variation de t_0, temps relatif à l'apparition des premiers germes de zircone secondaire en fonction de la pression partielle d'oxygène p'_{O_2} dans l'air synthétique (plus significative que la pression totale p_{air} correspondante), est traduite sur la figure 1 par le segment de droite AB. En fait, le domaine de germination ainsi délimité (*à droite du segment* AB) comprend deux sous-domaines où les morphologies de la zircone secondaire sont nettement différentes, et qui sont séparés par le segment de droite ID' sensiblement horizontal, la pression partielle d'oxygène relative au point I, soit $p'_{O_{2,I}}$ étant égale à 5.10^{-4} Torr.

Pour $p'_{O_2} > p'_{O_{2,I}}$ (sous-domaine I), les germes de zircone secondaire observés sont aciculaires (*fig.* 2) et on retrouve les trois périodes qui caractérisent l'oxydation isotherme et isobare dans ces conditions, tout comme dans le cas de l'oxygène pur sous basses pressions, à savoir :

— une période d'incubation qui prend fin au moment où apparaissent brusquement les premiers germes aciculaires de zircone, lesquels se multiplient ensuite rapidement;

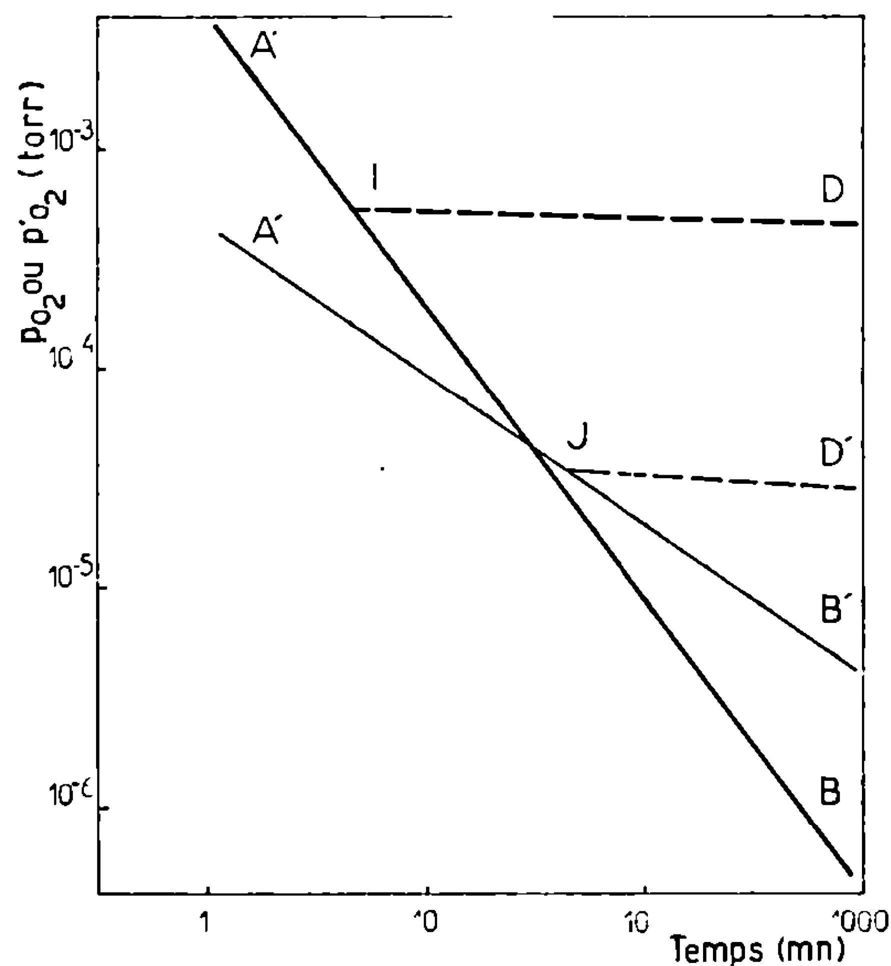


Fig. 1.

— une période de croissance longitudinale et latérale de ces germes, prenant fin au moment où toute la surface est recouverte;

— une période de croissance uniforme de l'oxyde sur l'ensemble de la surface.

Par contre, pour $p'_{O_2} < p'_{O_{2,I}}$ (sous-domaine II) les germes aciculaires précédents n'apparaissent pas, même pour des durées de 24 h. L évolution détaillée de la surface (évolution qui, dans les premières étapes, est en général analogue à celle observée pour $p'_{O_2} > p'_{O_{2,I}}$) depuis le début de la réaction isobare est alors la suivante.

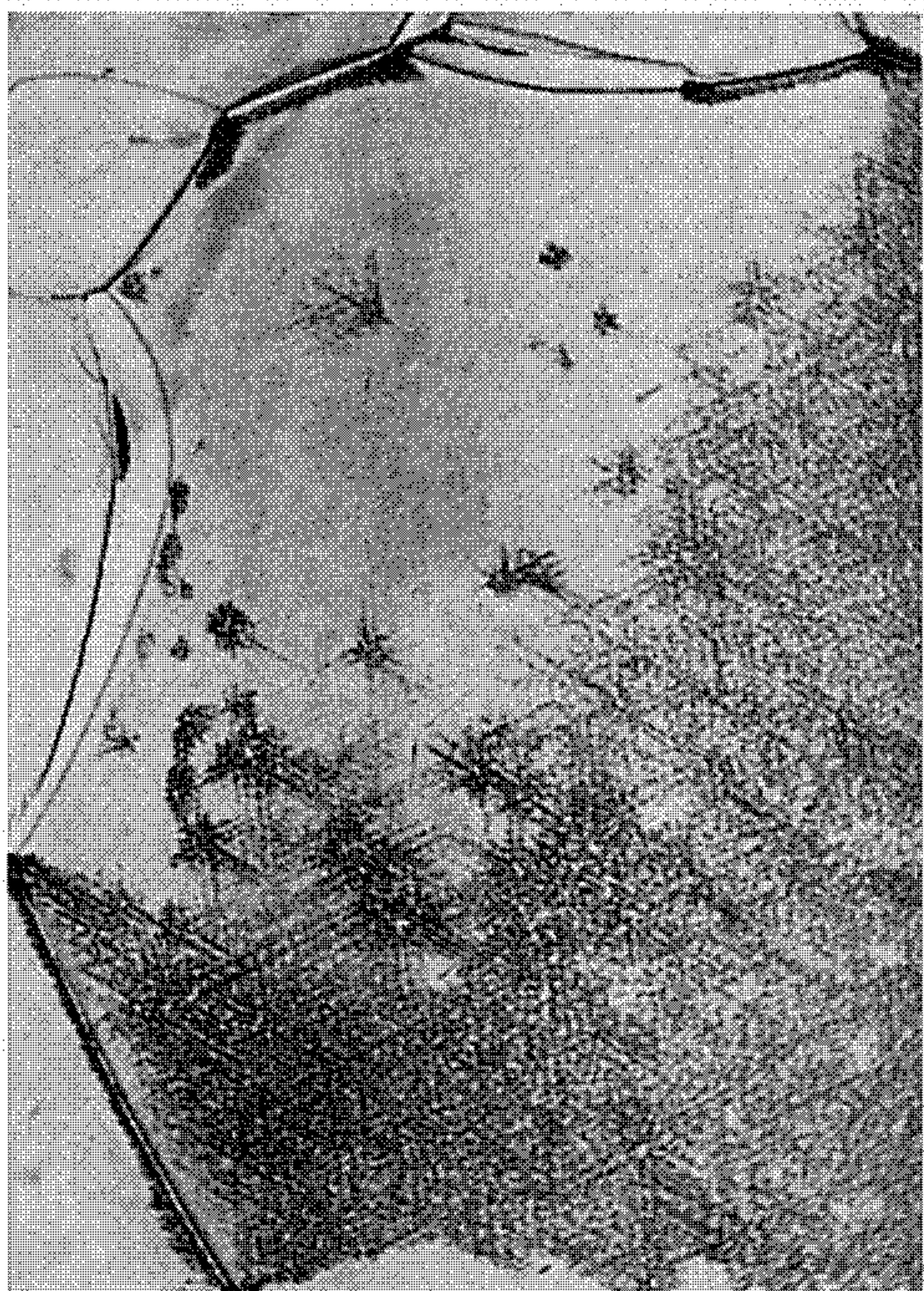
Explication de la Planche.

Surfaces du zirconium Van Arkel oxydé dans l'air synthétique (20 % O_2-80 % N_2) sous basses pressions dans les conditions suivantes (la pression indiquée correspond à la pression partielle d'oxygène p'_{O_2}) :

Fig. 2 : 1,2.10 3 Torr; 810°C; 3 mn (G × 800).

Fig. 3 : 5.10⁻⁷ Torr; 810°C; 15 h (G × 800). Examen en contraste interférentiel.

Fig. 4 : Surface du zirconium Van Arkel oxydé dans l'azote dans les conditions suivantes : $p_{N_2} = 1.10^{-6}$ Torr; 810°C; 16 h (G × 300). Examen en C. I.


2


3


4

Un film très mince de zircone primaire monoclinique à granulation très fine recouvre la surface de l'échantillon (l'étape préliminaire des plissements est un effet assez mal discernable pour ces pressions déjà très basses). Ce n'est qu'à la limite inférieure du domaine des pressions p'_{O_2} explorées (1.10^{-6} à 5.10^{-7} Torr) que la vitesse de ce recouvrement devient suffisamment faible pour qu'il soit parfois possible de mettre en évidence, au début de la réaction, un processus de germination et de croissance de ce composé.

Au bout du temps de réaction t_0 (qui varie évidemment avec la pression p'_{O_2}), apparaissent sur le film d'oxyde primaire précédent et au niveau de certains joints de grains privilégiés du métal sous-jacent, des bourrelets plus ou moins continus de zircone secondaire. Presque simultanément se forment au sein des grains de zirconium des germes de zircone secondaire ayant la forme de courts bâtonnets (*fig.* 3) et dont la taille est très petite (1 à 2 μ). Comme ces bâtonnets ont sensiblement la même orientation dans tout le domaine d'un grain, il est très probable qu'ils sont épitaxiques par rapport au métal. De plus, leur nombre par unité de surface varie sensiblement avec les grains de zirconium. Enfin, lorsque l'oxydation est poursuivie, ces bâtonnets se transforment en général en germes punctiformes, sans changement appréciable de taille.

Quand la concentration en azote du gaz oxydant s'élève notablement par rapport à celle qui existe dans l'air, ces germes de zircone secondaire en bâtonnets ou punctiformes, sont encore mieux formés que précédemment (ce qui montre d'ores et déjà que l'azote présent dans le gaz oxydant doit avoir un rôle important dans leur genèse). C'est le cas où l'on opère sous pression résiduelle d'azote initialement pur, par conséquent sous 1.10^{-6} Torr environ (en réalité, du fait de la présence de fuites dans l'appareil de germination, cet azote est sensiblement contaminé par l'air ambiant) (*fig.* 4).

Sur la figure 1, nous avons également délimité le domaine de formation des germes de zircone secondaire sous pressions réduites d'oxygène pur, domaine dont nous avons précisé les limites depuis la parution de la Note correspondante [1]; celles-ci sont donc reproduites sur la figure 1 dans leur forme actuelle. C'est ainsi que le segment A'B' [qui remplace D_3 du diagramme de la figure 3 de la référence [1]] d'une part, et le point J et le segment de droite JD' (également sensiblement horizontal) d'autre part, correspondent respectivement aux segments AB et ID précédents.

Les analogies sont par conséquent frappantes entre les résultats obtenus sous pressions réduites d'air synthétique et d'oxygène pur. Cependant il faut noter que les positions de AB et de ID sont très différentes de celles des tronçons A'B' et JD'. De plus, la pente de AB est nettement plus forte que celle de A'B'.

Il résulte de l'ensemble de ces résultats que l'azote du mélange modifie l'aptitude de l'oxygène à réagir avec le zirconium. Nous nous bornerons

ici à ne considérer que le cas de la formation des germes de zircone secondaire aciculaires. Puisque AI et ID sont respectivement au-dessous de A'J et de JD', on en conclut que la présence d'azote dans l'oxygène a pour effet de rendre plus difficile la germination de ces aiguilles. Il s'agit encore de préciser par quel mécanisme s'effectue cette action retardatrice de l'azote (en tirant parti surtout des conceptions générales de Bénard sur l'origine du processus de germination dans les films d'oxyde superficiel) ([3]).

Or on peut penser que deux processus antagonistes interviennent dans la formation et la croissance d'un germe de zircone secondaire : d'une part, l'apport vers le site de celui-ci, par diffusion superficielle, d'atomes d'oxygène chimisorbés sur le film de zircone primaire; d'autre part, la dissolution de cet oxygène dans la zone corticale du zirconium sous-jacent, l'apparition du germe de zircone secondaire devant suivre de près la saturation en oxygène du zirconium à l'interface zirconium/film de zircone primaire.

La présence d'azote dans le gaz oxydant pourrait perturber ces deux processus en rendant possible la formation d'un film superficiel de nitrure de zirconium ou une contamination de la zone corticale du métal en cet élément. Cependant nous n'avons dans aucun cas pu déceler ces phénomènes, même en mettant en œuvre des méthodes aussi sensibles que la diffraction des électrons et surtout la technique des réactions nucléaires ([4]), cette dernière en collaboration avec G. Amsel.

L'influence de l'azote présent dans le gaz oxydant est donc plus ténue. Le fait qu'il rend plus difficile la germination de la zircone secondaire *aciculaire* peut être expliqué de la façon suivante : l'azote du mélange doit s'adsorber en compétition avec l'oxygène à la surface de l'échantillon, ralentissant ainsi les processus normaux de diffusion de ce dernier élément, tant sur le film de zircone primaire qu'à l'intérieur du métal (ce que nous avons pu vérifier dans le deuxième cas, à l'aide de la technique des réactions nucléaires), *mais davantage le premier processus que le second.* Il en résulte un retard à l'apparition des germes de zircone secondaire aciculaires par rapport au cas où le gaz oxydant est l'oxygène pur. Les courbes de la figure 1 permettent d'évaluer cet effet.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

([1]) J. Païdassi et J. Nierlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1085.

([2]) $O_2 = 20 \pm 0{,}6\ \%$; $N_2 + O_2 > 99{,}995\ \%$; $H_2O < 5.10^{-6}$.

([3]) J. Bénard, *L'oxydation des Métaux*, I, *Processus fondamentaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 75-83.

([4]) G. Amsel, D. David, G. Béranger et P. Boisot, *Rev. Phys. Appl.*, 3, 1968, p. 373.

(*Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Section d'Étude de la Corrosion par Métaux liquides et Gaz,* B. P. n° 6, *92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition du protoxyde d'azote dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **Jean Mahenc, Hassen El Khemiri** et **René Bes**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude précédemment entreprise sur le monoxyde et le peroxyde d'azote est poursuivie dans le cas du protoxyde. On retrouve le rôle fondamental du produit tension-fréquence.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rapporté des expériences relatives à l'influence du produit tension-fréquence V.F sur la cinétique de décomposition des oxydes d'azote NO et NO_2 dans un champ électrique alternatif sur un effluveur de caractéristiques géométriques fixes ([2]). Après avoir montré expérimentalement que la loi de proportionnalité entre la constante de vitesse et le produit tension-fréquence V.F était valable quel que soit l'appareil utilisé, nous avons entrepris l'étude de l'influence de cette grandeur sur la cinétique de décomposition du protoxyde d'azote N_2O. Les domaines de variation des paramètres électriques imposés sont les mêmes que précédemment [([1]), ([2])]. L'espacement annulaire de l'effluveur utilisé est de 1 mm.

A 33°C et pour une pression initiale fixe de protoxyde d'azote égale à 30 mbar, les analyses au spectromètre de masse indiquent la présence, en cours de décomposition, de monoxyde d'azote NO à côté de protoxyde, d'oxygène et d'azote moléculaires. L'étude de la variation du nombre de moles de chaque composé montre, d'une part, que la quantité de monoxyde passe par une valeur maximale, et d'autre part, que la quantité de protoxyde décroît exponentiellement. Ainsi la loi de vitesse de décomposition du protoxyde d'azote s'écrit :

(1) $$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z,$$

en désignant par Z le nombre de moles de protoxyde d'azote à l'instant t (ce nombre est proportionnel à la concentration puisque l'on travaille à volume constant). La constante de vitesse k_1 est, en fait, la somme des constantes k_2 et k_3 relatives aux réactions globales :


(2) $$2N_2O \xrightarrow{k_2} 2N_2 + O_2,$$


(3) $$2N_2O \xrightarrow{k_3} 2NO + N_2.$$

L'analyse au spectromètre de masse confirme la présence simultanée de monoxyde d'azote et d'oxygène moléculaires dans le gaz, dès le début de la décomposition. Dans cette phase de départ la vitesse de décomposition du monoxyde suivant la réaction


(4) $$2NO \xrightarrow{k_4} N_2 + O_2$$

est négligeable devant la vitesse d'apparition de ce composé suivant la réaction (3). Par ailleurs, l'analyse spectrométrique montre qu'au début de la décomposition les nombres de moles de monoxyde d'azote et d'oxygène sont identiques. Ce résultat permet d'établir les relations

$$k_2 = 2\,k_3, \tag{5}$$

$$\left[\frac{d(N_2)}{dt}\right]_{t=0} = \frac{5}{2}\left[\frac{d(O_2)}{dt}\right]_{t=0}. \tag{6}$$

Cette dernière relation est parfaitement vérifiée par l'expérience. Comme dans le cas du monoxyde d'azote pur ou du peroxyde ([2]), l'expérience montre que la constante de vitesse k_1 de décomposition du protoxyde d'azote est proportionnelle au produit tension-fréquence :

$$k_1 = k_{N_2O}.V.F \tag{7}$$

et il en est de même des constantes k_2 et k_3.

Les études de la décomposition thermique ([3]) et de la décomposition photochimique ([4]) du protoxyde d'azote ont déjà montré l'existence des deux réactions parallèles (2) et (3). La décomposition dans l'effluve alternative n'est donc pas, à notre avis, fondamentalement différente.

Il faut toutefois signaler les conclusions de Joshi ([5]) qui, par une analyse chimique de ses échantillons, a conclu à l'existence de quantités non négligeables de peroxyde d'azote comme composé intermédiaire de la décomposition dans l'effluve électrique sous faible pression. La présence effective de peroxyde d'azote se traduirait en spectrométrie de masse par l'apparition d'un pic de masse 46 différent du très léger pic de contribution isotopique du protoxyde (${}^{15}N_2{}^{16}O^+$, ${}^{14}N_2^{18}O^+$ et ${}^{14}N{}^{15}N{}^{17}O^+$). Nous n'avons jamais observé de pic important à la masse 46 lors de la décomposition du protoxyde N_2O, alors que la présence de peroxyde N_2O avait été décelée dans certaines conditions de décomposition du monoxyde NO [([1]), ([2])].

(*) Séance du 18 janvier 1971.

([1]) J. Mahenc, R. Bes et G. Lacoste, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 665.
([2]) R. Bes, G. Lacoste et J. Mahenc, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 731 et 735.
([3]) J. Bonnefois et M. Destriau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2113.
([4]) J. P. Doering et B. H. Mahan, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1617; 36, 1962, p. 1682.
([5]) S. S. Joshi, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 1927, p. 227; 25, 1929, p. 108, 118 et 137.

*(Institut du Génie chimique
et Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de résonance protonique de quelques clathrates de «Dianin»*. Note (*) de MM. **Philippe Grégoire** et **Jean Meinnel**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons cherché à préciser la nature du mouvement des molécules encagées dans les clathrates de « Dianin », ces inclusions étant des molécules de benzènes substitués. Nous avons étudié la largeur et le second moment des raies dues aux protons en résonance magnétique nucléaire large bande en fonction de la température.

La structure du « composé de Dianin » (*fig.* 1) a été établie par J. L. Flippen et J. Karle ([1]). Dans ce composé, six molécules sont associées par liaison hydrogène pour former les parois d'une cage de forme allongée où l'on peut emprisonner, à raison d'une par cage, des molécules aussi volumineuses que des benzènes substitués.

Préparation des clathrates de Dianin. — Le composé de Dianin pur a été préparé selon la méthode de Baker ([2]) ainsi que le clathrate Dianin-Bromobenzène (D-BB). Nous avons aussi préparé les clathrates de Dianin-Bromodurène (D-BD) et de Dianin-Pentafluorométhylbenzène (D-PFM).

Spectres de résonance magnétique protonique. — Ils ont été enregistrés sur un spectromètre « Trüb-Tauber » KIS 25, à 25 MHz, dans un champ de 5 975 Gs. Avec une modulation de 1 Gs, on observe pour les trois clathrates la dérivée du spectre d'absorption, caractéristique de composés d'inclusion où les molécules emprisonnées ont une grande liberté d'orientation ([3]). La *partie large* du spectre (*fig.* 2) caractérise les protons du composé de Dianin, alors que la raie étroite correspond aux protons des molécules encagées. En réduisant la modulation à 0,03 Gs, on obtient une raie étroite peu déformée dont on peut déterminer la largeur malgré un bruit de fond important.

Le tableau suivant donne les caractéristiques des spectres à 293 et 173°K.

Tableau I.

Composé.	Température (°K).	ΔH large (Gs).	ΔH^2 large (Gs²).	ΔH étroit (Gs).	ΔH^2 étroit (Gs²).
Dianin	293	8,4 ± 0,4	11,5 ± 0,5	–	–
D-BB	293	8,2 ± 0,3	11 ± 0,5	0,11	0,005
D-BD	293	8,1 ± 0,4	11,5 ± 0,6	0,12	–
D-PFM	293	8,1 ± 0,4	11 ± 0,5	0,11	–
Dianin	273	8,4 ± 0,4	11,8 ± 0,5	–	–
D-BB	273	8,4 ± 0,4	11,8 ± 0,5	∼0,15	–

Nous avons obtenu 48 Gs² en programmant un calcul de second moment à partir des données cristallographiques ([1]) (supposant fixes les protons

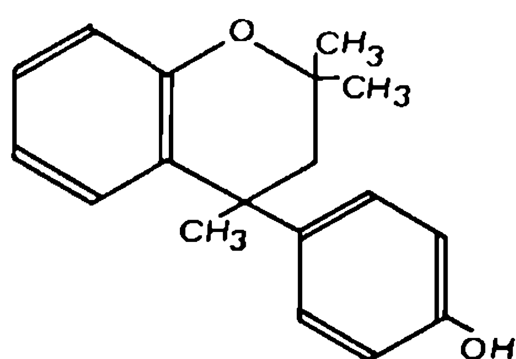


Fig. 1.

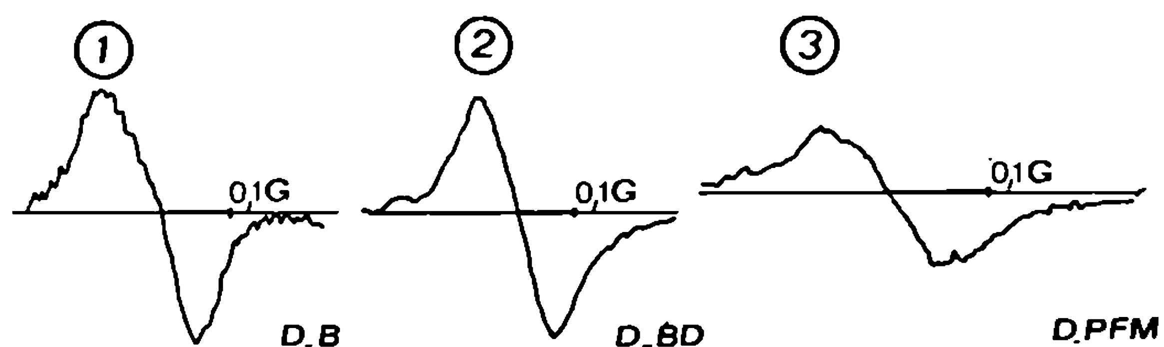


Fig. 3.

Fig. 1. — Molécule de Dianin.

Fig. 3. — Spectre avec modulation réduite.

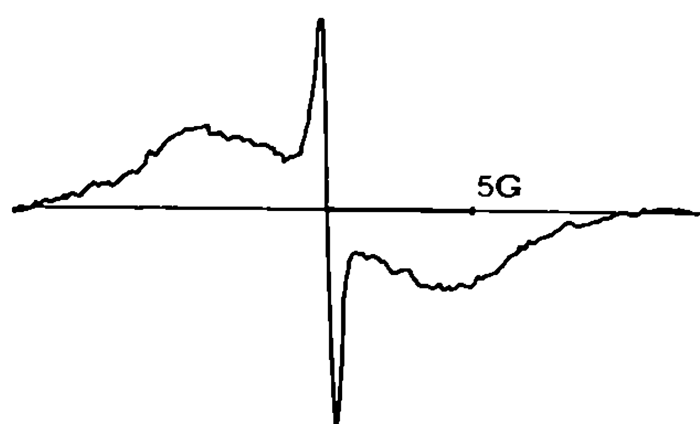


Fig. 2.

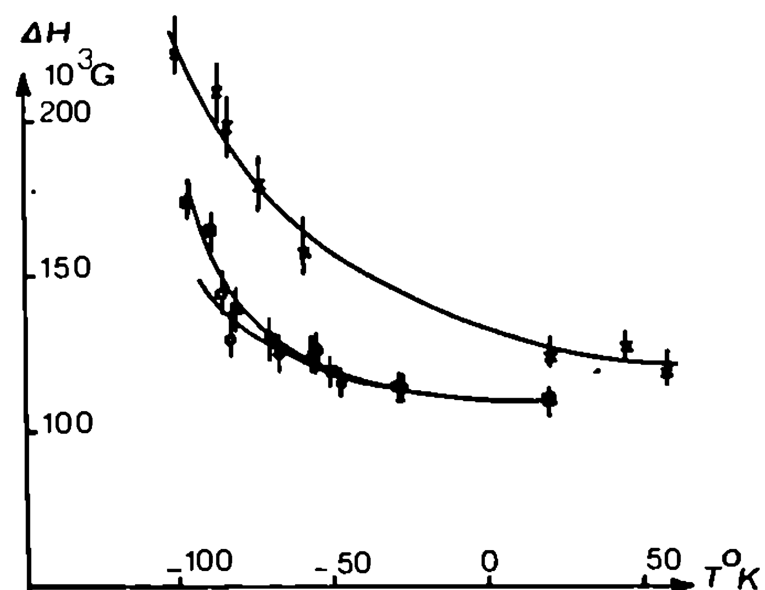


Fig. 5.

Fig. 2. — Spectre avec modulation large.

Fig. 5. — Variation de largeur avec la température.

□ D-Pentafluorométhylbenzène;

○ D-Bromobenzène;

× D-Bromodurène.

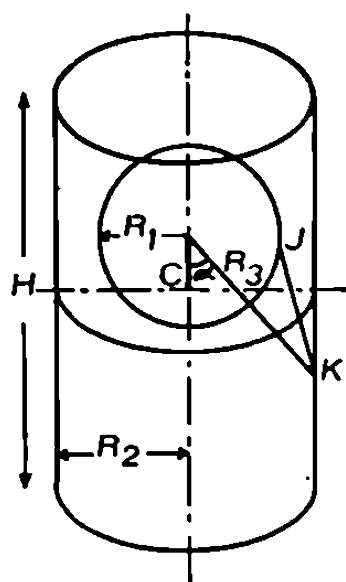


Fig. 4.

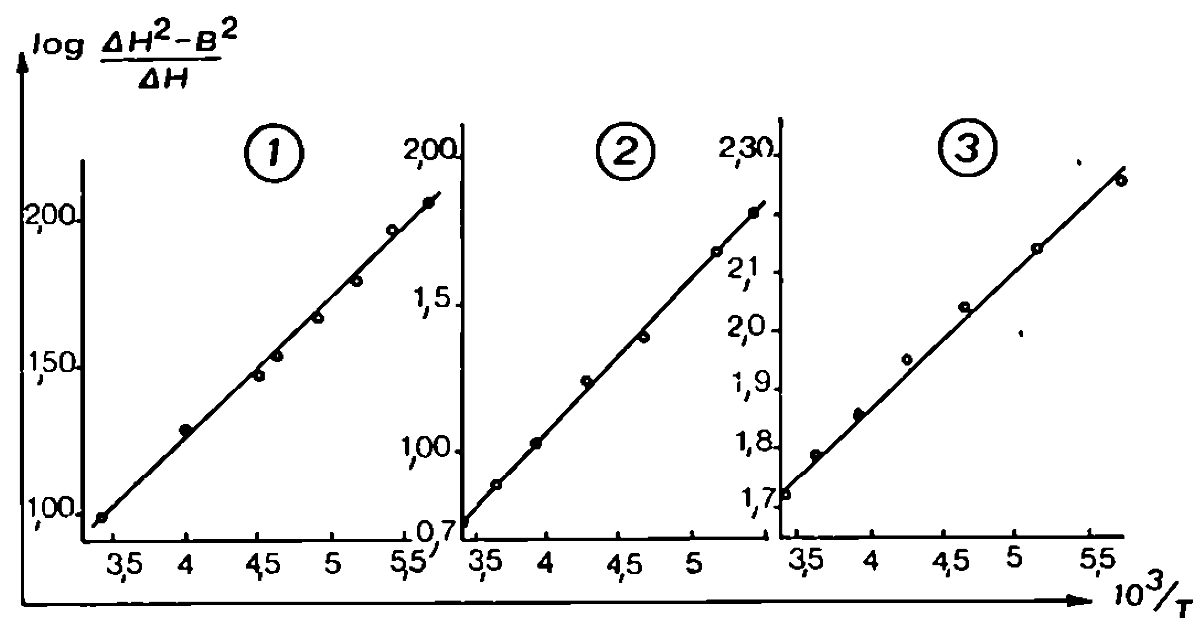


Fig. 6.

Fig. 4. — Modèle sphère-cylindre.

Fig. 6. — Évaluation des enthalpies d'activation.

des 18 molécules de chaque cage); cette valeur se réduit à 12-13 Gs^2 si l'on tient compte de la réorientation des groupes CH_3. La raie large est bien due aux protons des cages.

Raie étroite. — La largeur des raies des trois molécules encagées est un peu supérieure à 0,1 Gs à 293°K (*fig.* 3) et augmente lorsque la température décroît.

Nous avons cherché des modèles de mouvements des molécules encagées permettant de rendre compte de cette étroitesse des raies. Dans le cas du D-BB, nous obtenons pour la contribution intramoléculaire au second moment (en gauss^2) : 2,68 pour une molécule figée; 0,67 si elle tourne autour de son axe C_6; 1,35 si rotation autour de C-Br; 0,16 pour ces deux rotations simultanées. En conséquence, nous pensons que seule une rotation quasi isotrope autour de nombreux axes est compatible avec l'expérience, le second moment étant dû uniquement à l'interaction des protons de l'encagé avec ceux de la cage.

Nous avons conduit un tel calcul en supposant d'abord une cage sphérique de rayon R_2 où sont répartis les 120 protons du « Dianin », r_{jk}^{-6} moyen $= \langle r^{-6} \rangle_{j,k} = (8\,R_1 R_2)^{-1}\ [1/(R_2 - R_1)^4 - 1/(R_1 + R_2)^4]$. $\langle r^{-6} \rangle_{j,k}$: moyenne sur j et k.

Avec $R_1 = 2{,}47$ Å et $R_2 = 4{,}50$ Å on obtient 0,24 Gs^2.

Supposant une cage cylindrique de rayon R_2 (*fig.* 4) de hauteur H et une molécule encagée en réorientation rapide pseudo-sphérique, telle que son centre soit décalé de C du milieu de l'axe du cylindre nous avons obtenu, pour les mêmes valeurs de R_1 et R_2, avec H = 11 Å :

TABLEAU II.

C (Å)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3
$\langle r^{-3} \rangle_{j,k}$ (.10^{-3} Å^{-3})	9,29	9,29	9,27	9,25	9,23	9,19	8,86	8,25
Sd moment S_2 (.10^{-3} G^2)	30,8	–	–	–	–	30,2	–	24,3
$\langle r^{-3} \rangle_{j,k,C}$ (.10^{-3} Å^{-3}) (*)	–	9,20	9,18	9,16	9,13	9,10	8,77	8,17
S'_2 (.10^{-3} G^2) (*)	–	–	–	–	–	–	–	23,8

(*) $\langle r^{-3} \rangle_{j,k,C}$ et S'_2 correspondent à un mouvement d'oscillation de l'encagé d'amplitude C à partir du centre du cylindre.

Ce tableau correspond à deux cas possibles : dans l'un le centre de l'encagé reste à la distance moyenne C du centre du cylindre, dans l'autre il a de plus un mouvement d'oscillation sur l'axe d'amplitude C. Nous avons d'autre part fait le calcul du second moment en prenant la moyenne de r_{jk}^{-6} et non le carré de r_{jk}^{-3} moyen [(7) (8)]; on obtient alors une valeur plus élevée de S_2 : ici $S_2 = 75.10^{-3}$ Gs^2 et $\langle r^{-6} \rangle_{j,k} = 2.10^{-4}$ (Å^{-6}). Nous donnerons le détail de ces calculs par ailleurs (9).

Bien que plus élevées les valeurs calculées sont de l'ordre de grandeur des valeurs observées. Nous attribuons cette différence au fait qu'un mouvement de diffusion d'une partie des molécules se superpose aux réorientations.

Évolution de la largeur de la raie étroite en fonction de la température. — Nous avons fait cette étude pour les trois composés D-PFM, D-BB et

D-BD (*fig.* 5). La relation liant la fréquence de réorientation ν_c d'une molécule en mouvement à la largeur ΔH de la raie est [4] :

$$2\pi\nu_c = \alpha\gamma\Delta H \left[\operatorname{tg} \frac{\pi(\Delta H^2 - B^2)}{2(C^2 - B^2)} \right]^{-1}$$

(B, largeur limite à haute température et C, limite à basse température). Dans notre cas, $(\Delta H^2 - B^2)/(C^2 - B^2)$ est petit et $B \ll C$, d'où l'approximation $2\pi\nu_c = (2\alpha\gamma\Delta H . C^2)/\pi(\Delta H^2 - B^2)$, qui permet de calculer l'enthalpie d'activation du mouvement de la molécule encagée en supposant une variation exponentielle de ν_c en fonction de E/kT. Donc

$$\log \frac{\Delta H^2 - B^2}{\Delta H} = \text{Cte} + \frac{E}{2{,}3\,kT}.$$

Les graphes correspondants sont représentés sur la figure 6 et ont permis de déterminer :

pour le D-PFM : B = 105 mGs, E = 2,15 kcal/mole;
pour le D-BB : B = 107 mGs, E = 2,3 kcal/mole;
pour le D-BD : B = 95 mGs, E = 1,7 kcal/mole.

Ces enthalpies sont faibles et du même ordre de grandeur que celles qui ont été données par différents auteurs sur des composés du même type en utilisant les propriétés du spectre hertzien [(5), (6)]. Même dans le cas de réorientation quasi-isotrope il y a sauts entre positions d'énergie différente distribuées de façon isotrope.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) J. L. Flippen et J. Karle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3749.
(2) W. Baker, A. J. Floyd, J. F. W. Mc Omie, G. Pope, A. S. Weaving et J. H. Wild, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 2011.
(3) D. F. R. Gilson et C. A. Mc Dowell, *Nature*, 4469, 1959, p. 1183.
(4) S. Browrstein, D. W. Davidson et D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1454.
(5) M. Davies et K. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 529.
(6) J. S. Dryden, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1333.
(7) C. A. Mc Dowell et P. Ragmunathan, *Mol. Physics*, 13, n° 4, 1967, p. 331.
(8) E. A. Andrew et R. G. Eades, *Proc. Roy. Soc.*, B-216, 1953, p. 398.
(9) Ph. Grégoire, *Bull. Soc. Sci. Bret.*, 45, 1970 (à paraître).

(*Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 15,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de l'hydrogène activé en réacteur fermé. Application à la détermination des rendements de choc.* Note (*) de MM. Samuel Elmaleh, Daniel Chéry et Jacques Villermaux, présentée par M. Maurice Letort.

La désactivation de l'hydrogène, produit par photosensibilisation au mercure, est étudiée dans un réacteur cylindrique fermé où les particules actives peuvent diffuser et se désactiver à la paroi. La méthode de dosage employée est celle de la sonde semi-conductrice à dioxyde de titane, dont la variation de conductivité est proportionnelle à la concentration de l'espèce produite. Le dispositif expérimental a permis de déterminer la probabilité de disparition par choc des particules sur divers oxydes.

L'étude amorcée par Houzelot [1] a été poursuivie avec une autre technique de mesure de la concentration des particules actives : Celle-ci est déduite de l'augmentation de conductivité électrique d'un film de TiO_2 brusquement exposé au flux actif. La vitesse initiale de cette augmentation est proportionnelle à la concentration [[2], [3]].

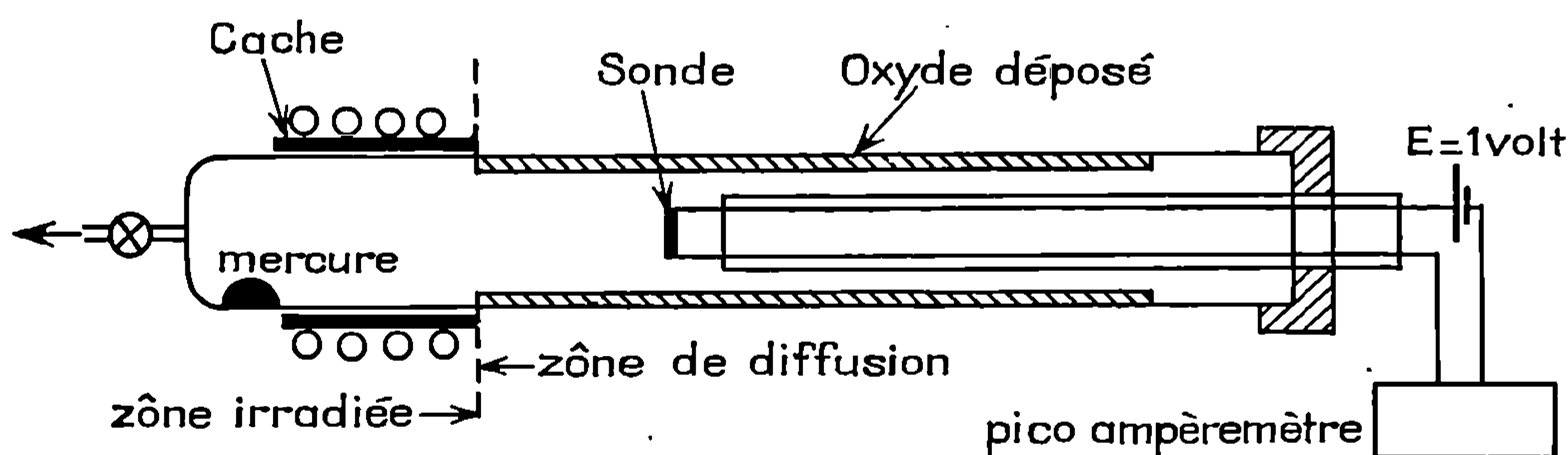


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Le réacteur cylindrique fermé (longueur : 80 cm; diamètre : $2R = 2,1$ cm) en quartz recouvert de « dryfilm » contient un mélange hydrogène-vapeur de mercure à température ambiante. Il est soumis sur une fraction de sa longueur au rayonnement 2 537 Å (*fig.* 1) qui donne naissance à des particules actives par photosensibilisation. L'irradiation est établie brusquement, le régime stationnaire se crée rapidement et la concentration des particules qui diffusent alors dans la zone non irradiée (ou zone de désactivation) est relevée par la sonde mobile suivant l'axe du cylindre; on obtient ainsi un profil que l'on assimile à celui de la concentration moyenne C_M dans une section droite.

Désignons par $\bar{c}$ la vitesse moyenne d'agitation thermique, D le coefficient de diffusion moléculaire des particules; supposons la recombinaison homo-

gène négligeable, le réacteur infiniment long, et réduisons le problème à la dimension axiale z. Les seuls processus mis en jeu sont les diffusions radiale, axiale et la recombinaison à la paroi qui se fait, dans les conditions de l'expérience, suivant un mécanisme de Rideal du premier ordre. L'intégration de

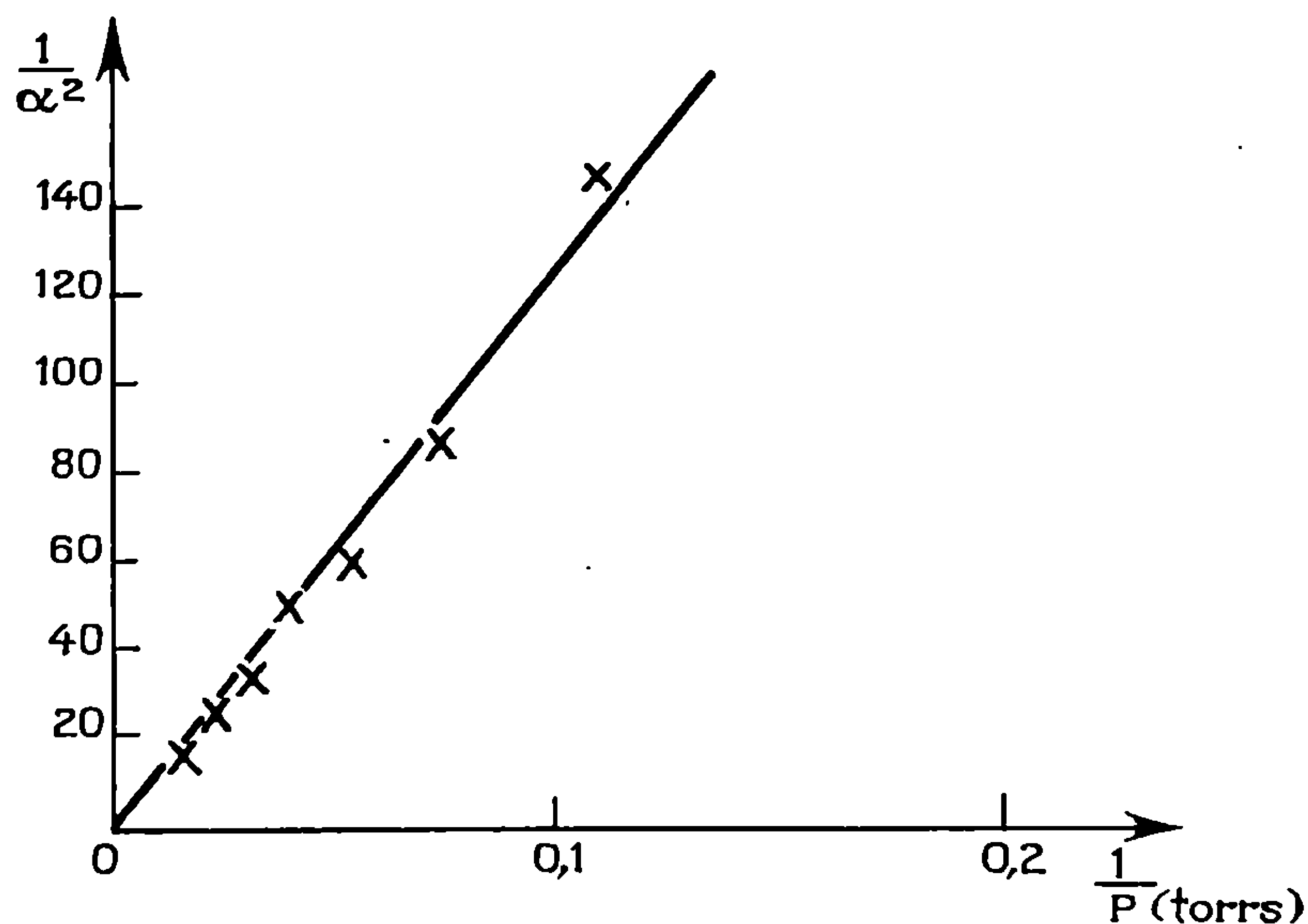


Fig. 2. — Variation de la pente des profils $\log C_M(z)$ avec la pression.

l'équation de la diffusion conduit à la solution [(4), (5)] :

$$C_M \approx \exp\left(-\frac{\alpha_1 z}{R}\right), \tag{1}$$

avec

$$\frac{1}{\alpha_1^2} = \frac{1}{5{,}78} + \frac{\Phi}{2b}, \tag{2}$$

Φ est un coefficient, fonction de b, assez proche de l'unité; b est un nombre de Damköhler hétérogène égal à $\gamma \bar{c} R/4D$ où γ est la probabilité de recombinaison des particules par choc à la paroi.

Si α est la pente des courbes expérimentales $\log C_M$ en fonction de z, (2) s'écrit finalement :

$$\frac{1}{\alpha^2} \approx 0{,}92\, R^2 + \frac{10{,}6\, R p_0 D_0}{\gamma \bar{c}} \frac{1}{p}, \tag{3}$$

p représentant la pression de travail ($D = D_0$ à $p = p_0 = 760$ Torr).

On vérifie que la désactivation obéit à une loi du premier ordre [(6), (7)] : les courbes $\log C_M$ en fonction de z sont des droites (*fig.* 3). Nous avons pu également vérifier l'influence de la pression totale dans le domaine 5-50 Torr : $1/\alpha^2$ varie linéairement en fonction de $1/p$ (*fig.* 2) comme le prévoit l'équation (3) dont le premier terme est négligeable. Dans ce même

domaine, nous avons mesuré les rendements de choc de l'hydrogène activé sur diverses substances déposées, soit par condensation des vapeurs (MoO_3), soit par fixation des cristaux sur un support inerte (élastomère « Rhodorsil » CAF 4, Rhône-Poulenc). Nous avons adopté pour ce calcul

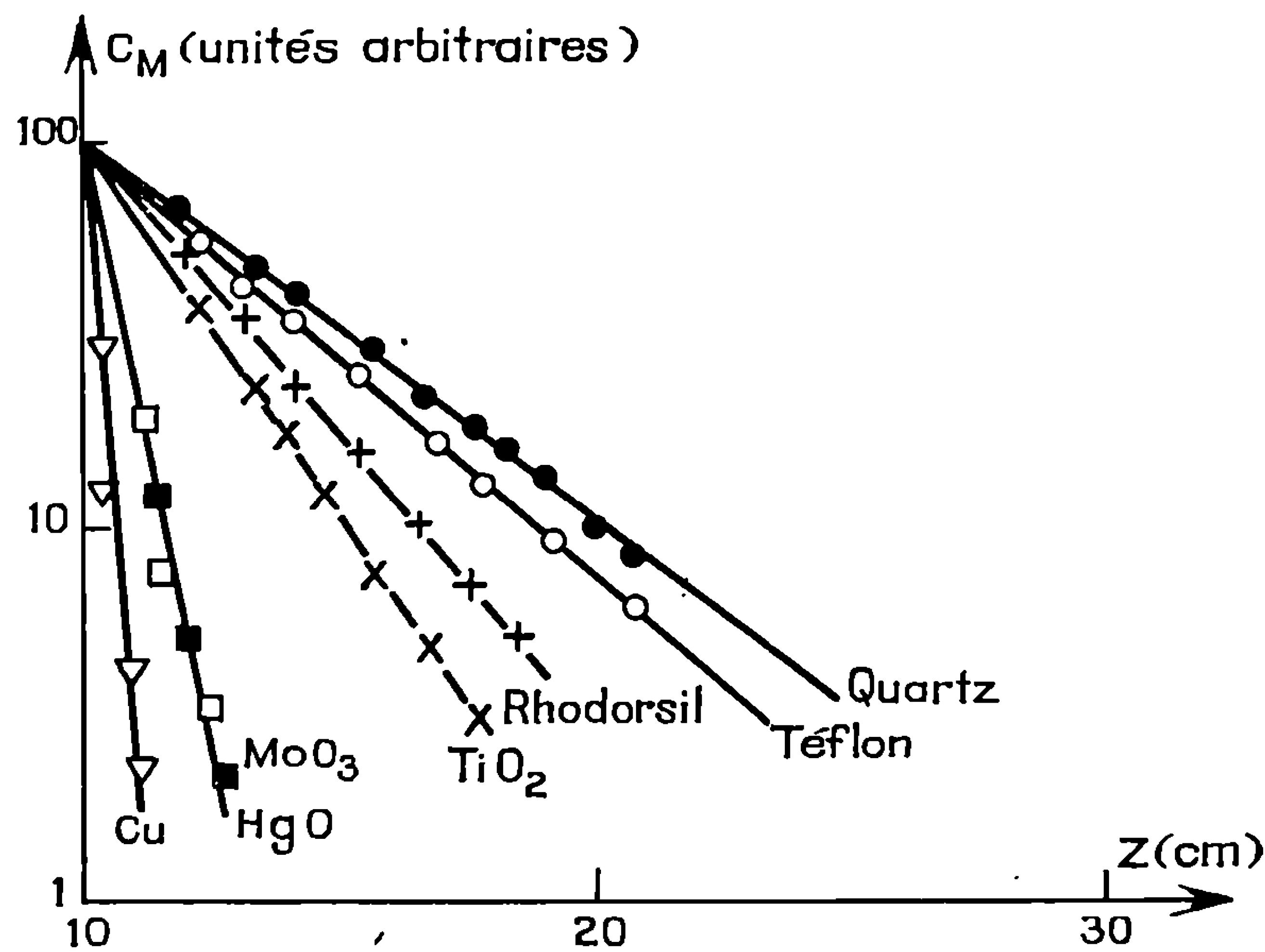


Fig. 3. — Détermination des probabilités de disparition [les profils sont ramenés à pression égale (10 Torr) et concentration initiale identique].

$\bar{c}/D_0 = 1,2.10^{5}$ cm ^{1}, valeur sensiblement indépendante de la nature (atomes ou molécules), encore controversée [(6), (8), (9), (10)] des particules actives.

Le tableau ci-dessous et la figure 3 résument nos résultats.

TABLEAU.

Résumé des résultats.

Substance.	Support.	γ.
Quartz traité au « dryfilm » (solution dans l'éther de pétrole de diméthyldichlorosilane et de triméthylmonochlorosilane).....	–	$6\ .10^{\ 5}$ à $8\ .10^{-5}$
MoO_3..........................	« Pyrex »	$1\ .10^{-3}$ à $2,2.10^{-3}$
« Rhodorsil » CAF 4.............	»	$2\ .10^{-4}$ à $4\ .10^{-5}$
HgO..............................	« Rhodorsil »	$1,8.10^{-3}$ à $2,5.10^{-3}$
TiO_2..........................	»	$1,7.10^{-4}$ à $2,2.10^{-4}$
CuO..............................	»	$5,5.10^{-3}$ à $6,5.10^{-3}$
	Tube de cuivre	$6,5.10^{-3}$ à $8,4.10^{-3}$
Cu électrolytique................	» »	$10^{\ 2}$
« Téflon » (en feuille)............	Quartz « dryfilmé »	$7\ .10^{-5}$ à $8,5.10^{-5}$

Les valeurs ainsi trouvées sont en bon accord avec celles d'autres auteurs (11); par contre, elles sont en contradiction avec les résultats de Bergh (12) en ce qui concerne l'influence du « dryfilm » et du « téflon ».

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) J. L. HOUZELOT, D. CHÉRY et J. VILLERMAUX, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1339.

(2) I. A. MYASNIKOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 120, 1958, p. 1298.

(3) I. A. MYASNIKOV, E. V. BOL'SHUN et E. E. GUTMAN, *Kinetika i Kataliz*, 4, 1963, p. 867.

(4) J. VILLERMAUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1440.

(5) J. VILLERMAUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1488.

(6) J. VILLERMAUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1409.

(7) D. CHÉRY et J. VILLERMAUX (à paraître).

(8) J. VILLERMAUX, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1033.

(9) J. LEDE et J. VILLERMAUX, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 847.

(10) R. F. HEIDNER et J. V. V. KASPER, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 4163.

(11) M. GREEN, K. R. JENNINGS, J. W. LINNETT et D. SCHOFIELD, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 2152.

(12) A. A. BERGH, *Bell. System Techn. J.*, 2, 1965, p. 261.

(*Département de Génie chimique,*
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Granville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse conformationnelle des dipeptides en solution aqueuse par diffusion Rayleigh dépolarisée.* Note (*) de MM. **Michel Avignon** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une méthode d'analyse conformationnelle des dipeptides


$R—CONH—CHR_1—CONH—R_2$

en solution aqueuse est proposée. On a déterminé en premier lieu les polarisabilités optiques principales du groupement amide O—C—N. Les résultats concernant la conformation de dipeptides de la glycine sont représentés suivant un diagramme d'isoanisotropie.

Les dipeptides de formule générale $R—CONH—CHR_1—CONH—R_2$ sont considérés par de nombreux auteurs comme d'excellents composés modèles en physicochimie des polypeptides et des protéines. A ce titre, ils ont déjà fait l'objet de nombreuses études conformationnelles tant théoriques qu'expérimentales [(1) à (8)]. Cependant, à notre connaissance, la détermination de la conformation de ces dipeptides en solution dans l'eau ne semble pas encore avoir été abordée de manière systématique. C'est pourquoi nous avons développé une méthode qui permet d'étudier ce problème par Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D. R. D.).

Principe de la méthode. — La D. R. D. permet en effet de relier la composante dépolarisée de l'intensité lumineuse diffusée par une solution à la géométrie de la molécule dissoute. Pour cela il est fondamental de considérer des solutions suffisamment diluées pour lesquelles l'intensité dépolarisée diffusée est une fonction linéaire de la concentration (C). La méthode consiste alors à comparer les anisotropies optiques moléculaires γ^2 (A. O. M.) déduites de l'expérience avec celles que l'on peut calculer suivant la théorie de la valence optique [(9), (10)] en postulant que le tenseur de polarisabilité optique d'un groupe d'atomes est identique dans deux molécules différentes, lorsque l'environnement de ce groupe y est à peu près le même. De tels paramètres sont déjà bien connus dans le cas de quelques groupes organiques simples [(11) à (1[illegible])]. Nous avons dû, pour notre part, déterminer les trois polarisabilités optiques principales du groupement O—C—N peptidique. L'étude des A. O. M. d'une série d'alcoyl-

Tableau I.

Composé.	γ^2 (Å⁶).	Composé.	γ^2 (Å⁶).
Acétamide	11,2	N-éthylacétamide	16,7
N-méthylacétamide	14,4	N-acétyl-N'-méthylglycinamide (A Gly MA)	19,9
N, N-diméthylacétamide	21,1	N-acétyl-N'-éthylglycinamide (A Gly EA)	21,8
N-tertiobutylacétamide	17,3		

acétamides $CH_3-CON-(R_1R_2)$ a été entreprise dans ce but. Les valeurs expérimentales de γ^2 rassemblées dans le tableau I ont été obtenues à 25°C avec une précision de ± 3 % (C comprise entre 10^{-4} et 2 moles/l, $\lambda = 5460$ Å, intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane : $23,15.10^{-8}$ cm^{-1}). On a pu ainsi montrer que l'une des polarisabilités principales ($\alpha_1 = 4,69$ Å^3) se trouve, dans le plan peptidique, pratiquement dirigée suivant la liaisons C=O, tandis que les deux autres situées respectivement dans le plan et perpendiculairement au plan prennent les valeurs $\alpha_2 = 1,99$ Å^3 et $\alpha_3 = 1,59$ Å^3.

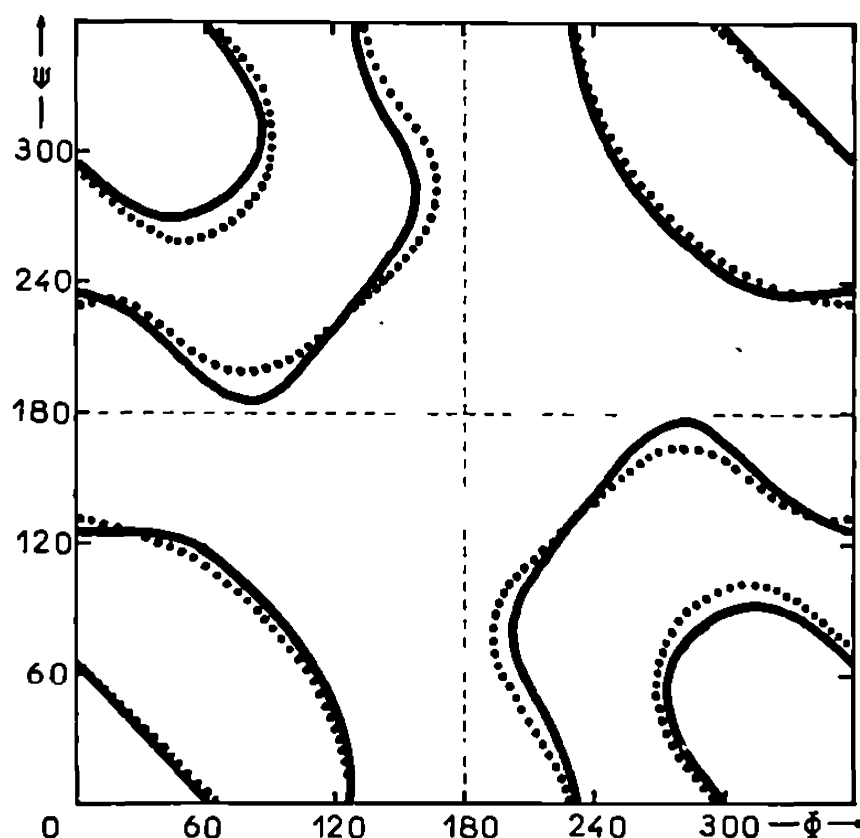


Diagramme d'isoanisotropie calculée par combinaisons tensorielles des polarisabilités optiques de liaison du tableau II (ordinateur « I. B. M. » 360/44).

——— A Gly Ma; ..... A Gly EA.

L'épaisseur du trait tient compte du domaine d'incertitude.

Application de la méthode et discussion des résultats. — L'analyse conformationnelle du dérivé A Gly MA : $CH_3-CONH-CH_2-CONH-CH_3$ ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$) et de son homologue N-éthylé A Gly EA ($R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$) a donc été entreprise en supposant que ces molécules ne présentent qu'une seule conformation en solution aqueuse. Cette hypothèse semble d'ores et déjà justifiée par l'interprétation actuellement en cours des spectres infrarouges et Raman de ces composés dissous dans l'eau et dans d'autres solvants fortement polaires. Rappelons aussi que la géométrie d'un dipeptide est entièrement décrite lorsqu'on connaît les valeurs des angles azimutaux Φ et Ψ autour des axes de rotation $N-C_\alpha$ et $C_\alpha-C'$ [15]. Chaque conformation est alors associée à un couple d'angles (Φ, Ψ) et peut être représentée par un point sur un diagramme comportant Φ en abscisses et Ψ en ordonnées. Pour interpréter nos valeurs expérimentales de γ^2 (tableau I) nous avons calculé les A. O. M. théoriques

pour toutes les géométries obtenues en faisant varier les angles Φ et Ψ de 5° en 5°. Les angles et les longueurs de liaison utilisés dans ces calculs sont pratiquement identiques à ceux de Scott et Scheraga ([2]). Les polarisabilités optiques des différents groupements ont été rassemblées dans le tableau IL Les lignes « d'isoanisotropie » (*fig.*) représentent le lieu des

TABLEAU II.

	Liaisons.							
	C—H.	C—C.	N—H.	C—CH_3.	N—CH_3.	C_α—N.	O=C′=N.	C—$(CH_2)_3$.
α_1 (Å^3)........	0,82	1,38	0,85	3,32	2,69	1,44	4,69	9,44
α_2 (Å^3)........	0,60	0,07	0,65	2,10	1,51	0,20	1,99	7,78
α_3 (Å^3)........	0,60	0,07	0,65	2,10	1,51	0,20	1,59	7,78
Référence.....	([11])	([11])	([12])	([10])	([12])	([12])	Présent travail	([14])

points (Φ, Ψ) associés aux conformations possédant une A. O. M. égale au γ^2 déterminé expérimentalement compte tenu du domaine d'incertitude (3 %). On peut constater que l'indétermination inhérente à la méthode et conduisant à un grand nombre de conformations possibles est en partie levée si on considère, comme dans ce travail, des molécules qui diffèrent simplement par l'adjonction d'un groupe anisotrope dont on connaît les propriétés électroniques et géométriques. C'est précisément le cas ici puisque nos résultats portant sur le N-éthylacétamide en solution aqueuse nous ont permis de préciser l'orientation de la liaison $C(H_2)—C(H_3)$ du groupe éthyle terminal par rapport au plan amide ($\Phi = 146° \pm 3°$) ([16]). La conformation du dipeptide doit donc nécessairement appartenir à l'une des zones du plan Φ, Ψ pour lesquelles les lignes homologues d'isoanisotropie se recouvrent.

Cette méthode nous a d'ores et déjà permis de sélectionner un petit nombre de conformations possibles. Nous discuterons ultérieurement ces résultats en les comparant avec les informations obtenues par spectroscopie infrarouge et Raman et les conclusions des calculs conformationnels théoriques déjà connus. Nous avons également appliqué cette méthode pour d'autres séries de dipeptides (Ala, Pro, Val, Ser, Phe, Tyr). Tous ces résultats feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

([1]) G. N. RAMACHANDRAN, C. VENKATACHALAM et S. KRIMM, *Biophys. J.*, 6, 1966, p. 849.

([2]) R. A. SCOTT et H. A. SCHERAGA, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 2091.

([3]) D. A. BRANT, W. G. MILLER et P. J. FLORY, *J. Mol. Biol.*, 23, 1967, p. 47.

([4]) E. M. POPOV, G. M. LIPKIND, S. F. ARKHIPOVA et V. G. DASHEVSKY, *Mol. Biol.*, 2, 1968, p. 622.

([5]) B. MAIGRET, B. PULLMAN et M. DREYFUS, *J. Theorel. Biol.*, 26, 1970, p. 321.

([6]) M. Tsuboi, T. Shimanouchi et S. I. Mizushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1406.

([7]) V. F. Bystrov, S. L. Portnova, V. I. Tsetlin, V. T. Ivanov et Y. A. Ovchinnikov, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 493.

([8]) M. Marraud, J. Néel, M. Avignon et P. V. Huong, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 959.

([9]) E. H. Meyer et G. Otterbein, *Z. Phys.*, 32, 1931, p. 290.

([10]) M. V. Volkenstein, *Configurational statistics of polymeric chains*, Interscience Publishers, New York, 1963.

([11]) P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 568.

([12]) G. Richoux et C. Clément, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([13]) C. Clément, Communication privée.

([14]) A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1009.

([15]) J. T. Edsall, P. J. Flory, J. C. Kendrew, A. M. Liquori, G. Nemethy, G. N. Ramachandran et H. A. Scheraga, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 1004.

([16]) M. Avignon, *Thèse d'État* (à paraître).

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-*Talence, Gironde.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude théorique de l'action des impuretés sur l'influence de la pression et de la température en cinétique d'oxydation des métaux.* Note (*) de MM. **Michel Soustelle** et **René Lalauze**, présentée par M. Georges Champetier.

En s'appuyant sur les modèles de Hauffe et Wagner, on montre que l'influence de la pression sur la vitesse d'oxydation des métaux donnant un oxyde du type *p* et l'énergie d'activation correspondante peuvent être fortement modifiées par la présence de certaines impuretés métalliques.

Nous considérons un métal qui, par oxydation suivant une loi parabolique caractéristique d'un régime pur de diffusion, donne un oxyde semi-conducteur du type *p*. Si le métal est pur, il est aisé de déduire théoriquement l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation [1].

Hauffe [2] a élaboré un modèle théorique qui permet de rendre compte de l'influence de certaines impuretés sur la vitesse d'oxydation du métal (tous les autres facteurs d'action, en particulier la pression et la température étant maintenus constants). Nous nous placerons dans le cas où les hypothèses [3] qui sont à la base de ce modèle sont retenues. Nous allons examiner l'influence de la pression et de la température sur la cinétique d'oxydation du métal contenant une certaine quantité d'une impureté donnée.

On sait que dans le modèle de Hauffe [2], il faut considérer deux cas, suivant que l'impureté se retrouve dans l'oxyde avec un degré d'oxydation supérieur ou inférieur à celui du métal de base.

Plutôt que de présenter un raisonnement très général nécessairement très lourd par le nombre de paramètres qu'il faut faire intervenir, nous traiterons deux cas classiques : l'addition d'un métal de valence 1 (lithium) ou d'un métal de valence 3 (chrome) à du nickel de valence 2.

1. Influence de la pression et de la température dans le cas du métal pur. — Dans l'oxydation du nickel, les particules diffusantes (supposées ici complètement ionisées) sont créées à l'interface externe (gaz/oxyde). En admettant que l'oxyde de nickel comporte des lacunes cationiques et des ions Ni^{+3} [4] cette demi-réaction d'interface externe s'écrit [5] :



$$(1)\qquad O - s + 2\langle Ni^{2+}\rangle^{0}_{2+} \rightleftharpoons \langle\ \rangle^{2-}_{2+} + 2\langle Ni^{3+}\rangle^{+}_{2+} + s + \langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}.$$

Désignons par C_e la concentration à l'interface externe en lacune cationiques et par C_h celle en ions Ni^{+3}. Nous pouvons appliquer la loi d'action

de masse à la réaction (1) car l'équilibre est toujours réalisé dans un régime pur de diffusion :

$$C_e C_h^2 = K_e K \sqrt{P}, \tag{2}$$

K_e et K désignent respectivement les constantes d'équilibre de (1) et d'adsorption [1].

La neutralité électrique locale dans NiO impose

$$2 C_e = C_h, \tag{3}$$

d'où

$$4 C_e^3 = K_e K \sqrt{P}. \tag{4}$$

La vitesse d'oxydation dans un régime pur de diffusion s'écrit [1] :

$$\frac{dX}{dt} = V_e D \frac{C_e - C_i}{X}.$$

En fait, C_i, qui désigne la concentration en lacunes cationiques à l'interface interne, peut être négligée devant C_e et il vient

$$\frac{dX}{dt} \# V_e \frac{D}{X} \left(\frac{K_e K}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P^{\frac{1}{6}}. \tag{5}$$

Si on désigne par ΔH et ΔH_e les variations d'enthalpie qui accompagnent respectivement l'adsorption et la réaction (1) et par E_D l'énergie d'activation de diffusion, l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation sera

$$E_a \# E_D + \frac{\Delta H + \Delta H_e}{3}. \tag{6}$$

2. Métal contenant une impureté de valence inférieure (exemple : Li^+). — Désignons par C'_e et C'_h les nouvelles valeurs des concentrations en lacunes de nickel et en ions Ni^{+3} et par C_{Li} la concentration en ions monovalents.

L'équilibre (1) et la relation (2) s'appliquent encore, soit

$$C'_e C'^2_h = K_e K \sqrt{P}, \tag{7}$$

car la solution solide est très diluée en impuretés.

Mais la relation (3) est remplacée par la relation (8) :

$$C'_h = 2 C'_e + C_{Li}. \tag{8}$$

Les expressions (4), (7) et (8) permettent théoriquement de calculer C'_h en fonction de C_e et de C_{Li}. En fait, l'équation obtenue est du troisième

degré et pour continuer le calcul théorique, nous supposerons que $C_{Li} \gg C_e$ ce qui revient à dire que pratiquement tous les ions Ni^{+3} sont dus à la présence des ions monovalents. On aboutit alors à $C'_h \# C_{Li}$.

On déduit l'expression de la vitesse v' :

$$v' \# \frac{V_e D}{X} \frac{KK_e}{C_{Li}^2} P^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

En comparant les relations (5) et (9), on voit que la présence d'impuretés monovalentes modifie l'influence de la pression. L'énergie d'activation apparente est également changée, on obtient en effet :

$$E'_a \# E_D + \Delta H + \Delta H_a. \tag{10}$$

Comme ΔH et ΔH_a sont vraisemblablement des grandeurs négatives (réactions exothermiques), l'énergie d'activation apparente est diminuée par la présence de l'impureté, alors que l'influence de la pression est augmentée.

3. Métal contenant une impureté de valence supérieure (exemple : Cr^{+3}). — Nous pouvons conduire le raisonnement de la même façon que précédemment. Les relations utilisées sont alors :

$$C'_e C'^2_h = K_e K \sqrt{P} \quad \text{et} \quad C'_h = 2C'_e - C_{Cr}.$$

Avec la même hypothèse que ci-dessus ($C_{Cr} \gg C_e$), il vient

$$V' \# \frac{V_e D}{X} \frac{C_{Cr}}{2} \quad \text{et} \quad E_a \# E_D.$$

On constate que la présence d'une impureté de valence supérieure diminue l'influence de la pression et peut même la supprimer alors que l'énergie d'activation apparente est augmentée.

On montrerait facilement pour un oxyde de type p à anions interstitiels (exemple UO_2) que les résultats vont dans le même sens que précédemment.

Si le métal étudié conduit à un oxyde du type n, le rapport des vitesses d'oxydation du métal pur et du métal allié est fonction de la concentration en défauts à l'interface interne C_i [2]. Cette grandeur ne dépendant pas de la pression, l'influence de ce facteur d'action n'est pas modifiée. Mais l'énergie d'activation apparente est diminuée si l'impureté a une valence supérieure et augmentée si l'impureté a une valence inférieure.

En conclusion, si à un métal dont l'oxyde est du type p on ajoute une impureté de valence inférieure, on augmente l'influence de la pression et on diminue l'énergie d'activation apparente; au contraire, si on ajoute une impureté de valence supérieure, on diminue et on peut même annuler l'influence de la pression et on augmente l'énergie d'activation apparente.

Si le métal de base conduit à un oxyde du type *n*, l'influence de la pression (qui est pratiquement nulle) n'est pas modifiée, mais l'énergie d'activation apparente diminue avec une impureté de valence supérieure et augmente avec une impureté de valence inférieure.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) P. Sarrazin, *Thèse*, Grenoble, 1968.

(2) K. Hauffe, *Oxidation of metals*, Plenium Press, New York, 1965, p. 177.

(3) P. Kofstad, *High temperature oxidation of metals*, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 266.

(4) O. Kubaschewski et B. E. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*, Butterworths, London, 1953, p. 30.

(5) Nous adoptons la formulation de J. Besson (6) pour les défauts de NiO.

(6) J. Besson, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 937.

(*Laboratoire de Cinétique hétérogène,*
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.*)

CATALYSE. — *Relations entre les propriétés acides et catalytiques de zéolithes désaluminées.* Note (*) de Mme **Réjane Beaumont** et Mlle **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'acidité et les propriétés catalytiques vis-à-vis du craquage de l'isooctane ont été étudiées pour une série de zéolithes Y désaluminées par traitement avec quatre réactifs différents. Les résultats, indépendants de la nature de l'agent d'extraction montrent que l'élimination des 35 premiers pour-cent des atomes d'aluminium ne modifie ni l'activité craquante ni l'acidité forte. Seuls 65 % des aluminium sont responsables des propriétés catalytiques et fortement acides.

L'acidité de zéolithes Y dont au maximum 30 % de l'aluminium a été extrait par l'acétylacétone en milieu organique a été étudiée par dosage avec la *n*-butylamine en présence d'indicateurs colorés [1]. Le résultat essentiel obtenu démontre que les aluminium éliminés dans ces conditions ne sont pas liés à des centres acides forts mais à des sites d'acidité moyenne et faible.

Afin d'obtenir des solides à très faible teneur en aluminium une série d'extraction a été effectuée avec l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) selon la méthode décrite par Kerr [2]. Des solides ayant perdu jusqu'à 75 % de leurs atomes d'aluminium ont pu être préparés. Les extractions réalisées avec deux autres réactifs organiques [l'acide diéthylène triamine pentacétique (DTPA) et l'acide diamino-cyclohexane-N, N, N', N' tétracétique (DCTA)] ont conduit à des échantillons ayant perdu environ 30 % d'aluminium. La diffraction des rayons X a permis de contrôler le degré de cristallinité des catalyseurs. Il reste inchangé tant que 50 % environ des aluminium n'ont pas été extraits de la zéolithe initiale. Les analyses chimiques ont montré qu'à partir d'une perte en alumine de l'ordre de 65 % l'effondrement de la structure cristalline s'accompagne d'un départ simultané du réseau d'atomes d'aluminium et de silicium.

L'acidité et l'activité catalytique d'une série de tels solides ont été étudiées. Les résultats décrits ici concernent uniquement des catalyseurs dont 90 % des ions sodium ont été échangés par des protons. Ce fort taux de décationisation a été choisi afin de réduire toute influence de la teneur en cation sur les mesures effectuées.

L'acidité a été déterminée par dosage avec la *n*-butylamine en présence d'indicateurs colorés de Hammett sur les solides préalablement chauffés à 550°. Elle est donnée en équivalent par maille. L'activité catalytique est exprimée par le pourcentage d'isobutène formé lors du craquage de l'isooctane. La réaction est effectuée à 300° dans un microréacteur de type à gaz porteur (H_2). Les produits de la réaction sont dosés par la chromatographie en phase vapeur.

Les résultats sont rassemblés dans les figures 1 et 2.

L'utilisation de trois indicateurs colorés permet de mettre en évidence trois types d'acidité de forces différentes. Le domaine de composition chimique où les trois sortes de centres coexistent est limité aux fortes teneurs en alumine. Les courbes de la figure 1 vérifient ce résultat déjà décrit ([1]). Elles le complètent en montrant que la valeur de l'acidité des zéolithes désaluminées ne dépend pas du réactif utilisé pour l'extraction.

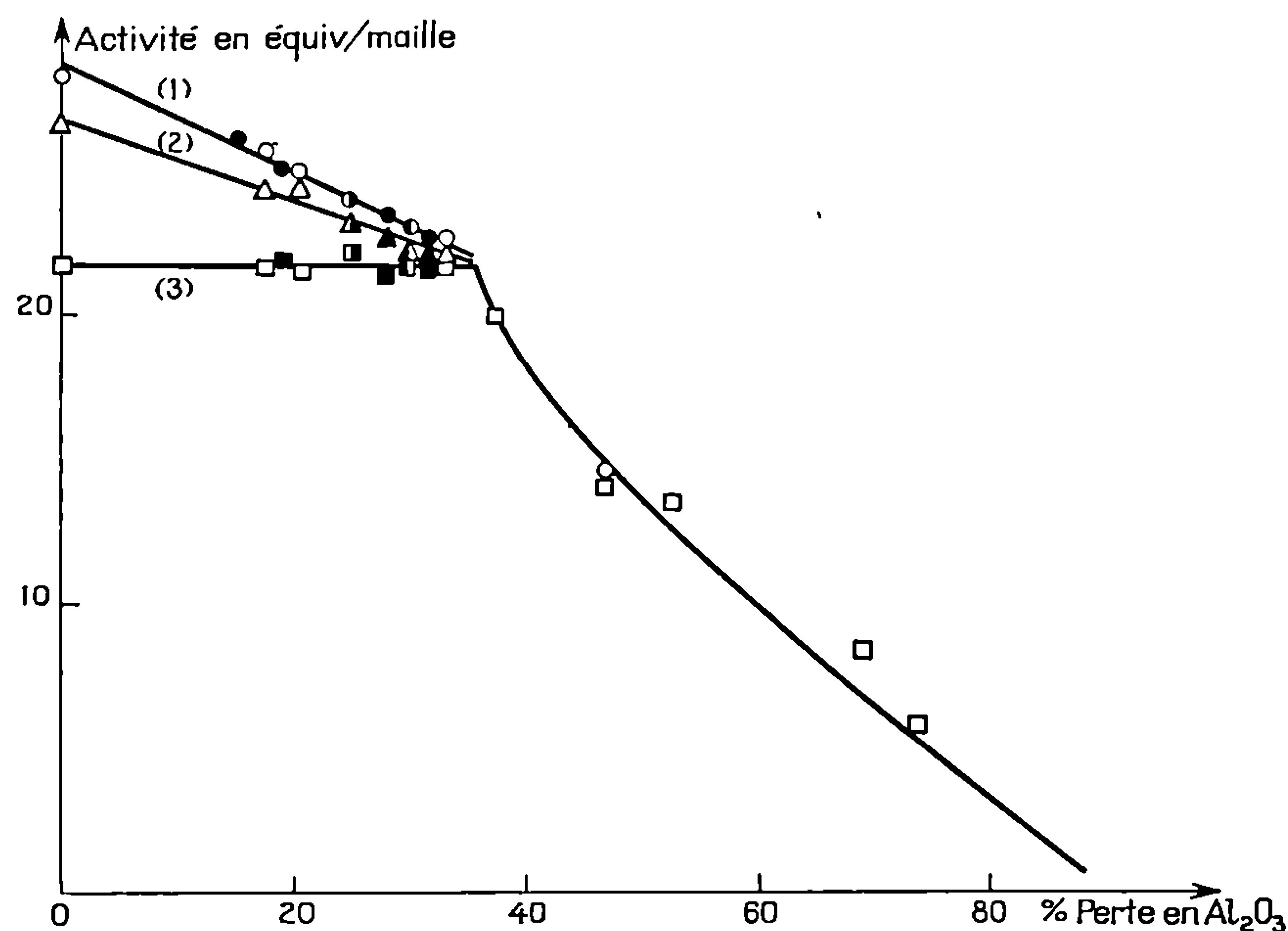


Fig. 1. — Variation de l'acidité en fonction du pourcentage de perte en Al_2O_3.

(1) force acide 3.10^{-4} % H_2SO_4. Traitement EDTA ○ 3.10^{-4} %, △ 72 %; □ 90 %
(2) » » 72 % » » Acétylacétone. ● 3.10^{-4} %, ▲ 72 %; ■ 90 %
(3) » » 90 % » » DTPA. ◐ 3.10^{-4} %; △ 72 %; ◧ 90 %
DCTA. ◑ 3.10^{-4} %, ▲ 72 %; ◨ 90 %

Ainsi pour des pertes en aluminium inférieures à 35 % environ tous les solides obtenus par traitement avec l'un quelconque des quatre réactifs donnent, pour chaque indicateur, des valeurs d'acidité qui s'alignent sur une droite avec une bonne précision.

Les droites 1 et 2 (*fig.* 1) coupent en même temps la parallèle à l'axe horizontal représentant l'acidité forte, au point d'abscisse 35 % environ. Ainsi l'extraction de ces aluminium n'entraîne une diminution que de l'acidité faible (solution sulfurique à 3.10^{-4} %) ou intermédiaire (solution sulfurique à 72 %). L'acidité forte reste inchangée. Par contre, l'élimination de plus de 35 %, atteinte seulement par traitement avec l'acide EDTA, fait décroître rapidement le nombre de sites acides forts proportionnellement à la quantité d'aluminium éliminée.

La figure 2 montre que dans la réaction de craquage considérée, l'activité catalytique est également indépendante de la nature du réactif d'extraction. Elle ne varie pas lorsque moins de 35 % environ des atomes

d'aluminium sont extraits de la zéolithe. Au-delà de cette limite la formation de l'isobutène diminue quand le déficit en aluminium augmente.

La comparaison des figures 1 et 2 permet de relier de façon très étroite les propriétés acides et catalytiques. L'activité catalytique dans la réaction de craquage ne dépend pas des sites acides de force intermédiaire ou faible tels qu'ils sont dosés sur les zéolithes décationisées. Seuls les centres

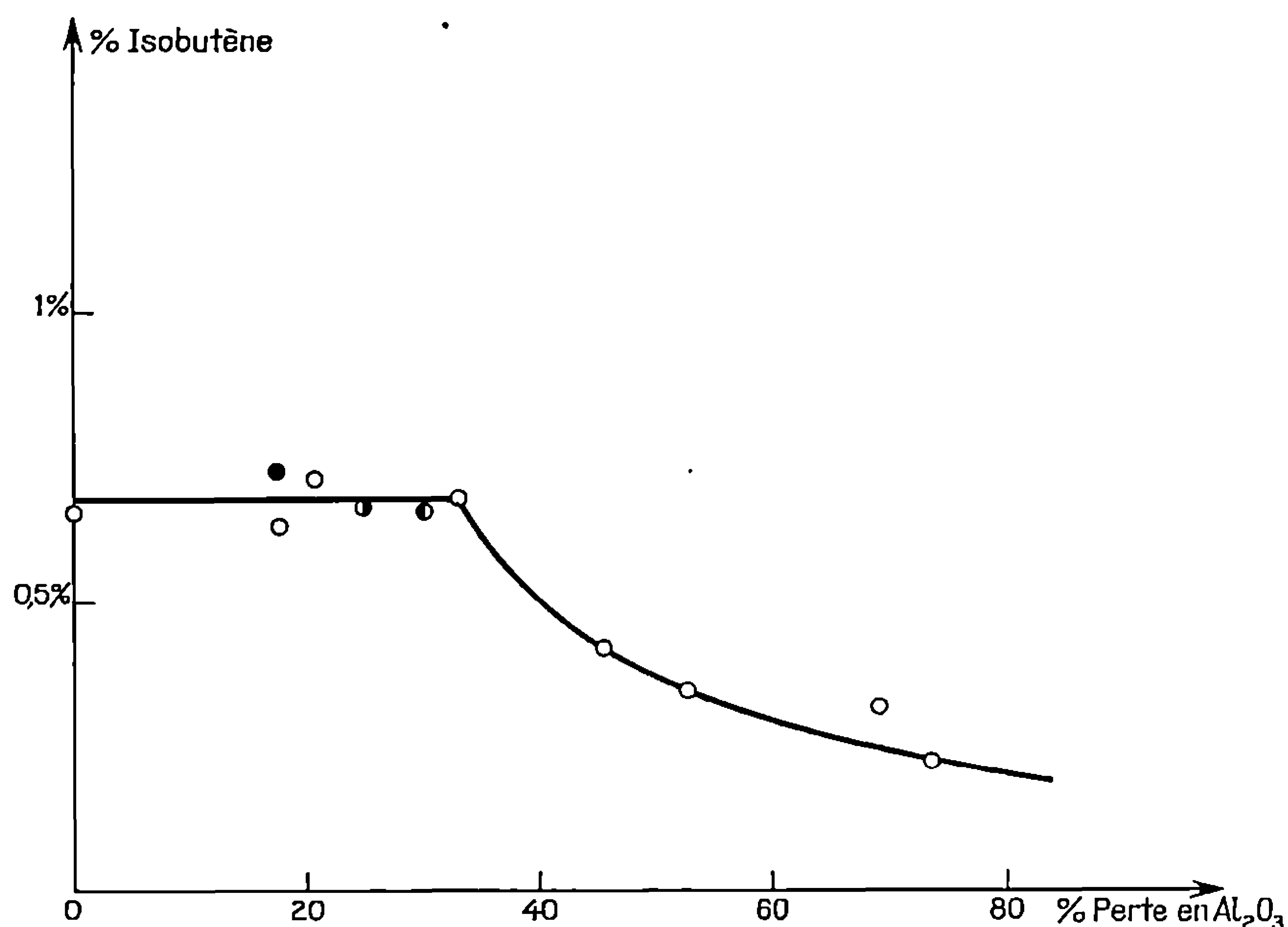


Fig. 2. — Variation de l'activité catalytique (craquage de l'isooctane) en fonction du pourcentage de perte en alumine.

○ Traitement EDTA
● » Acétylacétone.
◐ » DTPA
◑ » DCTA.

acides forts interviennent dans cette réaction ainsi qu'en témoigne la similitude de la courbe 3, figure 1 et la courbe de la figure 2.

Il peut être conclu que 35 % environ des aluminium d'une zéolithe Y ne participent pas à la formation de sites actifs dans le craquage catalytique. Les 65 % restant sont catalytiquement actifs et ils possèdent une acidité unique de très grande force. Leur élimination entraîne une diminution des propriétés acides et catalytiques et une perte progressive de la cristallinité des solides.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) D. Barthomeuf et R. Beaumont, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1345.
(2) G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2594.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction de l'oxygène sur les polyphtalocyanines de cobalt, nickel et cuivre imprégnées sur du noir d'acétylène* Y. Note (*) de MM. **Paul Andro, Claude Bernard** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

Divers auteurs [(1), (2), (3)] ont montré l'intérêt des phtalocyanines pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Récemment (4) nous avons proposé un mécanisme pour cette réaction sur des phtalocyanines monomères déposées sur un support d'or.

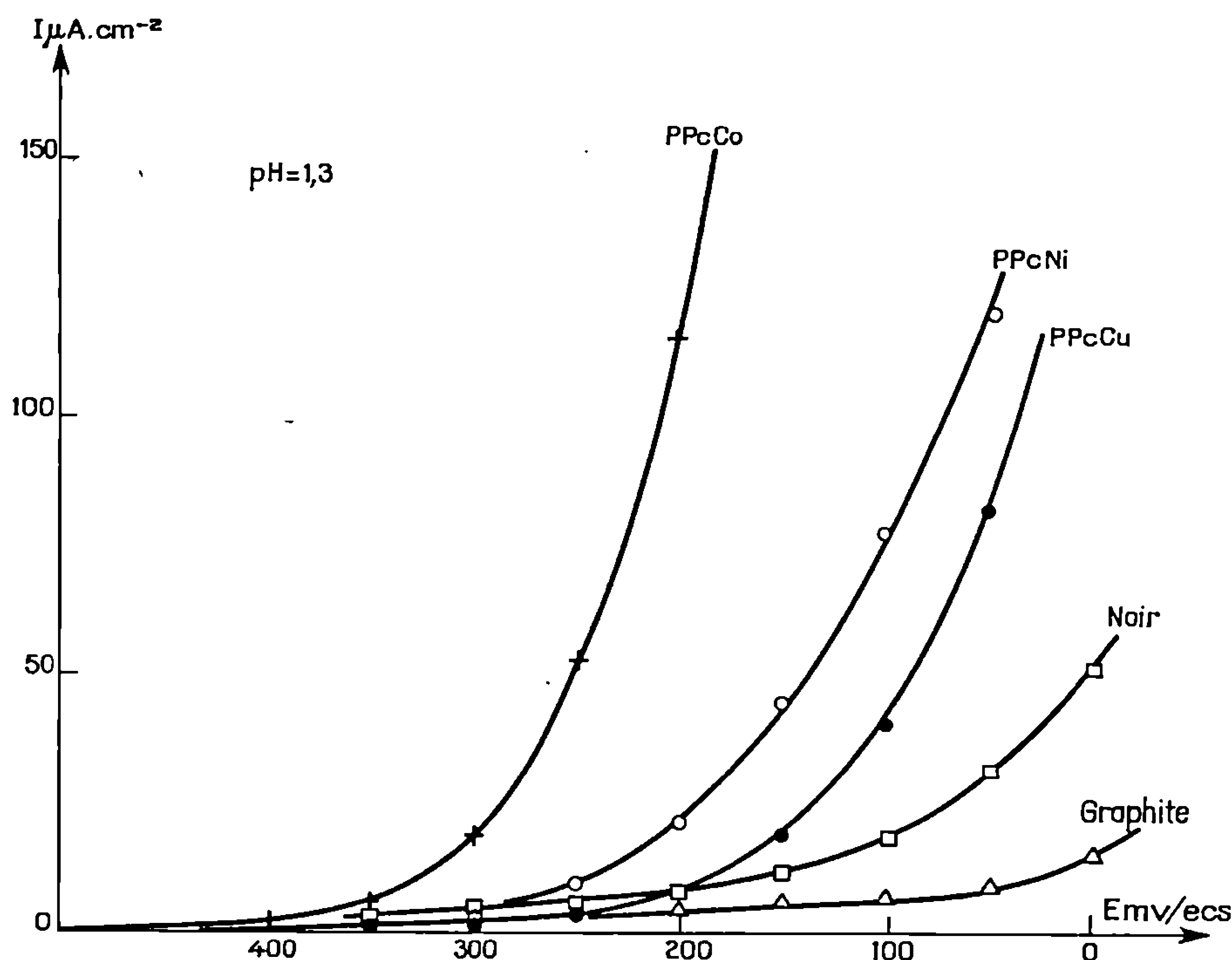


Fig. 1. — Activité des différents dépôts.

Le but de cette Note est de montrer que le mécanisme est applicable aux polyphtalocyanines déposées sur noir d'acétylène Y.

Les polyphtalocyanines imprégnées sur noir d'acétylène Y se présentent sous forme de poudre. Généralement les poudres sont étudiées sous forme d'électrodes comprimées, liées par différentes matières comme le téflon. Ces électrodes ne sont pas utilisables pour des études fondamentales du fait du remplissage des pores par l'électrolyte ou de la limitation de l'apport des réactifs aux sites de réaction.

Nous avons donc choisi d'étudier ces poudres sous forme d'électrodes expansées qui ne présentent pas ces inconvénients. L'électrode est constituée d'un support de graphite commercial de pureté nucléaire. Sur ce support

est déposé, sans liant, du noir d'acétylène pur ou du noir imprégné de polyphtalocyanine.

L'étude électrochimique est faite en utilisant la méthode de balayage linéaire de potentiel, à une vitesse de 0,16 mV/s. Les densités de courant sont exprimées par unité de surface géométrique du support. Les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les électrolytes utilisés sont l'acide phosphorique M/3, ou un mélange de phosphates à pH 6,7.

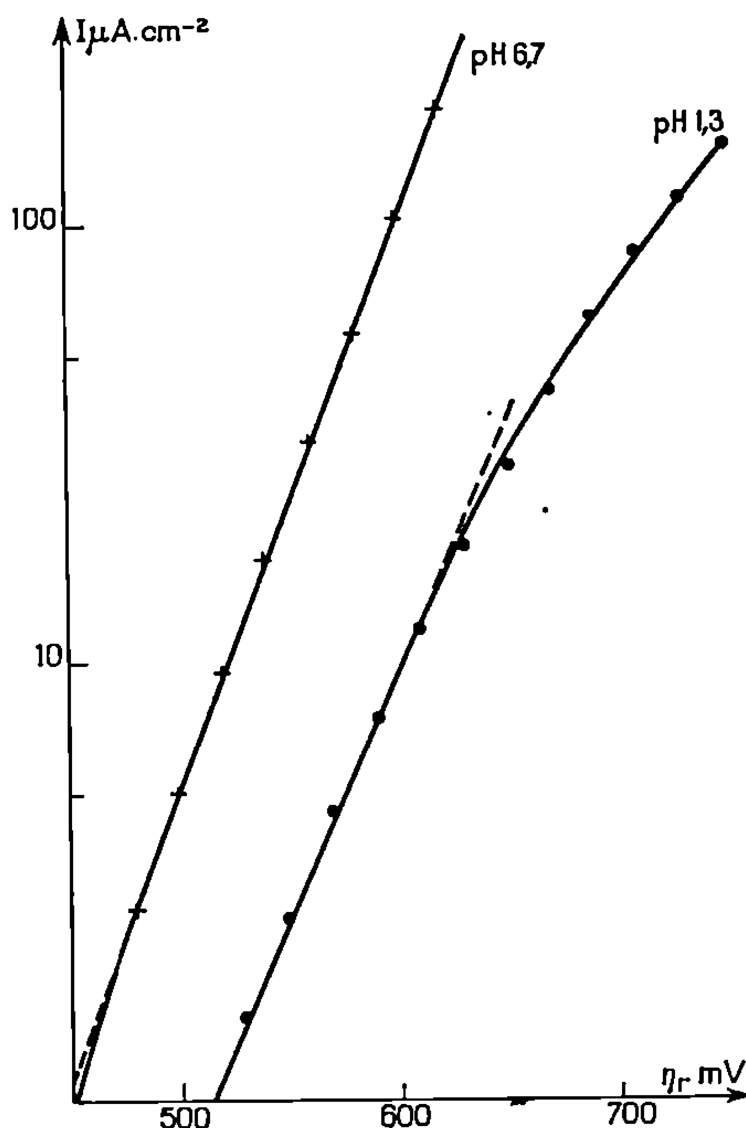


Fig. 2. — Activité à pH 6,7 et 1,3 de la polyphtalocyanine de cobalt imprégnée sur noir d'acétylène Y.

Le potentiel de repos du support seul, varie lentement en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte saturé d'oxygène. Nous attribuons ce déplacement à la formation de composés non définis entre l'oxygène et le graphite. Ceux-ci sont réduits au début de la polarisation cathodique et l'écart dû à ces composés diminue quand elle est suffisamment grande. Dans tous les cas, l'activité du support seul reste très faible (*fig.* 1).

Les dépôts de noir d'acétylène Y non imprégné présentent une activité supérieure mais l'allure générale des courbes *i*, *v* reste analogue à celle obtenue pour le support seul. Le noir d'acétylène étant lui-même peu actif, la variation d'activité est attribuée à une augmentation de la surface réelle du dépôt par rapport à celle du support.

Par contre, l'activité des noirs d'acétylène Y imprégnés de polyphtalocyanine est beaucoup plus grande que celle du noir Y seul. La différence ne peut être dans ce cas, attribuée à une augmentation de la surface de

l'électrode. Les courbes obtenues, tracées en échelle logarithmique peuvent être assimilées à des droites de Tafel. Leurs pentes varient en fonction de la nature de l'ion central. Ainsi en milieu acide pour les polyphtalocyanines de nickel et cuivre les pentes sont de l'ordre de 120 mV par décade, et de 100 mV par décade pour celle de cobalt.

Le pH de l'électrolyte a une influence sur l'activité de l'électrode (*fig.* 2). Pour la polyphtalocyanine de cobalt à un pH de 6,7 la pente est de 80 mV par décade.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour les phtalocyanines monomères : même variation d'activité en fonction de l'ion central, même variation en fonction du pH. Seule la valeur des courants débités par l'électrode est plus élevée, les polyphtalocyanines polymères étant plus conductrices que les monomères, et la surface de l'électrode étant plus développée.

Nous proposons donc le même mécanisme réactionnel que celui proposé pour les monomères suivant le schéma :

$T \rightarrow T^+ + e$	Ionisation du site d'adsorption
O_2 surface $\rightarrow O_2$ solide	Diffusion de l'oxygène
$T^+ + O_2$ solide $\rightarrow T^+ - \pi - O_2$	Établissement d'une liaison π entre la molécule d'oxygène et le site d'adsorption
$T^+ - \pi - O_2 + e \rightarrow O_2^- + T^+$	Formation de l'ion moléculaire O_2^-
$T^+ + e \rightarrow T$	Régénération du site d'adsorption
O_2^- solide $\rightarrow O_2^-$ surface	Migration de l'ion moléculaire à la surface
O_2^- surface $+ H_2O + e \rightarrow HO_2^- + OH^-$	Réduction de l'ion moléculaire

L'ionisation du site d'adsorption est facilitée par la polarisation cathodique de l'électrode. L'établissement d'une liaison π se fait avec l'orbitale dz^2 vide et l'ordre d'activité se confond avec la faculté de cette orbitale à perdre son ou ses électrons.

Ce schéma permet donc de prévoir qu'un système métal d chélatant dans lequel l'ion métallique d^n avec $n < 7$, présente des caractéristiques favorables à la réduction de l'oxygène.

Dans la suite de ce travail nous nous proposons de vérifier cette hypothèse en utilisant les techniques d'impédance qui nous permettront d'obtenir des informations plus complètes.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) JASINSKI, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 526.

(2) JAHNKE et SCHÖNBORN, 19e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Détroit, septembre 1968.

(3) KOZAWA ZILIONIS et BRODD, *Ext. Abstracts El. Chem. Soc. Meeting*, Atlantic City, octobre 1970.

(4) M. SAVY, C. BERNARD et G. MAGNER, 21e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Prague, septembre 1970.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation dans les alliages d'une zone intermédiaire d'équilibre entre solide et liquide. Application à la détermination des coefficients de partage.* Note (*) de MM. **Daniel Brunaud**, **Jacques Moriceau** et **Michel Wintenberger**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Si on maintient une tige d'alliage dans un gradient de température couvrant l'intervalle de solidification, il se forme rapidement dans la zone qui correspond à cet intervalle, par fusion puis resolidification, une zone solide intermédiaire. Dans cette zone, la teneur en soluté est variable : en chaque point, elle est égale à la concentration du solidus à la température locale. On peut ainsi déterminer les coefficients de partage solide-liquide.

A l'occasion d'expériences de solidification unidirectionnelle, nous avons été amenés à maintenir immobiles, dans un gradient thermique, des tiges d'alliages dont une partie seulement était fondue. Dans ces conditions, nous avons remarqué qu'il se forme rapidement une zone intermédiaire, entièrement solide, située entre le liquide et la partie de la tige qui est restée solide.

Nous montrons sur la figure 1 *a* (*pl.* I) l'aspect micrographique de la coupe longitudinale d'un barreau d'alliage aluminium-fer à 0,47 % en poids de fer (repéré *fig.* 1 *b* sur le diagramme d'équilibre Al-Fe) trempé après un maintien de 15 mn dans un gradient de 100°C.cm^{-1}. Les températures sont indiquées en regard de la micrographie. A la partie inférieure de la micrographie se trouve une zone qui a conservé la structure initiale de l'alliage, fins constituants de Al_3Fe dans une solution solide d'aluminium, et qui n'a donc jamais fondu. A la partie supérieure, la structure de solidification rapide délimite la région qui était complètement liquide au moment de la trempe. La zone intermédiaire est formée de gros cristaux monophasés allongés dans le sens du gradient de température : elle était donc entièrement solide avant la trempe. Sa teneur en fer mesurée au microanalyseur à sonde électronique (*fig.* 1 *c*) décroît régulièrement de bas en haut entre des valeurs qui sont très proches de la solubilité maximale du fer dans l'aluminium (0,055 %) et la composition du solide en équilibre avec le liquide (0,014 %). De plus, la longueur de cette zone est telle qu'elle couvre l'intervalle de solidification de l'alliage (3,7°C environ).

La zone intermédiaire s'établit donc entre les isothermes solidus et liquidus de l'alliage et comme nous l'expliquerons plus loin, la teneur locale en soluté est celle du solidus à la température correspondante (*fig.* 1, *a*, *b*, *c*).

Nous avons obtenu des résultats analogues sur d'autres alliages binaires (Al-Fe, Al-Cu, Al-Ti) et ternaires (Al-Fe-Ti).

En choisissant un alliage à grand intervalle de solidification et en utilisant un gradient thermique faible, nous pouvons obtenir une zone intermédiaire très longue. Avec un alliage Al-Cu à 3 % en poids, placé dans un

gradient de 10°C.cm^{-1}, la zone a 5,2 cm de longueur (*fig.* 2), ce qui correspond bien à l'intervalle de solidification de l'alliage (environ 50°C).

Pour des alliages péritectiques, la teneur en élément péritectique dans la zone intermédiaire est supérieure à celle de l'alliage. La figure 3 montre la répartition des solutés pour un alliage ternaire Al-Fe-Ti. Au voisinage du liquide, la teneur en titane atteint plus de sept fois la valeur de la composition de l'alliage.

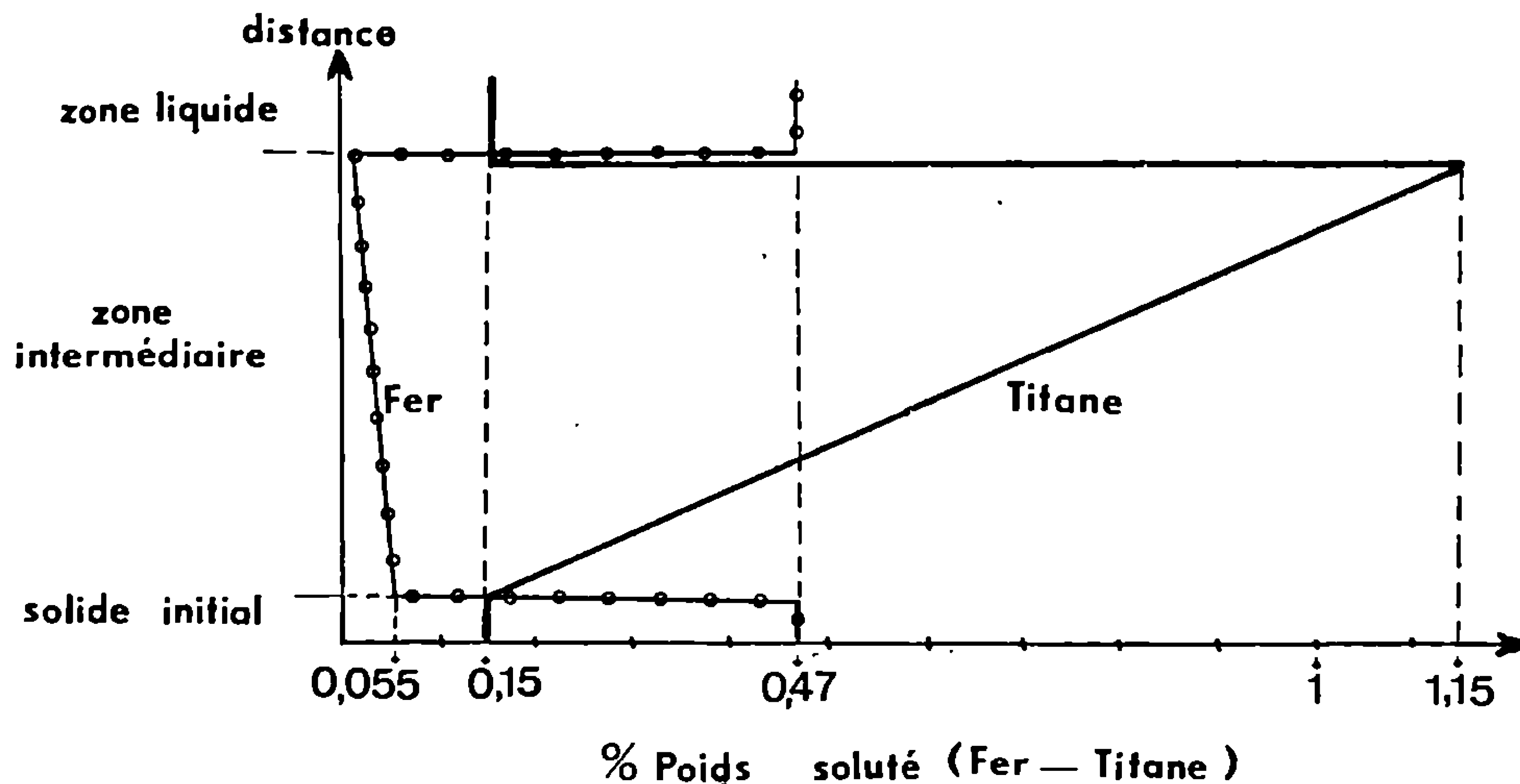


Fig. 3. — Répartition du fer et du titane dans la zone intermédiaire d'un alliage aluminium-fer 0,47 %-titane 0,15 % placé dans un gradient de 100°C.cm^{-1}.

Interprétation. — La zone intermédiaire ne peut se former que par des mécanismes de fusion et de resolidification. En effet, les vitesses de transport de soluté par diffusion à l'état solide sont beaucoup trop faibles (au moins d'un facteur 10^3) pour expliquer sa formation.

Pour comprendre ce phénomène, nous avons trempé des tiges d'alliages Al-Fe et Al-Cu après des maintiens de différentes durées dans un gradient

Explication des Planches.

Planche I.

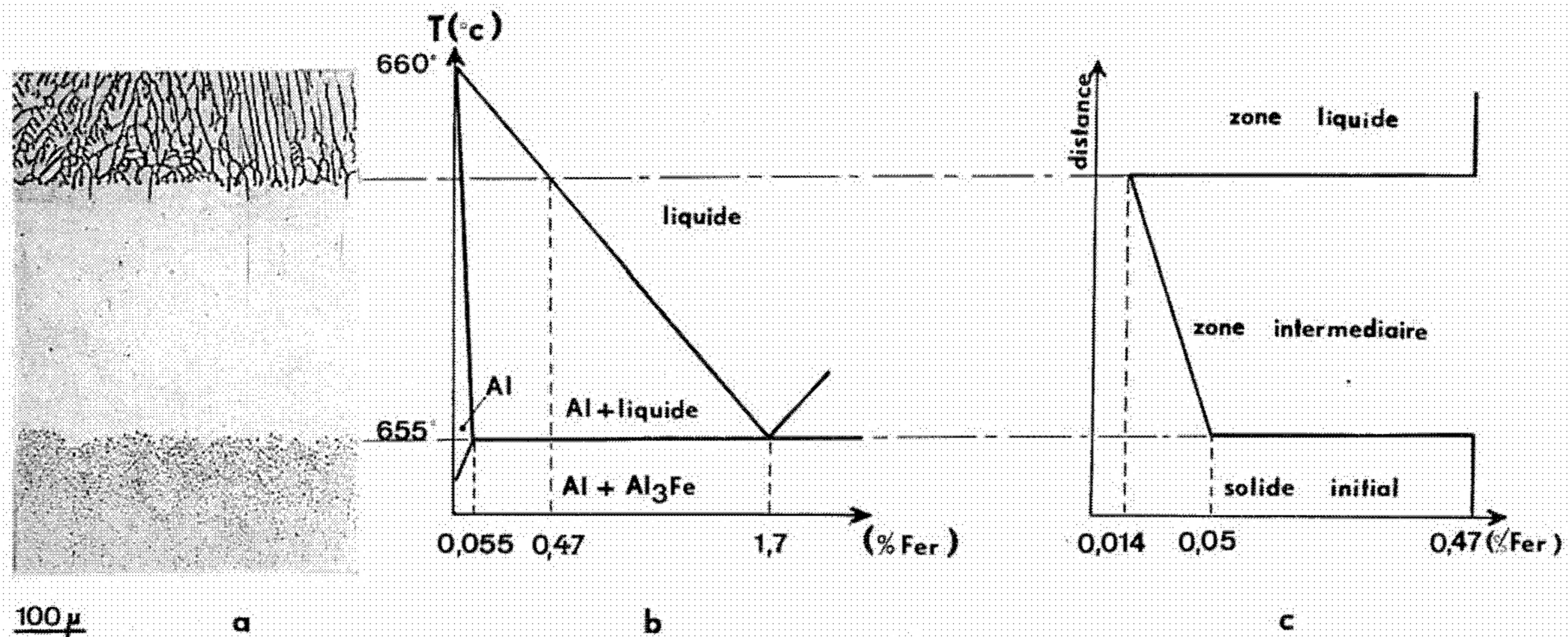
Fig. 1. — Alliage aluminium-fer 0,47 %.

(*a*) Micrographie de la zone intermédiaire après 15 min de maintien dans un gradient de 100°C.cm^{-1}.

(*b*) Diagramme d'équilibre du système Al-Fe;

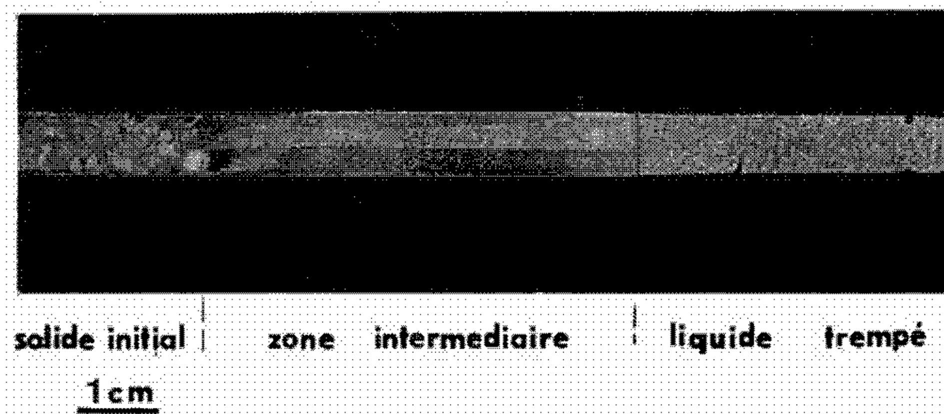
(*c*) Répartition du fer dans la zone intermédiaire.

Fig. 2. — Macrographie de la zone intermédiaire d'un alliage aluminium-cuivre 3 % placé dans un gradient de 10°C.cm^{-1}.

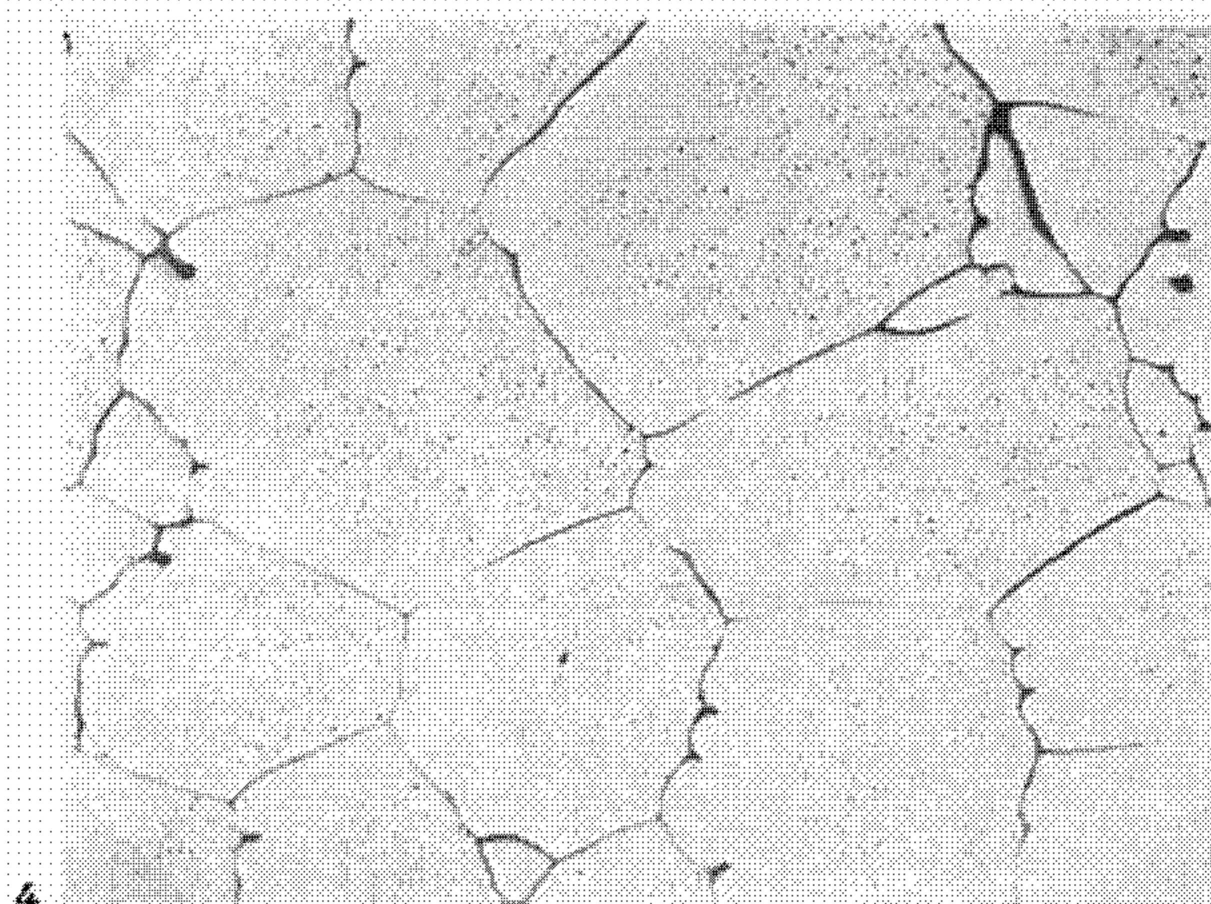

100 µ
T(°c)
660°
655°
liquide
Al
Al + liquide
Al + Al3Fe
0,055
0,47
1,7
(% Fer)
distance
zone liquide
zone intermediaire
solide initial
0,014
0,05
0,47 (% Fer)

a b c

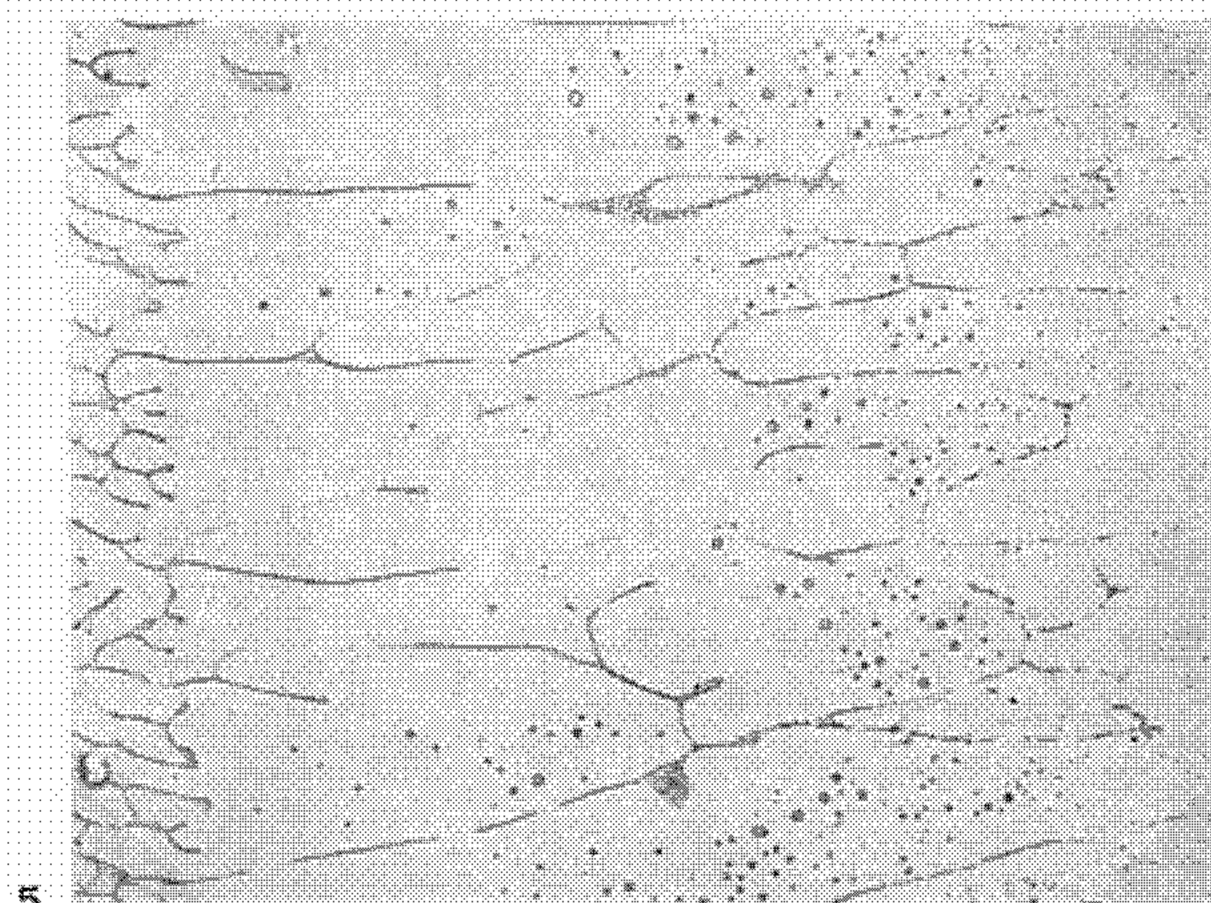
1


solide initial
zone intermediaire
liquide trempé
1 cm

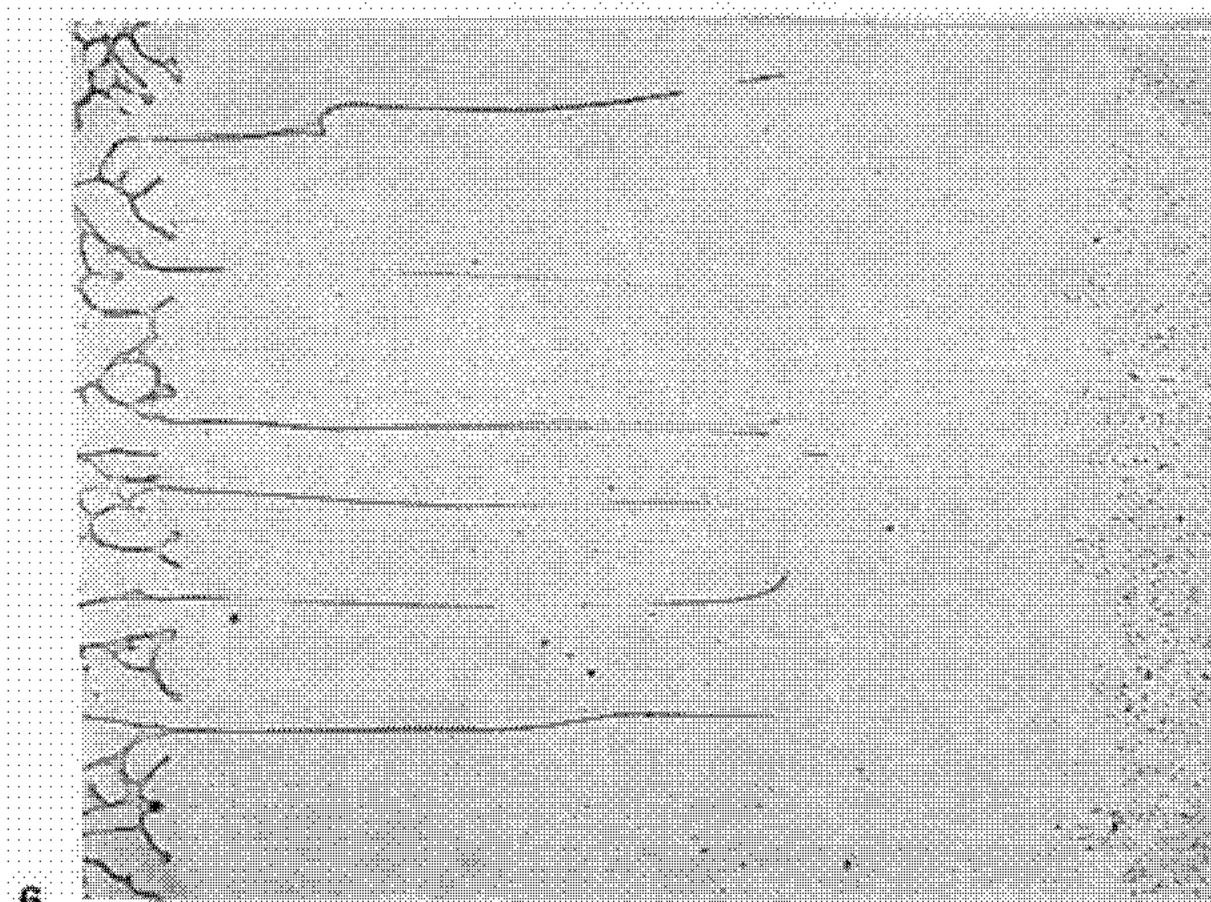
2



4



5



6

Planche II.

Fig. 4. — Micrographie d'un alliage aluminium-cuivre 4 % placé dans un gradient de 10°C.cm^{-1} montrant les gouttelettes de liquide et le déplacement des joints fondus vers la zone chaude située à gauche de la planche.

Fig. 5. — Zone intermédiaire. Alliage aluminium-fer 0,47 % après 4 mn de maintien dans un gradient de 100°C.cm^{-1}.

Fig. 6. — Même alliage après 11 mn de maintien.

thermique. Dès que la température du solidus est atteinte, les joints de grains fondent et il se forme à l'intérieur des grains de petites gouttelettes de liquide. Nous avons alors observé que les joints fondus se déplacent vers la région chaude en collectant le liquide des gouttes et en déposant derrière eux une bande de solide (*fig.* 4 et sur la partie droite de la figure 5). Dans ces bandes, la teneur en soluté mesurée par microanalyse est toujours très voisine de celle du solidus à la température locale. Nous pouvons en déduire qu'en chaque point le liquide a également la composition d'équilibre.

Dans le réseau liquide formé par les joints fondus, la concentration en soluté diminue donc régulièrement depuis l'isotherme solidus jusqu'à l'isotherme liquidus.

Ainsi pour l'alliage Al-Fe 0,47 %, elle passe de 1,7 %, teneur eutectique, au contact avec le solide initial, jusqu'à 0,47 %, teneur de l'alliage. Ce gradient de concentration provoque par diffusion dans le liquide, un transfert de soluté vers la partie la plus chaude du barreau. Le liquide aurait alors tendance à s'appauvrir en soluté et à ne plus être en équilibre avec le solide. Aussi il se produit sur les parois des joints, un dépôt de solide à la teneur locale du solidus qui rejette dans le liquide la quantité d'impuretés nécessaire pour rétablir la concentration d'équilibre. Le volume liquide tend donc à diminuer et les joints se solidifient progressivement (*fig.* 5 et 6) jusqu'à disparition complète du liquide entre les isothermes solidus et liquidus (*fig.* 1 *b*).

On obtient finalement une zone d'équilibre entièrement solide dont la composition suit celle du solidus.

Conséquence. — Le phénomène que nous venons de décrire peut être utilisé pour étudier rapidement un diagramme d'équilibre.

Chaque expérience permet de déterminer pour tous les éléments de l'alliage, le coefficient de partage solide-liquide, $k = c_S/c_L$.

La composition c_S du solide au voisinage de l'interface solide-liquide peut être mesurée si l'on dispose d'une méthode précise d'analyse ponctuelle (microsonde de Castaing par exemple). La composition du liquide trempé c_L doit également être mesurée car elle peut être, en pratique, légèrement

différente de la teneur de l'alliage si la longueur de la partie liquide est insuffisamment grande vis-à-vis de celle de la zone intermédiaire.

De plus, si on connaît bien la distribution de température dans cette zone, on peut, en la comparant à la variation de composition du solide, déterminer la forme de la courbe solidus du diagramme d'équilibre et éventuellement les solubilités maximales des éléments d'alliage. Nous donnons, à titre d'exemple, les valeurs mesurées du coefficient de partage de quelques éléments alliés à l'aluminium :

Élément.	*k*.	Précision.	Domaine de composition (%).
Fer	0,03	±0,005	0,1-0,22-0,47
Cuivre	0,15	±0,02	1-3
Titane	7,7	±0,9	0,08-0,13

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(*Compagnie Péchiney,*
Centre de Recherches de Voreppe,
B. P. n° 24,
38-*Voreppe, Isère.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la solubilité du soufre dans le fer* γ. Note (*) de Mlle **Évelyne Margot**, MM. **Benoit Venard**, **Nisso Barbouth** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation d'une méthode radiochimique nous a permis d'établir entre 950 et 1250°C, la loi de variation de la solubilité du soufre dans le fer en fonction de la composition de la phase gazeuse constituée de mélange H_2-H_2S, et de déterminer à différentes températures les valeurs des solubilités limites.

La solubilité du soufre dans le cuivre (1), l'argent (2) et le nickel (3), a été étudiée précédemment grâce à l'utilisation de soufre marqué au soufre 35 émetteur de rayonnement β^-. Le principe du dosage radiochimique du soufre en solution dans un métal a été décrit par ailleurs (4). Rappelons que la sensibilité de la méthode permet d'apprécier des teneurs très inférieures à une fraction de 10^{-6} avec une précision meilleure que 5 %. Nous nous sommes proposés d'effectuer une étude similaire dans le cas du fer γ pour lequel les seules données existantes sont assez imprécises et concernent un métal de pureté moyenne. Nous avons utilisé un fer de pureté nominale 99,98 % provenant de la firme Matthey Johnson. La teneur en manganèse, impureté ayant une grande affinité pour le soufre, ne dépassait pas 3.10^{-6}. Afin de réduire les teneurs initiales en soufre et oxygène des échantillons, ces derniers étaient soumis pendant plusieurs jours à un traitement préalable sous courant d'hydrogène pur à 900°C.

Les équilibres de solubilité étaient réalisés dans un appareil à circulation gazeuse (1), en présence d'un mélange gazeux H_2-H_2S. L'utilisation d'une méthode radiochimique (5) de détermination de la composition de ces mélanges H_2-H_2S, permettait de connaître au cours de chaque expérience la valeur du rapport pH_2S/pH_2 avec une précision relative de 5 % environ. Les expériences étaient réalisées à une pression d'hydrogène constante (200 Torr). Pour les rapports $pH_2S/pH_2 < 2.10^{-3}$, les mélanges H_2-H_2S étaient directement préparés au moyen de l'équilibre Cu-Cu_2S-H_2S-H_2 dont les données thermodynamiques sont bien connues (6). Pour obtenir des concentrations en H_2S plus importantes, un enrichissement en H_2S de l'atmosphère était nécessaire et nous avons opéré pour le réaliser suivant la méthode appliquée dans le cas de l'étude sur l'argent (2). Lorsque la teneur du mélange gazeux en sulfure d'hydrogène était nettement supérieure à celle correspondant à la formation du sulfure, elle évoluait jusqu'à ce que s'établisse l'équilibre entre le sulfure, la solution solide fer-soufre et l'atmosphère gazeuse. Il était ainsi possible de déterminer

in situ en fonction de la température, la pression de dissociation du sulfure de fer. Dans ces conditions, la solubilité du soufre dans le métal atteint sa valeur maximale. La figure 1 représente la variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.

On constate que la solubilité est proportionnelle au rapport pH_2S/pH_2 dans tout le domaine de composition de la phase gazeuse. On peut en conclure que la solution solide se comporte de façon idéale.

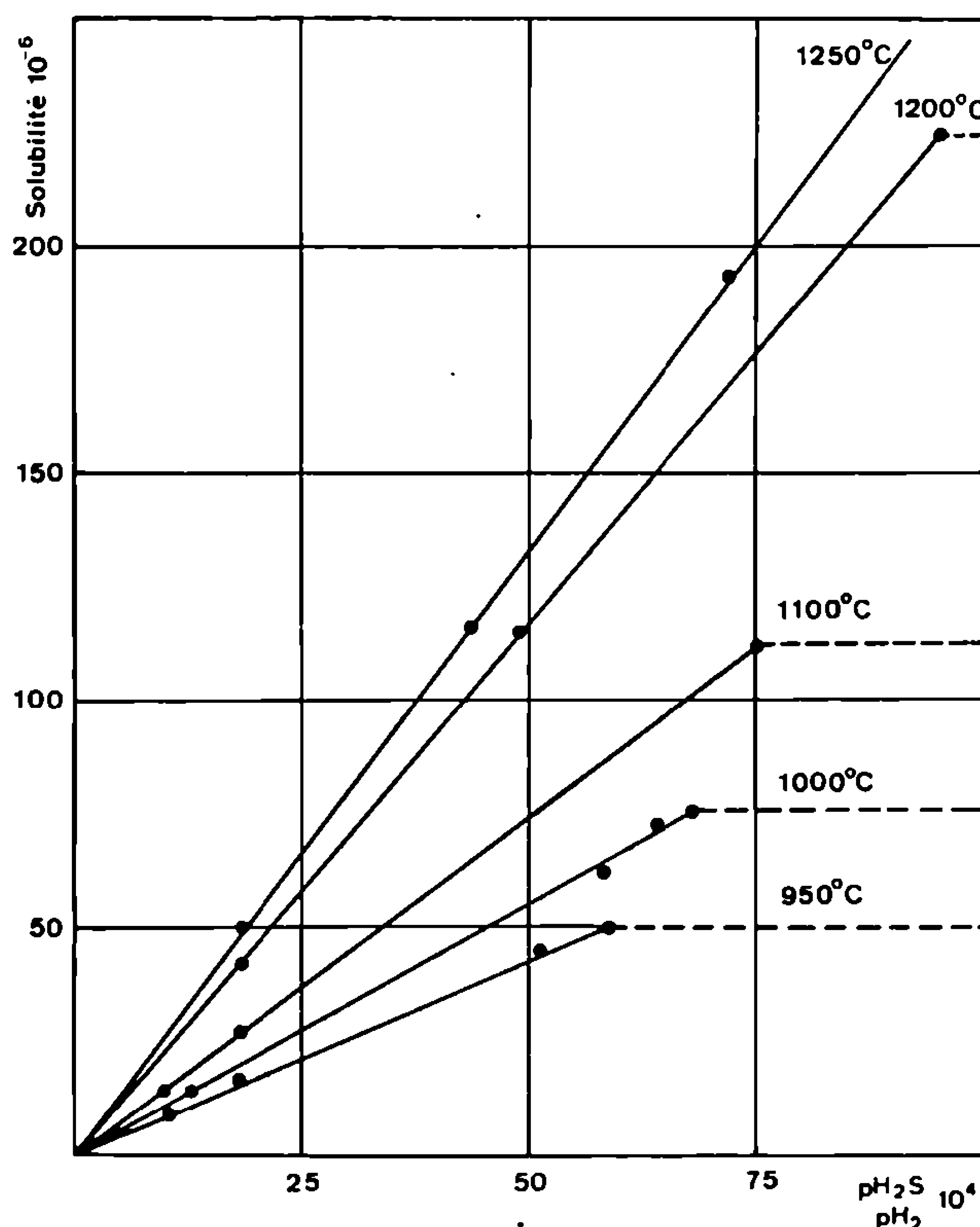


Fig. 1. — Variation de la solubilité en fonction de la phase gazeuse.

L'équilibre de la solubilité peut s'écrire :



$$H_{2(g)} + [S] \rightleftharpoons H_2S_{(g)},$$

avec [S] = concentration du soufre dissous dans le métal. La pente de la droite obtenue (*fig.* 2), en portant $\log(pH_2S/pH_2 \times 1/S\ \%)$ en fonction de $1/T$ permet de calculer la chaleur de dissolution à partir du sulfure d'hydrogène. On trouve $\Delta H = 14100$ cal/at-g (processus endothermique). La variation de la solubilité C en fonction de la pression et de la température peut s'écrire :

$$\log C_{(950-1250°C)} = \log pH_2S/pH_2 + 6{,}44 - \frac{3\,090}{T},$$

C étant exprimé en 10^{-6} ($10^{-6} = 0,0001$ % en poids $= 1.10^{-6}$). Signalons la relation

$$\log C_{(940-1200°C)} = \log pH_2S/pH_2 + 6,83 - \frac{3\,220}{T}$$

obtenue antérieurement par Rosenquist dans une étude analogue.

On constate que les différences sont peu importantes, bien qu'on doive les considérer comme significatives.

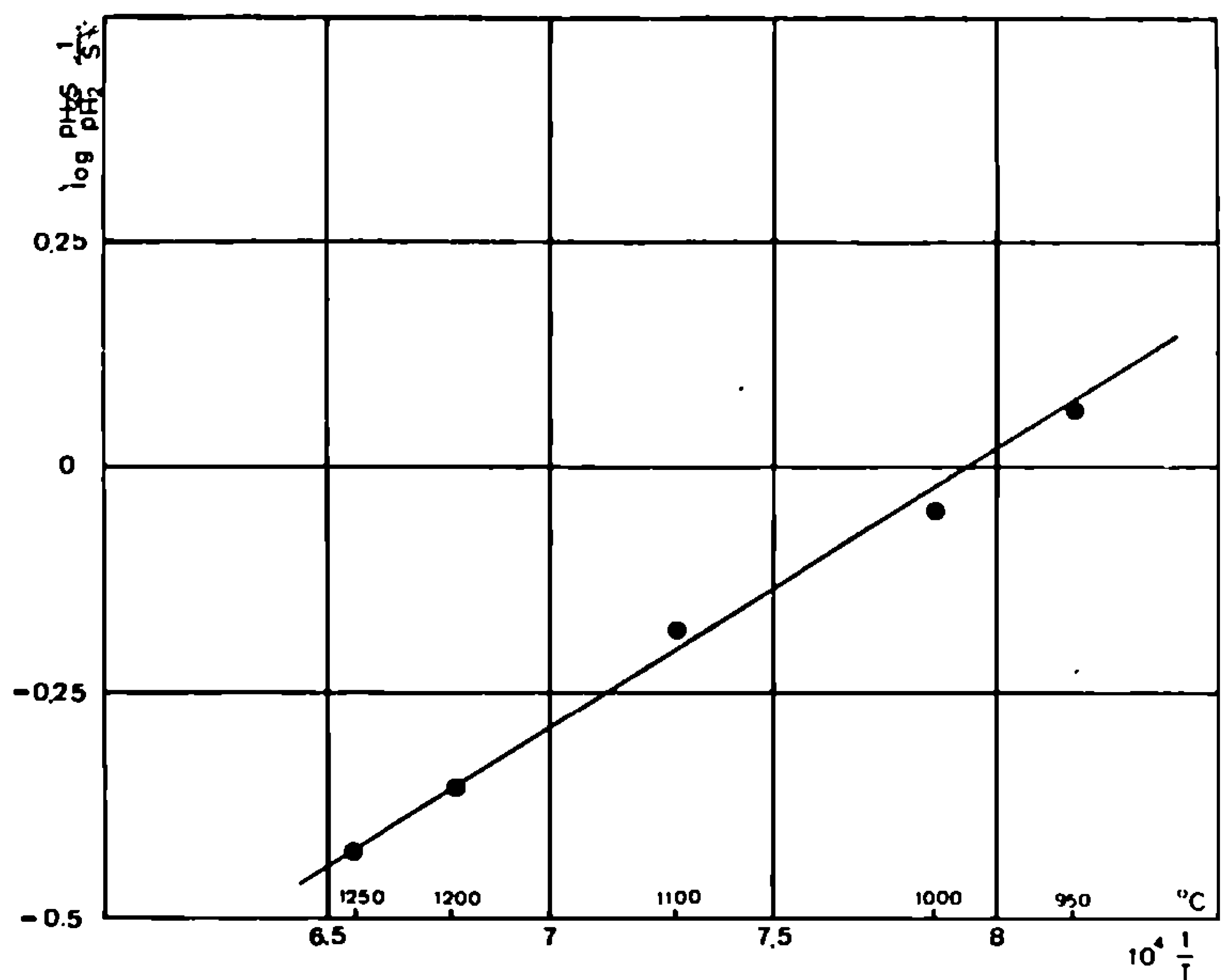


Fig. 2. — Courbe permettant la détermination de la chaleur de dissolution.

Les solubilités maximales, matérialisées sur la figure 1 par des droites horizontales tracées en pointillés, ont été reportées dans le tableau, ainsi que les pressions de dissociation du sulfure de fer qui leur correspondent. Nous avons également reporté les résultats de Rosenquist [7].

TABLEAU.

Température (°C).	Présente étude. Solubilité limite 10^{-6}.	Présente étude. pH_2S/pH_2.	Étude Rosenquist. Solubilité limite 10^{-6}.	Étude Rosenquist. pH_2S/pH_2.
940	–	–	80	4.10^{-3}
950	50	$5,9.10^{-3}$	–	–
1000	72	6,4 »	130	$5,6.10^{-3}$
1100	113	7,5 »	–	–
1200	225	9,5 »	310	$7,5.10^{-3}$

On constate d'une manière générale que nos valeurs concernant les solubilités limites sont nettement inférieures. Les différences doivent être

attribuées à la plus grande pureté du métal que nous avons utilisé, notamment en ce qui concerne la teneur en manganèse. Afin de vérifier ce point important, nous avons effectué une expérience sur un fer contenant 35.10^{-6} de manganèse au lieu de 3.10^{-6}. Nous avons trouvé à 1000°C une valeur identique à celle obtenue par Rosenquist et confirmée par Turkdogan [8] sur un métal de teneur sensiblement équivalente en manganèse (40.10^{-6}).

En ce qui concerne les pressions de dissociation du sulfure de fer, on constate également de légères différences entre nos résultats et ceux de Rosenquist. Elles peuvent provenir de l'utilisation de méthodes différentes d'établissement et de contrôle des atmosphères gazeuses.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) J. Oudar, *Thèse*, Paris, 1960; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 259.
(2) J. Oudar et N. Barrouth, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 644.
(3) N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1618.
(4) J. Oudar et N. Barbouth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 834.
(5) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 895.
(6) F. D. Richardson et J. E. Antill, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 22.
(7) T. Rosenquist et B. L. Dumez, *J. of Metals*, 1952, p. 604; *Trans. A. I. M. E.*, 1952, p. 194.
(8) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz et J. Pearson, *J. Iron and Steel Inst.*, 1955, p. 349; *Rev. Métallurgie*, 52, n° 9, 1955, p. 725.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de l'hydrate de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2.* Note (*) de MM. **Daniel Chasseau** et **Georges Bravic**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette analyse fait suite à celle du complexe méthanol-bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 ([1]). Elle tend à mettre en évidence le rôle des groupements OH et NH_2 dans un éventuel processus de résonance intermoléculaire.

Les monocristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 dans un mélange eau-pyridine; ils sont de symétrie monoclinique.

Les taches de diffraction ont été collectées à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession; leurs intensités ont été mesurées par microdensitomètre.

TABLEAU.

	x.	y.	z.	$\beta_{11}.10^4$	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	β_{12}.
C (1)......	0,3043	0,6593	0,4715	40	396	24	9	— 2	— 13
C (2)......	0,2229	0,8578	0,4468	44	312	20	19	5	— 38
C (3)......	0,1845	0,8806	0,3511	40	333	22	9	6	— 10
C (4)......	0,2179	0,7316	0,2794	34	253	17	11	1	— 41
C (5)......	0,3280	0,3680	0,2318	50	346	25	— 12	12	— 21
C (6)......	0,3991	0,1756	0,2557	50	301	43	— 41	24	10
C (7)......	0,4410	0,1488	0,3483	43	290	48	20	13	14
C (8)......	0,4096	0,3049	0,4185	44	311	39	40	1	— 2
C (9)......	0,3367	0,4926	0,3955	44	292	23	16	6	— 80
C (10).....	0,2940	0,5283	0,3020	43	219	25	10	9	— 11
OX (1)....	0,3398	0,6424	0,5532	67	777	23	— 20	—10	173
OX (2)....	0,1973	0,9972	0,5125	66	529	20	— 25	2	110
Br (3).....	0,0840	1,1324	0,3204	44	414	39	16	5	31
N (4)......	0,1829	0,7691	0,1902	48	376	18	14	2	3
W........	0,0649	0,3574	0,5692	73	744	46	—122	—11	81
H (5)......	0,307	0,355	0,167	5 (Å²)	–	–	–	–	–
H (6)......	0,414	0,057	0,213	–	–	–	–	–	–
H (7)......	0,485	0,034	0,364	–	–	–	–	–	–
H (8)......	0,438	0,259	0,487	–	–	–	–	–	–
H (1, N)...	0,130	0,809	0,185	–	–	–	–	–	–
H (2, N)...	0,198	0,652	0,159	–	–	–	–	–	–
H (1, W)...	0,083	0,191	0,539	–	–	–	–	–	–

La présence d'un atome de brome dans la structure ne permet pas d'interpréter complètement la série-différence : les atomes d'hydrogène, à l'exception de H (2, W), ont été localisés mais les maximums de densité électronique n'ont pas pu être évalués précisément. Les déviations standard sur les positions sont $\sigma_C \simeq 0{,}007$ Å, $\sigma_O \simeq 0{,}005$ Å, $\sigma_{Br} \simeq 0{,}0007$ Å.

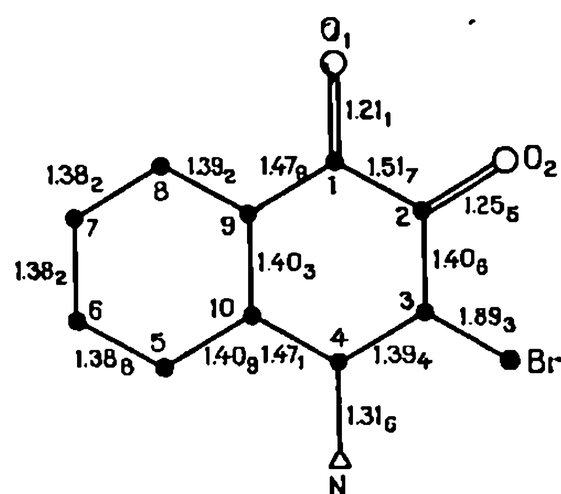


Fig. 1. — Longueurs de liaisons.

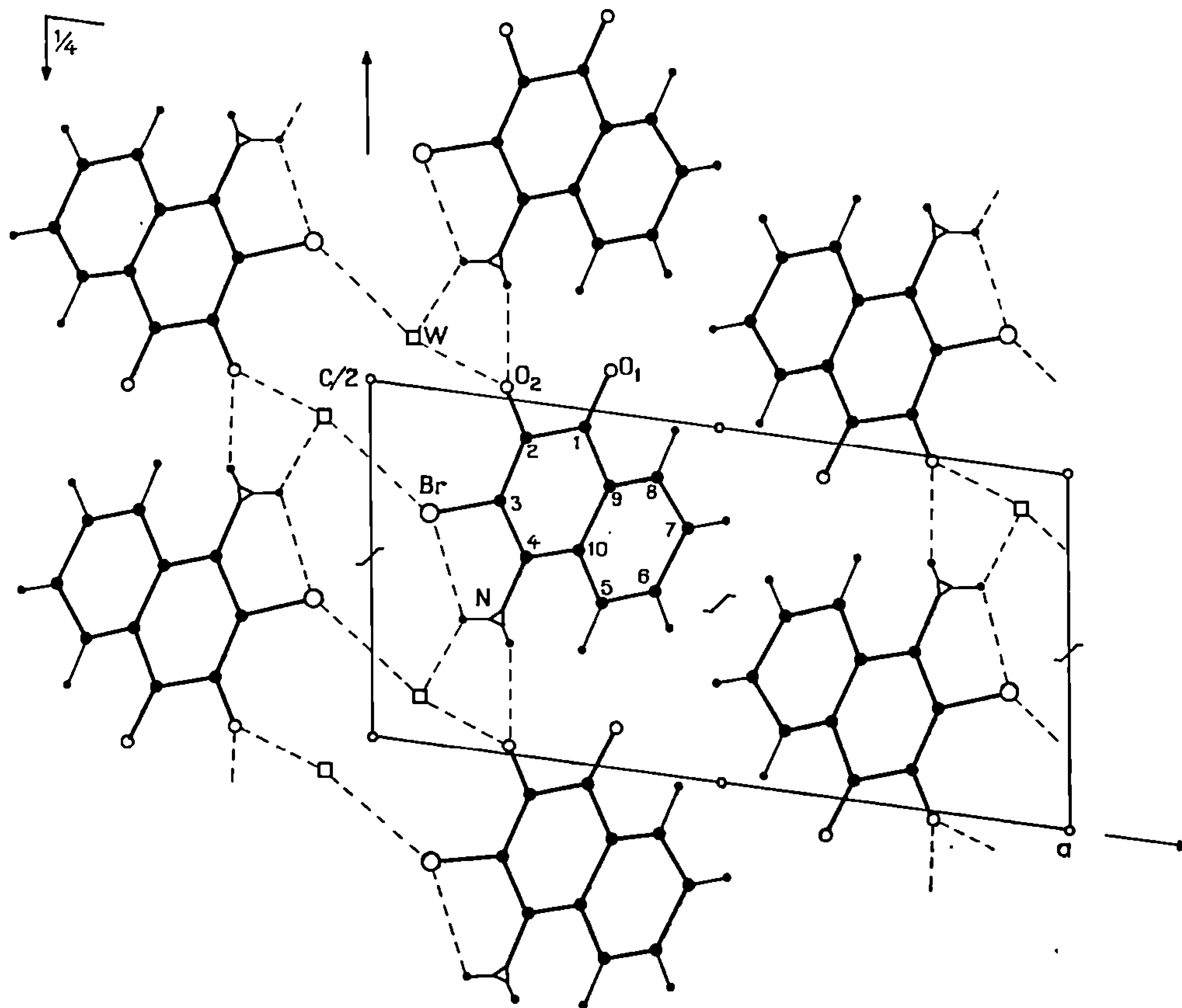


Fig. 2. — Projection (010) de la structure.

Les paramètres cristallins sont :

$a = 14{,}378 \pm 0{,}002$ Å, $b = 4{,}830 \pm 0{,}002$ Å,
$c = 14{,}311 \pm 0{,}002$ Å, $\beta = 98{,}09^0 \pm 0{,}02$.

4 molécules organiques et 4 molécules d'eau sont présentes dans cette maille P $2_1/c$.

Les coordonnées de l'atome de brome ont été obtenues par exploration de la fonction de Patterson de la structure, celles des atomes de carbone

et d'oxygène par application de la méthode de l'atome lourd; les atomes d'hydrogène du cycle phényle, du groupement NH_2, de la molécule d'eau ont été mis en évidence sur série-différence. Ces paramètres de position, les paramètres d'agitation thermique isotrope ou anisotrope correspondant à un facteur de reliabilité de 0,05 sont les suivants (Tableau).

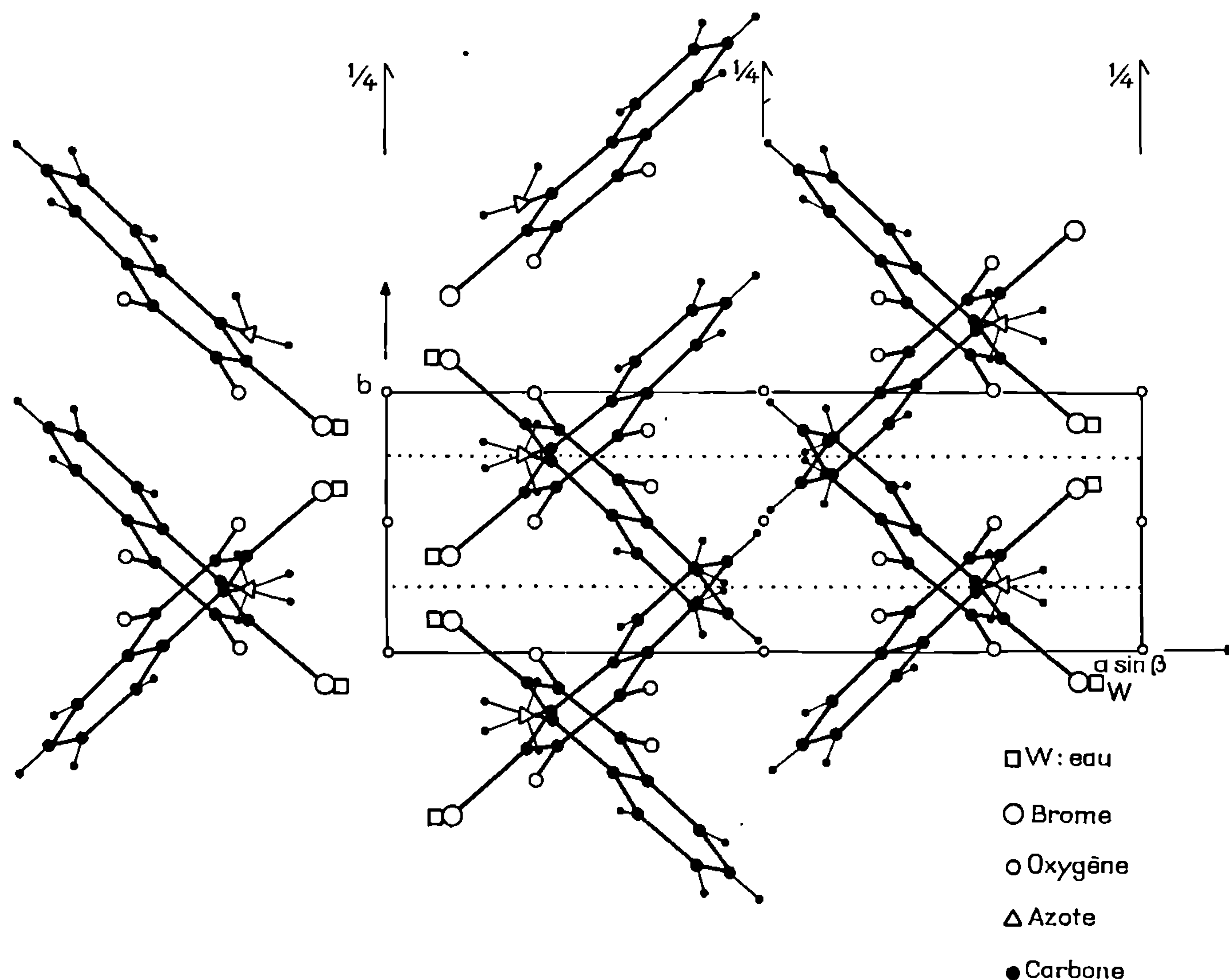


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à [001].

Les longueurs des liaisons N (4)—C (4), C (4)—C (3), C (3)—C (2), C (2)—O (2) montrent que la molécule a une conformation intermédiaire entre amino-4 cétone-2 et imino-4 énol-2. Ce phénomène est à rapprocher de la présence de liaisons hydrogène (*fig.* 2) : chaque molécule est liée, par son groupement carbonyle C (2)—O (2), directement au groupement aminé d'une molécule homologue par plan de glissement et par l'intermédiaire d'une molécule d'eau à l'atome de brome d'une molécule centrosymétrique; en outre, l'un des atomes d'hydrogène du groupement (NH_2) paraît établir une liaison bifide avec l'atome d'oxygène de l'eau et l'atome de brome voisin (chélation).

Ce système de liaisons H ne permet pas d'expliquer l'uniformisation des liaisons covalentes de l'enchaînement quinonique par un phénomène de résonance intermoléculaire, comme cela avait été suggéré pour l'hydrate d'amino-4 naphtoquinone-1.2 [2] ou l'hydrate de méthyl-3 amino-4 naphto-

quinone-1.2 (3). Une explication faisant appel au transfert du proton le long des liaisons NH...O=C semble devoir être envisagée. La structure cristalline et moléculaire du dérivé anhydre, qui fera l'objet d'une prochaine Note, permettra d'établir, par comparaison, le rôle des molécules d'eau dans cette série.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) D. Chasseau, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1452.

(2) S. Aime, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1354.

(3) D. Chasseau, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1574.

(Laboratoire de Cristallographie et Physique cristalline, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination de coefficients de solvatation relatifs dans les mélanges* N-*méthylacétamide* (*NMA*)/*méthanol.* Note (*) de MM. **Alain Quéré** et **Jean Desbarres**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans les mélanges NMA/MeOH les coefficients de solvatation de Ag^+, I^-, I_3^- et I_2 ont été déterminés par la méthode de Strehlow, le NMA étant pris comme solvant de référence.

Le transfert d'une espèce moléculaire M d'un solvant origine (ou de référence) 1 à un solvant X s'accompagne d'une variation d'énergie de solvatation. On traduit souvent ce phénomène par l'emploi d'un coefficient de solvatation relatif [(1), (2), (3)]. Celui-ci s'exprime par

$$(1) \qquad (\Gamma_M)_{X/1} = \exp\left(\frac{\mu_X^0 - \mu_1^0}{RT}\right).$$

Les constantes μ_X^0 et μ_1^0 sont les potentiels chimiques standard de M dans les solvants X et 1, les activités étant, dans chaque solvant, rapportées à l'état de dilution infinie. Des expressions analogues peuvent être généralisées aux cas des espèces ioniques (2). La détermination se fait alors par l'emploi d'une hypothèse extrathermodynamique. Celle-ci est indispensable pour séparer l'influence de l'anion et du cation. Nous avons choisi d'utiliser l'hypothèse de Strehlow (4). Elle suppose que, quels que soient le solvant origine 1 et le solvant X, les variations d'énergie de solvatation du ferrocène (Fec) et du cation ferricinium (Fec^+) sont égales. Il résulte de cette hypothèse que le potentiel normal du système ferrocène/ferricinium E^0_{Fec} (ou son potentiel de demi-vague $E^{1/2}_{Fec}$) peut être pris comme potentiel de référence dans tous les solvants. Cependant, pour la commodité des mesures, les potentiels seront rapportés dans chaque mélange à une électrode de comparaison Ag ↓ /ClAg ↓ /KCl saturé.

Si on étudie une réaction électrochimique



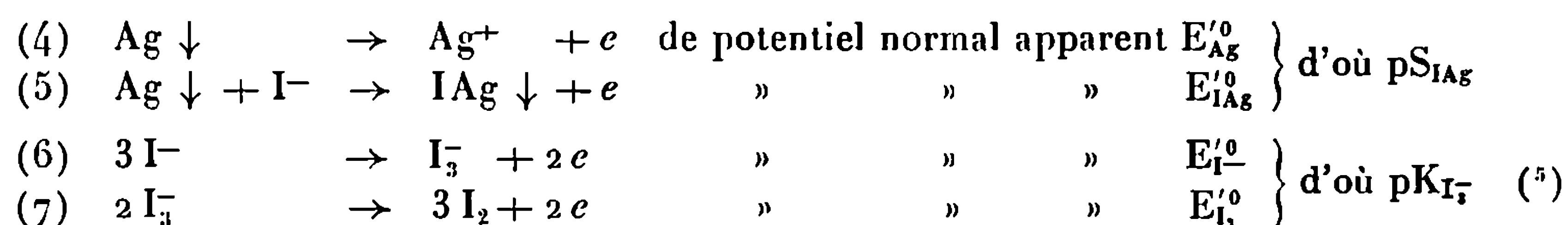
$$(2) \qquad aA + pe \rightarrow bB \quad (\text{de potentiel normal } E^0_{A/B}),$$

l'expression reliant les coefficients d'activité relatifs est alors

$$(3) \qquad \exp\frac{pF}{RT}[(E^0_{A/B})_X - (E^0_{A/B})_1 - (E^0_{Fec})_X + (E^0_{Fec})_1] = \frac{(\Gamma_A)^a_{X/1}}{(\Gamma_B)^b_{X/1}}.$$

Dans le cas des mélanges NMA-méthanol, nous avons pris comme solvant de référence le NMA et caractérisé chaque mélange X par sa fraction molaire X en NMA.

Nous avons d'autre part, choisi d'étudier à force ionique I = 0,1 les réactions



(4) $Ag\downarrow \rightarrow Ag^+ + e$ de potentiel normal apparent E'^0_{Ag} } d'où pS_{IAg}
(5) $Ag\downarrow + I^- \rightarrow IAg\downarrow + e$ » » » E'^0_{IAg}
(6) $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e$ » » » $E'^0_{I^-}$ } d'où $pK_{I_3^-}$ (5)
(7) $2I_3^- \rightarrow 3I_2 + 2e$ » » » $E'^0_{I_3}$

et $Fec \rightarrow Fec^+ + e$ de potentiel apparent de demi-vague $E'^{1/2}_{Fec}$.

La détermination des potentiels apparents nous permet de calculer les coefficients de solvatation relatifs apparents (à force ionique I = 0,1) de Ag^+, I^-, I_3^-, I_2. Le tableau I rassemble les résultats.

TABLEAU I.

Résultats dans les mélanges NMa-MeOH (*).

X.	$E'^{1/2}$ Fec.	E'^0 Ag.	E'^0 I^-.	E'^0 I_3^-.	pS AgI.	log Γ_{Ag^+}.	log Γ_{I^-}.	log $\Gamma_{I_3^-}$.	log Γ_{I_2}.	log Γ_{I_2} (**).
1,00........	523 ± 3	566 ± 3	222 ± 7	660 ± 5	14,3 ±0,1	0	0	0	0	0
0,84........	504 ± 1	576 ± 3	221 ± 1	657 ±17	14,6 ±0,2	0,5 ±0,1	—0,1 ±0,1	0,2 ±0,3	0,3 ±0,2	0,2 ±0,1
0,63........	476 ± 6	583 ±12	214 ± 8	639 ± 7	14,9 ±0,1	1,0 ±0,1	—0,1 ±0,1	0,2 ±0,3	0,4 ±0,2	0,3 ±0,1
0,40........	445 ± 5	588 ± 1	210 ± 2	614 ± 1	15,4 ±0,1	1,7 ±0,1	—0,5 ±0,1	0,7 ±0,2	0,8 ±0,2	0,5 ±0,1
0,27........	435 ±12	618 ± 6	208 ±15	598 ±27	16,1 ±0,1	2,3 ±0,1	—0,5 ±0,1	1,1 ±0,3	1,0 ±0,2	0,7 ±0,1
0,13........	420 ± 2	658 ± 3	212 ± 3	587 ± 4	16,7 ±0,1	3,3 ±0,1	—0,8 ±0,1	0,6 ±0,2	0,7 ±0,2	0,8 ±0,1
0,00........	405 ± 5	692 ± 4	217 ± 8	568 ±15	17,5 ±0,1	4,1 ±0,1	—0,9 ±0,1	1,0 ±0,3	1,0 ±0,3	1,0 ±0,1

(*) Les résultats sont exprimés sous la forme U ± ΔU, où ΔU représente l'intervalle de confiance au seuil 5 %. Les potentiels apparents (force ionique : 0,1) sont exprimés en millivolts par rapport à l'électrode de comparaison $Ag\downarrow/AgCl\downarrow/KCl$ saturé.

(**) D'après (11) à force ionique nulle.

Nous avons d'autre part, comparé les coefficients de solvatation de l'iode (colonne 10 du tableau I) à ceux (colonne 11) que l'un de nous (11) avait déjà déterminés à force ionique nulle. Une extraction de l'iode entre le *n*-dodécane D et chaque mélange X donne en effet le coefficient de partage P_X. On montre (11) facilement que $(\Gamma_{I_2})_{X/1} = P_X/P_1$ (13). Cette méthode est valable à la condition que la solvatation de l'iode soit la même dans le dodécane pur D et dans le dodécane saturé de mélange X, soit D_X. Nous l'avons vérifié en mesurant la saturation de l'iode. Les concentrations à saturation sont en effet égales, dans D et D_X (à 0,02 unité de logarithme près).

Les résultats présentés au tableau I appellent quelques remarques : Dans les déterminations de $\log\Gamma$ les variances d'erreur se cumulent. Il est donc normal que les coefficients de solvatation de I_2 et de I_3^- soient relativement mal connus. On voit d'autre part que la variation des coefficients de solvatation en fonction de la force ionique est faible.

Le tableau II permet la comparaison entre nos résultats et certains autres résultats déjà publiés. Compte tenu des conditions expérimentales différentes et des intervalles de confiance, ces valeurs sont cohérentes entre elles.

TABLEAU II.

Comparaison des résultats.

Valeur.	Force ionique.	Température (°C).	Réf.
	pS_{IAg} dans MeOH.		
18,3 ± 0,1	10^{-2}-5.10^{-3}	25	(7)
18,2 ± 0,2	1,0	23	(8)
18,22	0	25	(6)
18,02	0	25	(9)
17,4 ± 0,1	0,1	30	Ce travail
18,0	0,01	30	»
	$pK_{I_3^-}$ dans MeOH.		
4,2	0,1	25	(12)
3,9 ± 0,3	0,1	30	Ce travail

Les méthodes de purification des solvants ainsi que les méthodes de mesures seront publiées par ailleurs (5). Précisons dès maintenant que pour déterminer les valeurs de $E'^0_{I^-}$ et $E'^0_{I_3^-}$, nous avons utilisé la méthode précédemment décrite (10).

Nous avons également vérifié que l'existence des complexes du type I_5^- et I_2Ag^- n'avait pas d'influence sur nos déterminations [(7), (8)].

On peut noter que dans les mélanges NMA/MeOH on aboutit, à l'aide de l'hypothèse de Strehlow, à des valeurs de Γ_{I_2} qui ne sont pas significativement différentes de celles de $\Gamma_{I_3^-}$. On voit que l'on retrouve, dans ce cas, l'hypothèse de Parker [(3), (7)].

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) G. CHARLOT et B. TRÉMILLON, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Paris, 1963.

(2) O. POPOVYCH *in* M. L. MEITES, *Critical Reviews in analytical Chemistry*, **1**, 1970, p. 73.

(3) A. J. PARKER, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 220.

(4) H. M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 483.

(5) A. QUÉRÉ et J. DESRARRES (à paraître).

(6) P. STRACHAN-BUCKLEY et H. HARTLEY, *Phil. Mag.*, 8, 1929, p. 320.

(7) A. J. PARKER et R. ALEXANDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3313.

(8) B. C. LUEHRS, R. T. IWAMOTO et J. KLEINBERG, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 201.
(9) NEUSTADT, *Z. Elektroch.*, 16, 1910, p. 866.
(10) J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(11) A. VIRELIZIER et J. DESBARRES, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1849.
(12) R. L. BENOIT, M. GUAY et J. DESBARRES, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1261.
(13) Une erreur nous avait fait indiquer $1/P_X$ au lieu de P_X dans la deuxième colonne du tableau I de la publication (11). De ce fait, les logarithmes sont changés de signe. Ce sont les résultats corrigés que nous présentons ici.

*(Laboratoire de Recherches
de Chimie analytique générale
associé au C. N. R. S., E. S. P. C. I.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la température de formation sur le paramètre de maille du protoxyde de nickel.* Note (*) de MM. **Georges Chambard, Pierre Grégoire, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Les valeurs précises du paramètre cristallin du protoxyde de nickel, mesurées à la température ambiante, varient de 4,1930 à 4,1770 Å en fonction de la température de formation de cet oxyde (700 à 900°). Nous proposons un processus de redistribution de défauts instables avec une énergie d'activation de valeur expérimentale de 4,1 kcal.(mole)$^{-1}$.

Les valeurs du paramètre de maille du protoxyde de nickel NiO varient suivant les références (tableau I). La diversité des conditions de préparation des échantillons utilisés par les auteurs, aussi bien que celle des méthodes de mesures peuvent expliquer les variations des résultats.

Tableau I.

Maille (Å) à l'ambiante.	Température de formation (deg.).	Références.	Maille (Å) à l'ambiante.	Température de formation (deg.).	Références.
4,1946.........	(*)	(1)	4,1767.........	–	(4), (5)
4,1811.........	(*)	(2)	4,1764.........	1100	(3)
4,1794.........	1200	(2)	4,1759.........	1260	(3)
4,1785.........	980	(3)	4,1732.........	–	(6)
4,1779.........	1300	(2)			

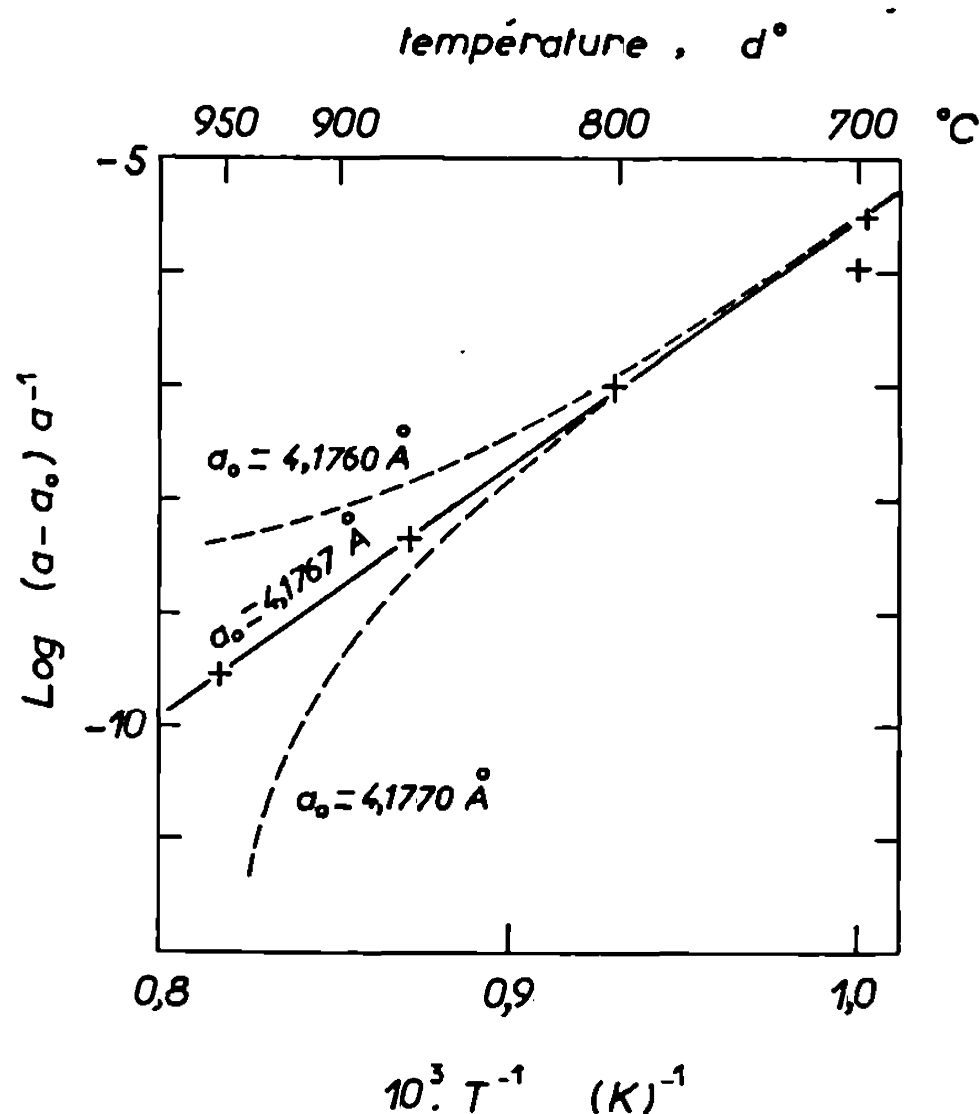
(*) Valeur du paramètre extrapolée.

Les oxydes de nickel, objets de cette étude, sont formés par oxydation sèche sous des pressions échelonnées de 10 à 50 bars; les principales impuretés de ce nickel (99,90.10^{-2}) étant : Mg, 50.10^{-6}; Al, 50.10^{-6}; Si, 100.10^{-6}; Mn, 100.10^{-6}; Fe, 400.10^{-6} et Cu, 100.10^{-6}.

Les diagrammes de diffraction X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur défilant sur la totalité du cercle du goniomètre à la vitesse angulaire de 0,1°.mn^{-1}. Le choix de l'anticathode dépend de l'oxyde étudié. En effet, le produit obtenu présente une texture d'autant plus prononcé que la température d'oxydation est élevée. Cette orientation privilégiée correspond à une tendance des plans de forte densité {100} à être parallèles à la surface oxydée pour donner une structure fibrée d'axe ⟨100⟩. L'intensité relative des raies correspondant aux réflexions (200) augmente ainsi que celle relative aux plans (511). Ces plans forment, en effet, un angle très petit (6° environ) avec les plans (100). Cette raie est alors de bonne définition pour des températures de forma-

tion supérieures à 850° et nous utilisons la radiation K_α du cuivre ($\lambda_1 = 1{,}54050$ Å). Par contre, au-dessous de 850° il est préféré une anticathode de fer ($\lambda_1 = 1{,}93597$ Å) car les plans donnant lieu à des raies de diffraction suffisamment intenses et définies sont de plus faibles indices.

Les corrections sont obtenues par la méthode de Bradley et Jay après la séparation du doublet α_1, α_2 constituant chaque raie de diffraction. Les résultats sont contrôlés par la mesure simultanée de la maille cristal-



Variation du paramètre de maille de NiO
en fonction de la température de formation.

line d'une plaquette de référence en argent pur. Les valeurs, résumées dans le tableau II, sont finalement corrigées pour une température de 297°K en prenant un coefficient de dilatation linéaire de l'oxyde de 8.10^{-6} par degré, valeur déterminée par dilatométrie différentielle.

TABLEAU II.

Température de formation (°K).....	978	998	1073	1149	1223
Paramètre de maille (Å) à 297°K...	4,1930 $\pm 5.10^{-4}$	4,1877 $\pm 5.10^{-4}$	4,1805 $\pm 2.10^{-4}$	4,1777 $\pm 10^{-4}$	4,1770 $\pm 10^{-4}$

Ces mesures montrent que l'oxyde obtenu par croissance à la surface du nickel présente une structure fonction de la température. Nous constatons que la couleur de l'oxyde est d'autant plus verte que cette température

est élevée. Le protoxyde de nickel est, d'autre part, un semi-conducteur du type *p* et il a été constaté [([9]), ([10])] que sa composition tend vers la valeur stœchiométrique lorsque la température augmente.

Ainsi, la formation d'une texture, la tendance à la stœchiométrie et la diminution du paramètre cristallin nous conduisent à penser que l'oxyde possède une structure d'autant mieux ordonnée que sa température de formation est élevée. Cette texture résulterait donc d'un arrangement du réseau aux dépens de défauts instables déformant celui-ci. Le paramètre de maille mesuré par radiocristallographie est une valeur moyenne; sa variation relative est posée proportionnelle au nombre *n* de ces défauts instables.

Soit

$$(a - a_0)\, a_0^{-1} = kn.$$

Si nous appelons Q l'énergie d'activation moyenne de redistribution des défauts instables, leur nombre *n* est proportionnel à exp $\{ Q(RT)^{-1} \}$, d'où

$$(a - a_0)\, a_0^{-1} = K \exp \{ Q\,(RT)^{-1} \}.$$

Cette équation est à deux inconnues a_0 et Q. Une représentation d'Arrhenius convenable permet d'évaluer a_0 à 4,1767 Å et Q à 4,1 kcal $(mole)^{-1}$ (*fig.*). On remarque sur cette figure que le choix de a_0, conduisant à une représentation linéaire, n'est possible qu'entre deux limites très rapprochées.

En conclusion, un composé qui possède un réseau ordonné est toujours plus compact et présente un paramètre de maille plus petit que le même produit ayant une structure désordonnée. L'augmentation de l'ordre dans le réseau du protoxyde de nickel doit aussi s'accompagner d'une répartition plus ordonnée de ses défauts et en particulier de ses lacunes cationiques □. La formule du protoxyde de nickel peut s'écrire



$$Ni^{2+}_{1-3x}Ni^{3+}_{2x}\square_x O^{2-}$$

mais ne permet pas de décrire la répartition des lacunes parmi les sites du réseau cationique. Cependant l'étude de l'influence de la pression du gaz oxydant sur le taux d'oxydation laisserait prévoir une interaction entre lacunes et trous positifs Ni^{3+}. Notre étude montre de plus que la répartition stable des défauts est une répartition ordonnée.

Cette transformation désordre-ordre est à rapprocher du phénomène dit de vieillissement ([7]) ou bien de recristallisation ([8]) de l'oxyde décrit par certains auteurs et caractérise aussi un ensemble de composés comme les oxydes de fer ([11]), de titane, de tungstène, de praséodyme, de cérium et de

terbium pour lesquels la non-stœchiométrie est liée à l'ordre des défauts dans le réseau.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) H. P. Rooksby, *Acta Cryst.*, 1948, p. 1126.
(2) L. D. Brownlee et E. W. J. Mitchell, *Proc. Phys. Soc.*, B, 65, 1952, p. 710.
(3) G. F. Zima, *Trans. A. S. M.*, 49, 1957, p. 924.
(4) G. Parravano, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 5.
(5) J. A. Sartell et C. H. Li, *J. Inst. Met.*, 90, 1961, p. 92.
(6) R. W. Cairns et E. Ott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 527.
(7) J. L. Van den Broek et J. L. Meijering, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 375.
(8) R. Streiff, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 1227.
(9) D. P. Bogatskii, *Zhur. Olishchei Khim.*, 21, 1951, p. 3.
(10) M. Foëx et C. H. La Blanchetais, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1579.
(11) F. Koch et J. B. Cohen, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 275.

(Institut de Physique des Métaux et de Métallurgie, École Centrale des Arts et Manufactures, Grande-Voie-des-Vignes, 92-Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination de la répartition des cations dans les ferromanganites de cuivre* $Cu(Fe_xMn_{2-x})O_4$ *par diffraction des rayons X et des neutrons.* Note (*) de MM. **Gérard Manhès**, **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le remplacement progressif du fer par le manganèse dans le ferrite de cuivre se traduit par une décroissance extrêmement rapide de la concentration en cuivre octaédrique tandis que s'affirme la très nette tendance octaédrique du manganèse, même pour de faibles concentrations de manganèse.

Dans une Note précédente [1] relative à la préparation et aux propriétés cristallographiques des solutions solides spinelles $Cu(Fe_xMn_{2-x})O_4$, nous avons montré que le paramètre cristallin de ces composés cubiques variait linéairement avec la composition.

En diffraction des rayons X, l'utilisation de la longueur d'onde K_α du cobalt permet, en attribuant un facteur atomique de diffusion pratiquement identique au fer et au manganèse, de déterminer le degré d'inversion β du cuivre [2].

Les spectres de diffraction neutronique [3] sont utilisés pour distinguer le fer du manganèse dont les amplitudes de diffusion sont nettement différentes ($b_{Fe} = 0{,}96$; $b_{Mn} = -0{,}36$) et pour préciser le paramètre de l'oxygène dont l'amplitude de diffusion est du même ordre que celles des atomes métalliques ($b_O = 0{,}588$).

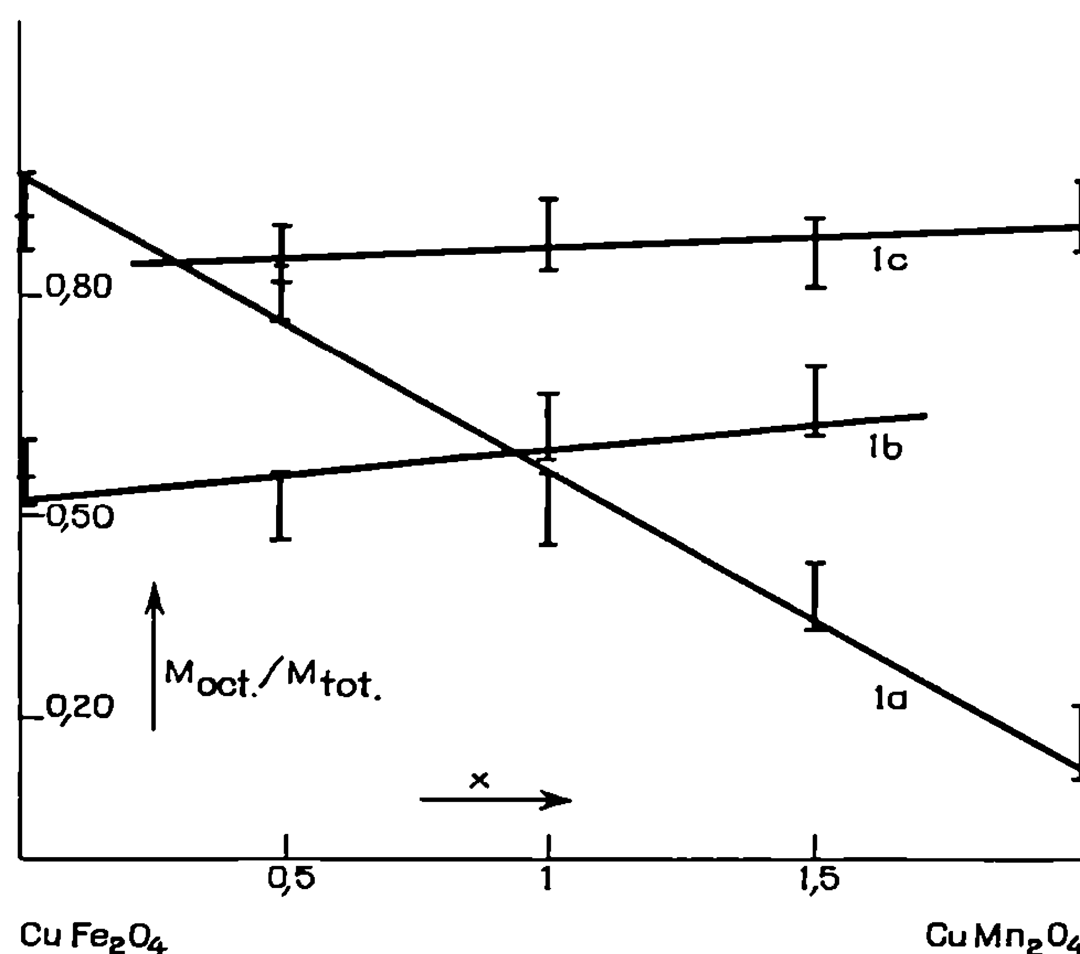
Tableau I.

Composé.	β.	x.	Distribution.
$CuFe_2O_4$	0,92	0,256	$(Cu_{0,08}Fe_{0,92})(Cu_{0,92}Fe_{1,08})O_4$
$CuFe_{3/2}Mn_{1/2}O_4$	0,82	0,264	$(Cu_{0,17}Fe_{0,75}Mn_{0,08})(Cu_{0,83}Fe_{0,76}Mn_{0,42})O_4$
$CuFeMnO_4$	0,50	0,270	$(Cu_{0,50}Fe_{0,30}Mn_{0,11})(Cu_{0,50}Fe_{0,61}Mn_{0,89})O_4$
$CuFe_{1/2}Mn_{3/2}O_4$	0,38	0,275	$(Cu_{0,62}Fe_{0,18}Mn_{0,20})(Cu_{0,38}Fe_{0,32}Mn_{1,30})O_4$
$CuMn_2O_4$	0,16	0,264	$(Cu_{0,84}Mn_{0,16})(Cu_{0,16}Mn_{1,84})O_4$

1. Nos résultats sont résumés dans le tableau I. β est le degré d'inversion du cuivre, x le paramètre de position de l'oxygène. Les degrés d'inversion des atomes métalliques sont déterminés à 5 % près. Les distributions des composés extrêmes ont été prises dans la littérature : Ohnishi et Teranishi [4] pour le ferrite de cuivre, Zaslavskii et Plakhtii [5] pour le manganite de cuivre. Toutes les distributions sont rapportées à une molécule (4 oxygène). Les parenthèses de gauche indiquent la population des sites tétraédriques.

On remarque que la distribution du composé $CuFe_{3/2}Mn_{1/2}O_4$ diffère de celle déterminée par Naik et Sinka ([6]) à partir de mesures électriques et magnétiques : ces auteurs ne trouvent pas de manganèse dans les sites tétraédriques $(Cu_{0,12}Fe_{0,88})(Cu_{0,88}Fe_{0,02}Mn_{0,50})O_4$.

A partir de ces résultats, nous avons calculé pour chacun des cations le rapport M_{oct}/M_{tot} du nombre de cations dans les sites octaédriques au



Variation des rapports Cu_{oct}/Cu_{tot} (*fig.* 1 *a*), Fe_{oct}/Fe_{tot} (*fig.* 1 *b*), M_{oct}/M_{tot} (*fig.* 1 *c*) en fonction de la composition.

nombre total des mêmes cations dans les deux sortes de sites, tableau II. Ces rapports rendent compte de l'évolution générale de la distribution et permettent de visualiser la préférence d'un ion pour une sorte de site.

TABLEAU II.

Composé.	$\frac{Cu_{oct}}{Cu_{tot}}$.	$\frac{Fe_{oct}}{Fe_{tot}}$.	$\frac{Mn_{oct}}{Mn_{tot}}$.
$CuFe_2O_4$	0,92	0,54	–
$CuFe_{3/2}Mn_{1/2}O_4$	0,82	0,50	0,85
$CuFeMnO_4$	0,50	0,61	0,89
$CuFe_{1/2}Mn_{3/2}O_4$	0,38	0,65	0,86
$CuMn_2O_4$	0,16	–	0,92

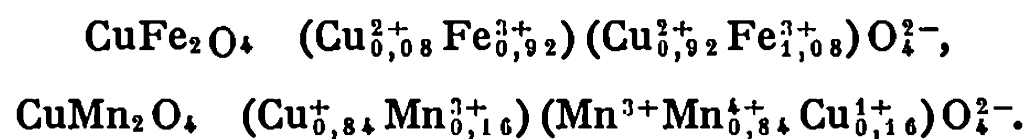
2. Les variations des rapports Cu_{oct}/Cu_{tot}, Fe_{oct}/Fe_{tot}, Mn_{oct}/Mn_{tot} en fonction de la composition sont représentées respectivement sur les figures 1*a*, 1*b* et 1*c*.

Le remplacement progressif du fer par le manganèse dans le ferrite de cuivre se traduit par une décroissance extrêmement rapide de la concentration en cuivre octaédrique tandis que s'affirme la très nette tendance octaédrique du manganèse, même pour de faibles concentrations de manganèse (composé $CuFe_{3/2}Mn_{1/2}O_4$).

La variation régulière de ces rapports avec la composition a une double conséquence :

1° elle est compatible avec la variation quasi linéaire de la maille, et confirme *a posteriori* la cohérence des résultats que nous avons obtenus lors de la préparation de ces composés;

2° elle permettrait de fournir des renseignements valables sur les états de valence des cations, compte tenu des distributions cationiques des termes extrêmes [(3), (4)] :



$$CuFe_2O_4 \quad (Cu^{2+}_{0,08}Fe^{3+}_{0,92})(Cu^{2+}_{0,92}Fe^{3+}_{1,08})O^{2-}_4,$$

$$CuMn_2O_4 \quad (Cu^{+}_{0,84}Mn^{3+}_{0,16})(Mn^{3+}Mn^{4+}_{0,84}Cu^{1+}_{0,16})O^{2-}_4.$$

Pour la série $x CuMn_2O_4 + (1 - x) CuFe_2O_4$, la distribution cationique serait donc la suivante :



$$(Cu^{+}_{0,84x}Cu^{2+}_{0,08-0,08x}Mn^{3+}_{0,16x}Fe^{3+}_{0,92-0,92x})(Cu^{2+}_{0,92-0,76x}Mn^{3+}_{x}Mn^{4+}_{0,84x}Fe^{3+}_{1,08-1,08x})O^{2-}_4.$$

Cette répartition des états de valence correspond effectivement aux distributions que nous avons déterminées précédemment par diffraction des rayons X et des neutrons (tableau I).

Pour tous les composés, la concentration de manganèse 3^+ dans les sites octaédriques est inférieure à la concentration critique de Mn^{3+} (56 %) nécessaire à l'apparition de la distorsion tétragonale (7). On explique ainsi l'absence de toute distorsion macroscopique dans ces ferromanganites de cuivre.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) MANHES, BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 300.
(2) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521.
(3) Les spectres de diffraction de neutrons ont été obtenus au Centre d'Études Nucléaires de Saclay (Service de P. Mériel).
(4) OHNISHI et TERANISHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 35.
(5) ZASLAVSKII et PLAKHTII, *Sov. Phys. Sol. State*, 11, 1969, p. 672.
(6) NAIK et SINHA, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 7, 1969, p. 170.
(7) BAFFIER, *Thèse*, Paris, 1970.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système ternaire* UO_3-V_2O_5-Na_2O.

Note (*) de MM. **Christian Dion**, **Jean-Marie Leroy** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

La préparation, par réactions en phases solides, des uranivanadates de sodium a été effectuée par interactions des binaires NaU_2O_7-V_2O_5 et UO_3-$NaVO_3$ et par synthèse directe à partir des mélanges UO_3-V_2O_5-Na_2O : sept phases inédites sont isolées et identifiées.

Le but du travail consiste à prouver l'existence des uranivanadates de sodium et à les préparer par réactions en phases solides.

L'interaction de NaU_2O_7 et de V_2O_5 entre 400 et 1000°C avait permis d'identifier trois phases nouvelles : l'orthovanadate de sodium et d'uranyle

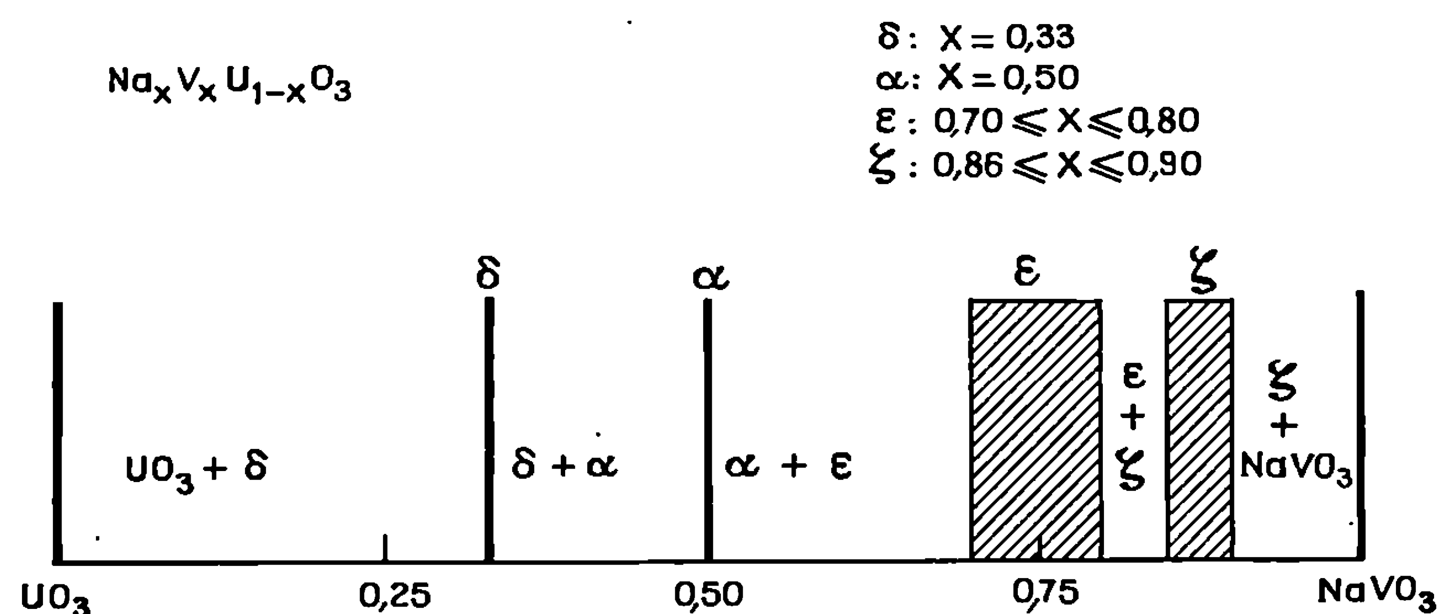


Fig. 1. — Composés de formule générale $Na_xV_xU_{1-x}O_3$.

$NaUO_2VO_4$, l'uranitrimétavanadate de sodium $Na\,|\,UO_2(VO_3)_3\,|$ et le complexe uranivanadique $Na_2U_2O_7$, $7V_2O_5$ [1].

L'étude à 600°C du système $NaVO_3$-UO_3 montre trois phases inédites de formule générale $Na_xV_xU_{1-x}O_3$ avec $x = 0{,}33$; $0{,}70 \leqq x \leqq 0{,}80$ et $0{,}86 \leqq x \leqq 0{,}90$. La phase $NaUO_2VO_4$, isolée dans le système $Na_2U_2O_7$-V_2O_5,

Tableau.

Spectres de diffraction X.

([a]) $x = 0{,}33$.		([a]) $0{,}70 \leqq x \leqq 0{,}80$.		([a]) $0{,}86 \leqq x \leqq 0{,}90$.		([b]).	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
8,05	45	11,98	55	9,29	50	8,54	10
7,01	5	6,17	75	6,11	50	7,93	20
6,51	5	5,97	100	5,92	35	7,07	25
5,92	10	5,58	25	5,13	50	6,10	20
5,51	10	5,01	20	5,00	90	5,18	5
5,21	5	4,89	30	3,68	100	4,95	40
4,77	20	3,98	25	3,60	10	4,90	70

([a]).						([b]).	
$x = 0,33$.		$0,70 \leq x \leq 0,80$.		$0,86 \leq x \leq 0,90$.			
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,67	2	3,60	25	3,50	15	4,42	50
4,17	80	3,45	80	3,44	15	4,04	65
4,03	30	3,28	80	3,39	5	3,62	100
3,65	50	3,26	65	3,34	5	3,51	30
3,44	100	3,18	55	3,28	55	3,36	75
3,23	35	3,16	55	3,26	30	3,29	70
3,17	10	3,09	95	3,19	40	3,22	10
3,13	5	2,985	10	3,13	25	3,11	5
3,04	10	2,923	20	3,09	15	2,982	40
3,01	5	2,870	25	2,973	30	2,921	25
2,969	5	2,774	40	2,912	30	2,839	30
2,740	10	2,683	10	2,837	15	2,818	45
2,651	75	2,607	10	2,809	30	2,694	35
2,581	10	2,465	10	2,785	30	2,556	35
2,418	15	2,422	10	2,772	35	2,496	10
2,270	20	2,103	15	2,754	20	2,490	25
2,261	20	2,077	25	2,678	15	2,461	40
2,191	10	1,997	15	2,570	20	2,263	45
2,167	10	1,917	45	2,511	10	2,208	25
2,125	2	1,874	15	2,446	5	2,198	25
2,088	35	1,793	10	2,408	5	2,157	25
2,083	2	1,746	25	2,350	10	2,130	15
2,013	20	1,722	25	2,337	10	2,060	10
1,979	30	1,689	15	2,305	15	2,033	30
1,875	10	1,635	10	2,278	15	1,976	10
1,849	1	1,606	5	2,250	10	1,933	15
1,824	15	–	–	2,227	5	1,914	15
1,815	10	–	–	2,158	25	1,898	25
1,789	55	–	–	2,139	10	1,854	25
1,780	5	–	–	2,089	5	1,835	20
1,761	5	–	–	2,072	5	1,806	25
1,745	5	–	–	2,048	10	1,773	40
1,716	10	–	–	2,014	10	1,738	15
1,696	15	–	–	1,999	5	1,719	10
1,671	5	–	–	1,980	10	1,696	10
1,631	15	–	–	1,952	10	1,667	20
1,587	25	–	–	1,934	10	1,648	15
1,435	20	–	–	1,878	5	1,636	5
1,416	10	–	–	1,860	10	1,616	30
1,400	5	–	–	1,843	10	1,590	15
1,388	10	–	–	1,807	25	1,492	10
–	–	–	–	1,795	10	1,475	5
–	–	–	–	1,754	10	1,460	10
–	–	–	–	1,725	5	1,454	10
–	–	–	–	1,700	5	1,415	10
–	–	–	–	1,675	10	1,398	5
–	–	–	–	1,659	10	1,389	10
–	–	–	–	1,636	10	–	–
–	–	–	–	1,618	10	–	–

([a]) $Na_xV_xU_{1-x}O_3$; ([b]) $12UO_3$-$3V_2O_5$-$1Na_2O$.

est confirmée pour la valeur $x = 0,5$. Les quatre domaines monophasés ainsi définis sont représentés sur la figure 1 pour la température de 600°C.

La limite inférieure du domaine d'homogénéité de la phase ε n'est nullement modifiée par la température, par contre la limite supérieure passe par le maximum de $x = 0,85$ à 700°C pour retomber à 900° à $x = 0,92$.

La zone de non stœchiométrie de la phase τ est plus étroite que celle du composé précédent, son domaine d'homogénéité diminue linéairement avec la température et tend vers zéro à 630°C. L'analyse cristallographique,

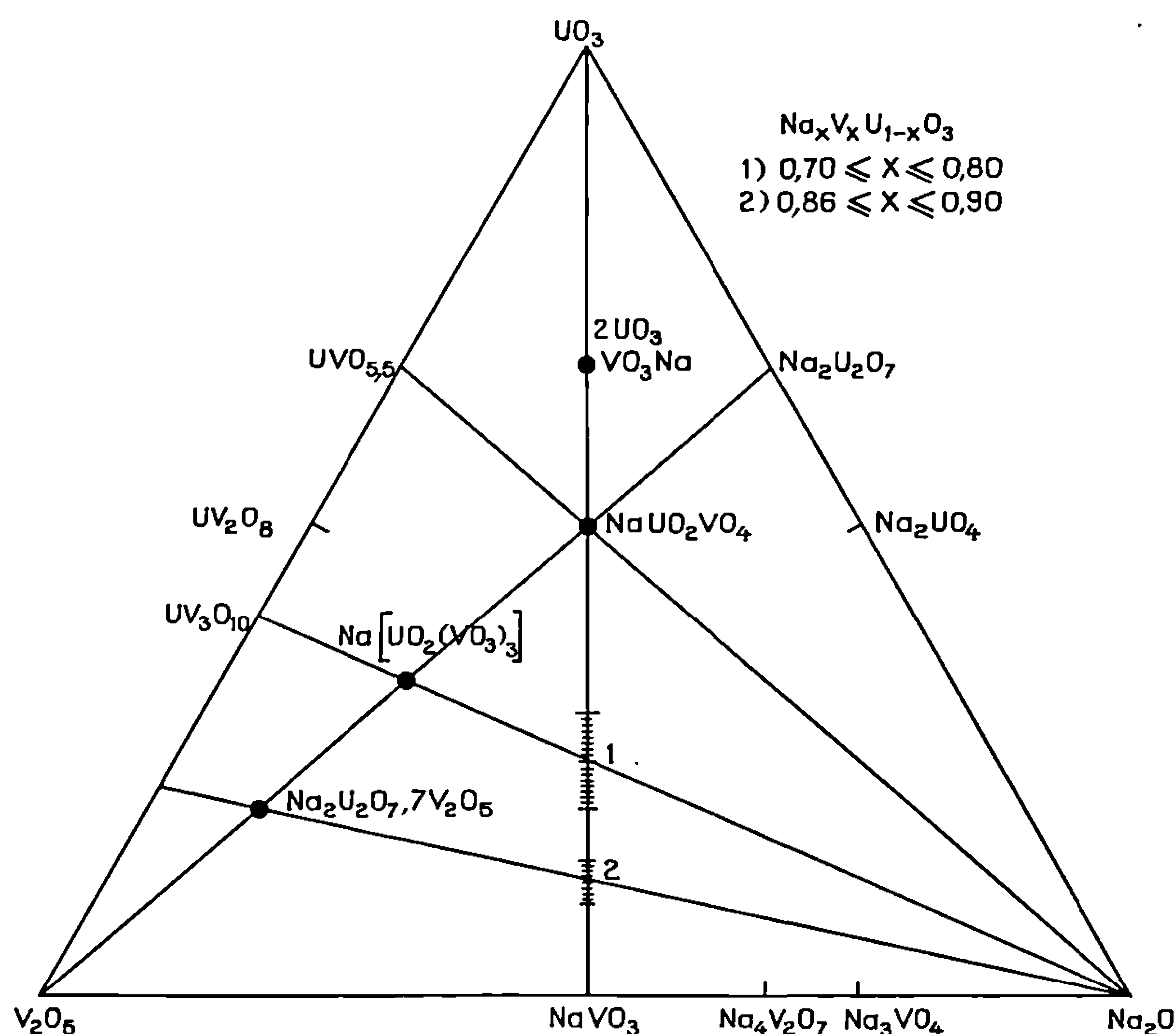


Fig. 2. — Phases non stœchiométriques : 1 et 2.

effectuée après refroidissement des échantillons portés à température supérieure à 630°C, révèle l'existence de diuranate de sodium et de métavanadate de sodium, l'hémipentoxyde le vanadium passe inaperçu aux rayons X en raison de sa faible concentration mais aussi de sa mauvaise cristallinité.

Tous les uranivanadates de sodium caractérisés dans les deux systèmes binaires, à l'exception des deux phases non stœchiométriques, peuvent être synthétisés directement, sous oxygène, à partir de mélanges ternaires UO_3-V_2O_5 et Na_2O apporté sous forme de carbonate de sodium (*fig.* 2).

Une recherche systématique de toutes les phases susceptibles de se former avec examen particulier des compositions correspondant aux intersections de lignes de phases, a conduit à l'identification d'un seul composé nouveau de formulation 12 UO_3-3 V_2O_5-1 Na_2O.

En conclusion, l'étude du système UO_3-V_2O_5-Na_2O a permis l'identification et la préparation de sept phases inédites. Les composés apparaissent dès 400°C souvent à l'état de traces et mal cristallisés mais se forment quantitativement pour des températures supérieures.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) E. Lopez de Rodriguez, C. Dion et J. M. Leroy, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1015.

(*Laboratoire de Catalyse*
et Physicochimie des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux équilibres du système eau-pentaborate de potassium au-dessus de 100°C. Mise en évidence d'une nouvelle forme de l'octohydrate.* Note (*) de MM. **Ali Benhassaïne** et **Paul Tolédano**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système binaire H_2O-$K_2O.5B_2O_3$, au-dessus de 100°C, a permis de mettre en évidence la cristallisation d'une nouvelle variété du pentaborate octohydraté : $K_2O.5B_2O_3.8H_2O\beta$ et de définir le domaine de stabilité ainsi que le mode d'obtention de cette phase. Le domaine du tétrahydrate est également délimité. Les tableaux des distances réticulaires des tétra, di et monohydrates sont donnés pour la première fois.

Au cours d'une étude antérieure du système H_2O-$K_2O.5B_2O_3$ ([1]), trois hydrates à 8, 2, et 1 H_2O se sont manifestés. Par la suite ([2]), dans le ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3, un tétrahydrate : $K_2O.5B_2O_3.4H_2O$ a été mis en évidence et il est apparu que les équilibres dus à l'octohydrate étaient presque en totalité métastables. La réalisation d'un nouvel appareillage d'analyse thermique différentielle ([3]) nous a conduits à réexaminer le système eau-pentaborate, afin de délimiter le domaine du tétrahydrate. Une nouvelle phase se manifeste de formule $K_2O.5B_2O_3.8H_2O\beta$.

Les résultats obtenus par ATD ont été complétés par la mesure des solubilités effectuée sous pression à partir des différents hydrates préalablement bien cristallisés, ceci afin d'éviter la formation de produits amorphes qui se solubilisent difficilement. Les nouveaux équilibres liquide-solide obtenus au-dessus de 100°C sont présentés sur la figure 1. Les graphiques de Tammann, qui ont contribué à préciser la nature des invariants, ne sont pas tracés pour ne pas surcharger le diagramme.

Les domaines les plus stables sont, entre 100 et 240°C celui du tétrahydrate qui se manifeste pour la première fois dans ce système binaire, puis successivement ceux du dihydrate, du monohydrate et du sel anhydre. Cependant il ne nous a pas été possible d'observer de réaction d'équilibre à 240°C entre le dihydrate et le tétrahydrate; ce dernier se maintient à l'état métastable jusqu'à 278°C, sa décomposition péritectique donnant alors naissance au monohydrate.

Les équilibres métastables au-dessous de 240°C sont fonction du composé analysé. Le pentaborate octohydraté α, préparé par refroidissement d'une solution concentrée à chaud, engendre les équilibres observés antérieurement ([1]) : à 162°C apparaît le dihydrate, puis à 314°C le monohydrate. La cristallisation de ces deux phases ne se manifeste qu'avec retard par un phénomène exothermique (*fig.* 1) et nécessite un recuit pour être totale. Lorsque l'octohydrate α analysé est obtenu par cristallisation, évaporation et filtration à 100°C de la solution, il est le siège à 149°C d'une transfor-

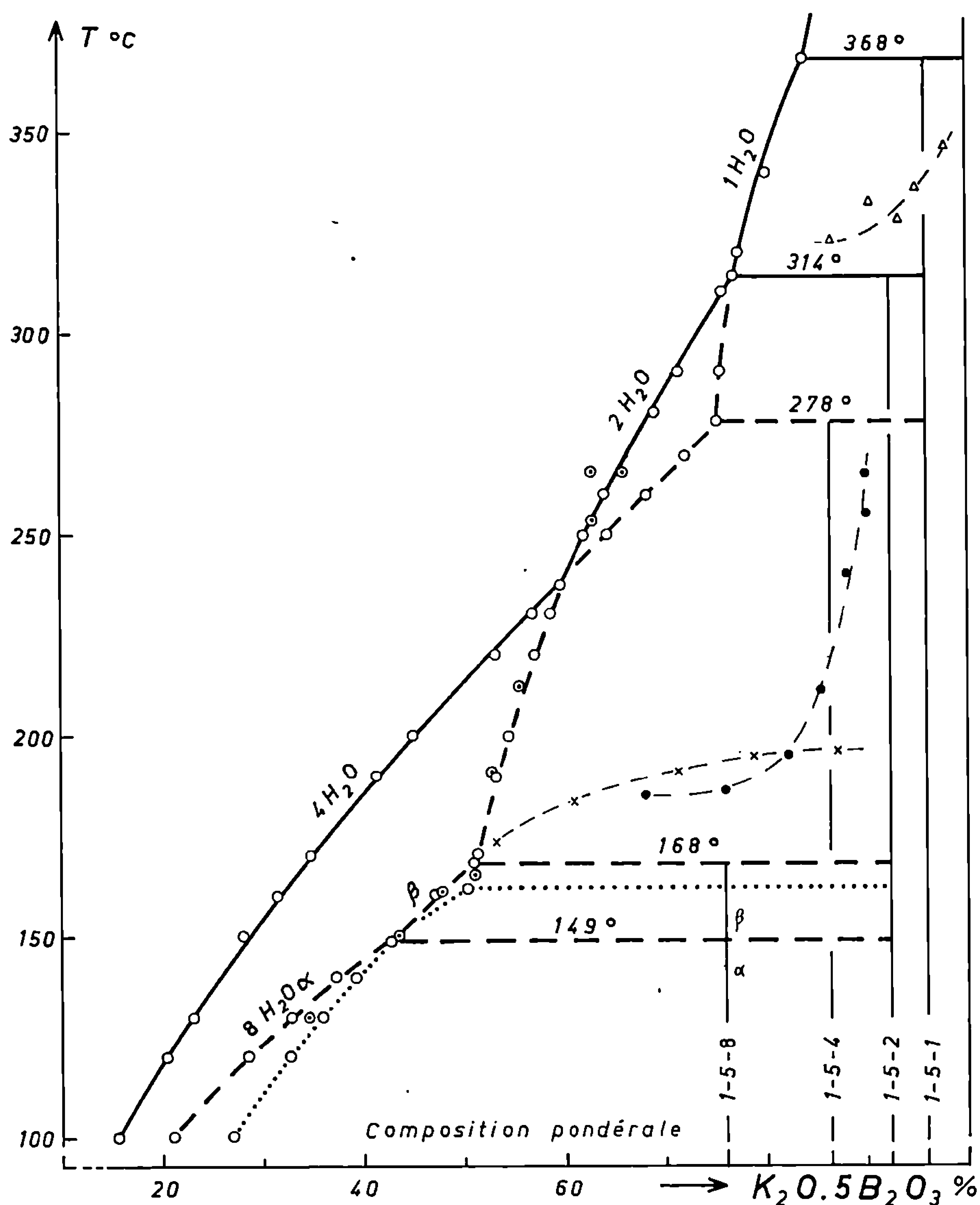


Fig. 1.

○ Solubilité : ce travail; ⊙ » : travail antérieur; △ Cristallisation du monohydrate; ● » du dihydrate; × » du tétrahydrate.

mation allotropique. La nouvelle phase : $K_2O.5B_2O_3.8H_2O\,\beta$ qui fait son apparition est en équilibre avec sa solution jusqu'à 168°C, température à laquelle une réaction de transition donne naissance au dihydrate; après quoi, dès 170°C les équilibres métastables sont détruits et le pentaborate tétrahydraté cristallise.

La courbe de solubilité de l'octohydrate β se prolonge à l'état métastable jusqu'à 100°C si les mesures sont effectuées à partir de ce sel, ou bien à

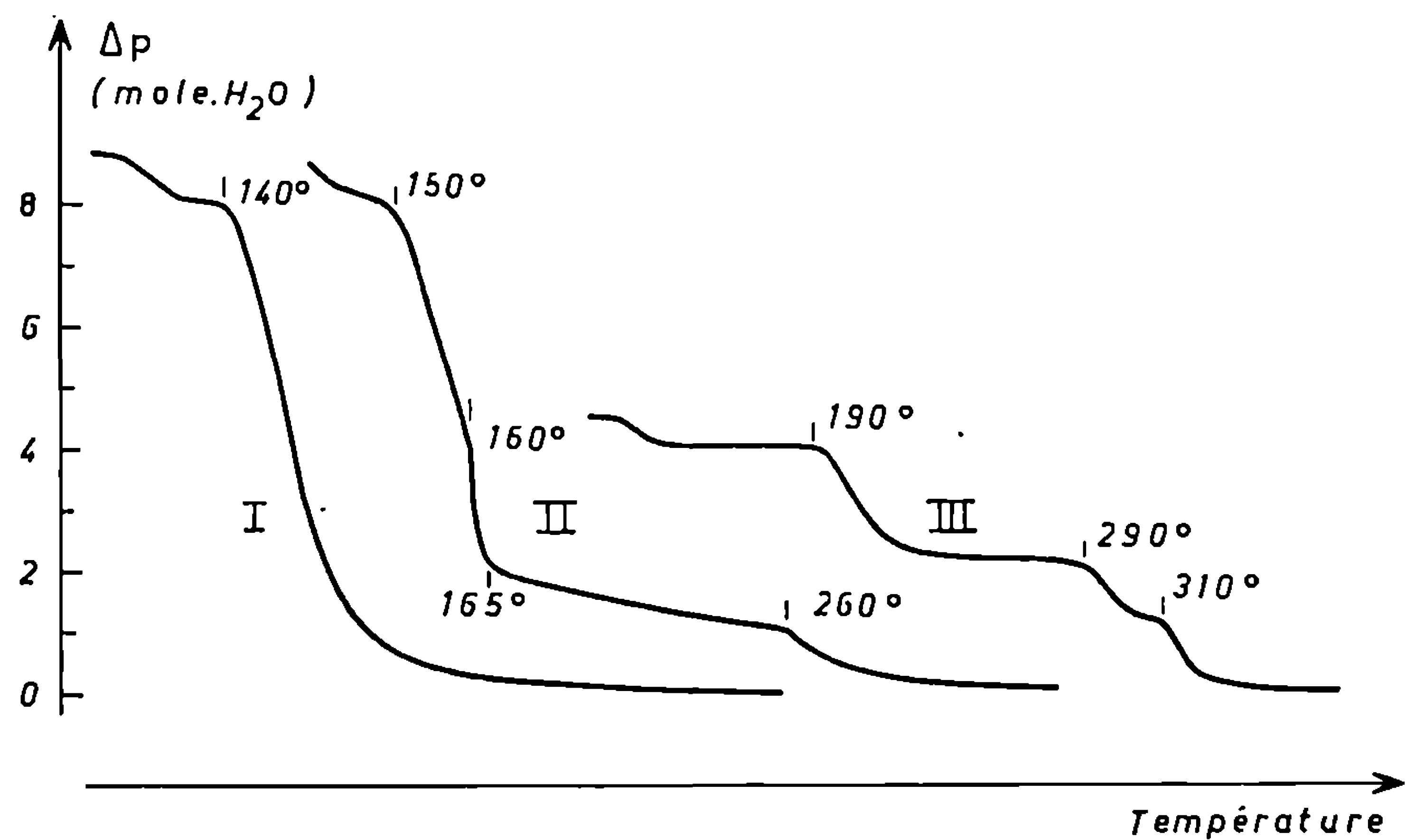


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques :

I : $K_2O.5B_2O_3.8H_2O\alpha$, cristallisé à basse température;
II : $K_2O.5B_2O_3.8H_2O\alpha$, cristallisé à 100°C;
III : $K_2O.5B_2O_3.4H_2O$.

partir d'octohydrate α cristallisé à chaud; les mélanges étant dans ce cas chauffés à 150°C avant d'être ramenés et maintenus à la température étudiée.

TABLEAU.

1-5-4.		1-5-2.		1-5-1.	
d(Å).	I_r.	d(Å).	I_r.	d(Å).	I_r.
9,43	48	8,90	6	8,73	58
5,62	12	7,86	9	5,62	12
4,73	25	7,26	11	5,19	21
4,55	17	5,90	11	4,42	18
4,26	12	5,03	16	4,34	49
3,98	13	4,92	12	4,12	36
3,95	13	4,59	17	3,82	12
3,76	26	4,55	17	3,70	51
3,51	17	3,95	13	3,51	100
3,39	15	3,82	13	3,23	10
3,37	21	3,51	22	3,21	15
3,30	23	3,44	15	3,07	8
3,15	20	3,34	27	2,99	12
3,12	17	3,30	25	2,98	10
2,94	51	3,09	4	2,82	100
2,90	100	3,08	2	2,79	35
2,84	64	2,94	93	2,74	68
2,69	13	2,89	38	2,68	45
2,62	15	2,84	60	2,55	13
2,25	16	2,76	100	2,37	12
2,16	18	2,23	12	2,29	12
2,15	17	2,16	7	2,16	18
2,03	16	2,08	10	2,13	19
2,02	26	1,99	13	2,03	24

L'analyse thermogravimétrique effectuée avec une vitesse de chauffage de 35°C/h, permet également de constater la différence de comportement des divers pentaborates de potassium. L'octohydrate α préparé à basse température se déshydrate d'une façon continue [(1), (4)]. Par contre, si l'on opère à partir de l'octohydrate cristallisé à 100°C, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a lieu, la courbe thermogravimétrique présente alors des variations dans la vitesse de déshydratation (*fig.* 2). Le thermogramme du tétrahydrate montre, quant à lui, trois paliers correspondants aux pentaborates à 4, 2 et 1 H_2O.

Ces trois composés ont été isolés et leur diagramme de poudre a été obtenu souvent après recuit. Le tableau rassemble les distances réticulaires et les intensités relatives des raies principales.

L'analogie déjà constatée entre le potassium et l'ammonium se confirme : le pentaborate octohydraté se manifeste sous deux formes allotropiques [(5), (6)], le tétrahydrate présente une ressemblance certaine avec la larderellite, espèce naturelle qui n'a pas été jusqu'ici synthétisée [(7), (8)].

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) P. Tolédano, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 38; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2302.
(2) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 287.
(3) P. Tolédano et A. Benhassaïne, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1577.
(4) J. Haladjian et G. Carpéni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1634.
(5) P. Tolédano et M. A. Hebrard-Matringe, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1155.
(6) S. Merlino, *Atti Accad. Lincei*, Rend., 47, 1969, p. 85.
(7) J. R. Clark, *Amer. Minerai.*, 45, 1960, p. 1087.
(8) S. Merlino et F. Sartori, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2264.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard*, Bât. F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'évolution thermique de la schœnite* $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2.6H_2O$. Note (*) de Mme **Michèle Tudo** et M. **Joseph Tudo**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen de la déshydratation de la schœnite de zinc confirme l'absence d'autre hydrate avant l'obtention du sel anhydre. Celui-ci évolue vers le sulfate de zinc suivant un mécanisme conduisant à la formation intermédiaire de langbeinite $(NH_4)_2Zn_2(SO_4)_3$ puis du composé $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$.

L'examen, par diffraction X, à l'aide d'une chambre à régulation de température, de la dégradation thermique des schœnites de cobalt, nickel et cadmium, vérifie les résultats antérieurs : le sulfate anhydre du métal II s'obtient après passage par le seul intermédiaire $(NH_4)_2M^{II}_2(SO_4)_3$, du type langbeinite.

Notre étude [1] sur la schœnite de cuivre a révélé le comportement anormal du sel anhydre, puisqu'il n'y a pas formation de langbeinite, mais du sulfate double $(NH_4)_2Cu_3(SO_4)_4$.

Dans le cas de $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, des travaux récents semblent en contradiction. En effet, le sulfate de zinc s'obtient, selon certains auteurs [2], après passage par le composé du type langbeinite, selon d'autres [3], seul le sulfate double $(NH_4)_2SO_4.4ZnSO_4$ apparaît.

Nous avons montré, par diffraction X, qu'en réalité $(NH_4)_2Zn_2(SO_4)_3$ et $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$ se forment successivement au cours du chauffage (diffractogramme simplifié ci-dessous, obtenu pour un programme de 2°C/h).

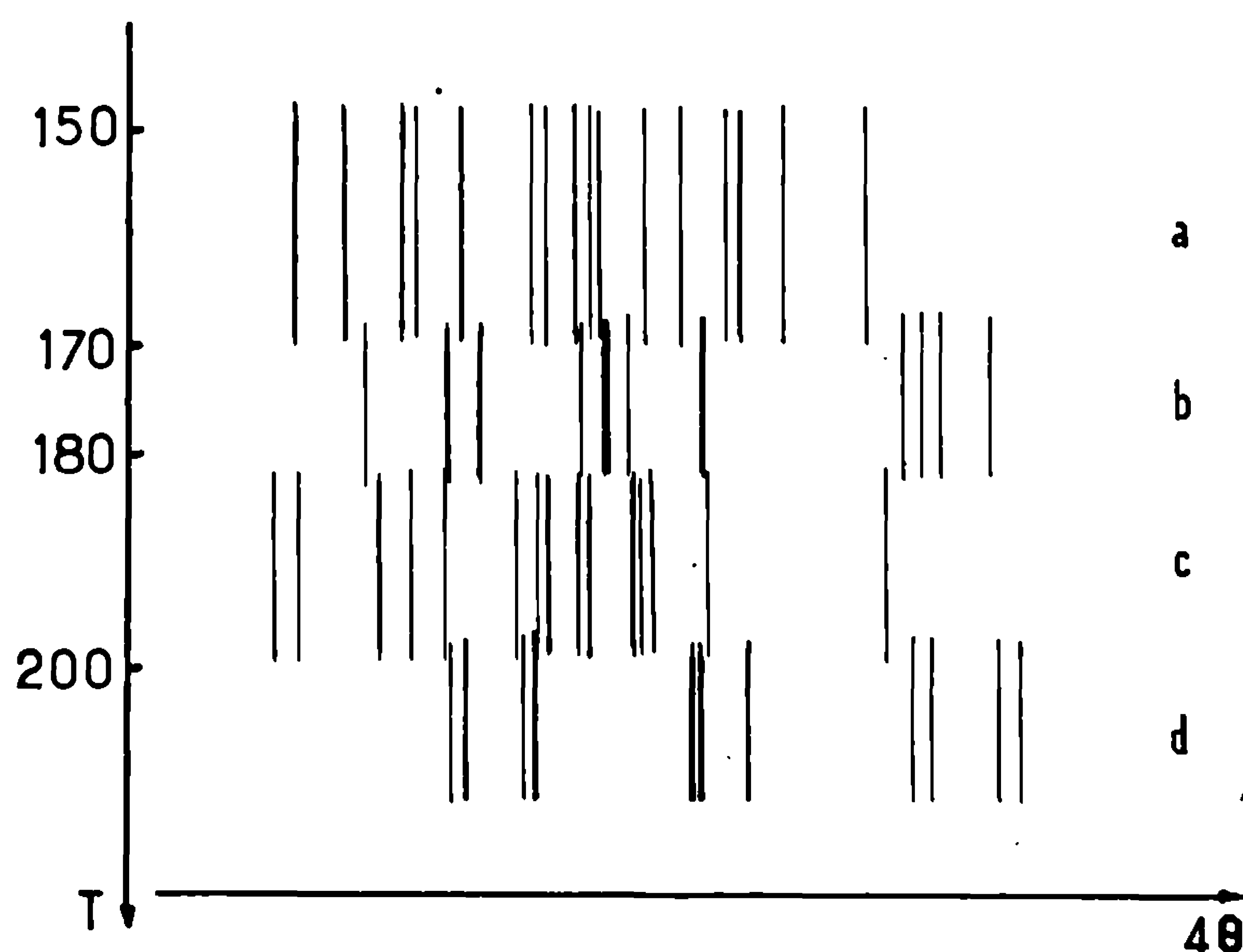
L'A. T. G., effectuée pour des montées en température, même très lentes ne permet pas de déceler les deux composés avec certitude, c'est sans doute ce qui explique les divergences signalées. Par contre, les essais à température constante sont concluants : à 180°, c'est la langbeinite qui prend naissance, alors qu'à 200°, c'est $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$ qui s'obtient.

TABLEAU I.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
7,688.........	m	3,551.........	f	2,569.........	F
6,320.........	m	3,330.........	m	2,520.........	m
5,166.........	F	3,241.........	f	2,372.........	m
4,951.........	f	3,184.........	F	2,239.........	f
4,339.........	F	2,933.........	m	2,128.........	f
4,120.........	f	2,748.........	F	2,111.........	f
3,660.........	m	2,712.........	m		

L'étude à 300°C, en tube scellé sous vide, du système $ZnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$ confirme leur existence : $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$ est pur pour la composition $4ZnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$, alors que la langbeinite se forme pure pour $2ZnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$.

A l'air, $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$ évolue vers un mélange de schœnite et de sulfate $ZnSO_4.7H_2O$ (au cours de l'hydratation apparaissent les sulfates de zinc à une, quatre et six molécules d'eau). Le comportement de $(NH_4)_2Zn_2(SO_4)_3$ est identique.



(*a*) $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ anhydre (spectre détaillé dans le tableau I);
(*b*) $(NH_4)_2Zn_2(SO_4)_3$ du type langbeinite (cubique, groupe d'espace $P\,2_13$, $a = 9{,}950 \pm 0{,}004$ Å);
(*c*) $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$ (tableau II);
(*d*) $ZnSO_4$ anhydre.

La déshydratation de l'hexahydrate suivie par A. T. G. et par diffraction X dans la chambre à haute température, confirme l'absence d'hydrate intermédiaire avant le sel anhydre.

TABLEAU II.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
1,194	f	3,223	TF	2,412	f
8,261	m	3,087	f	2,319	f
7,399	m	2,957	F	2,247	f
7,190	f	2,931	TF	2,197	m
5,450	F	2,882	F	2,149	m
5,384	m	2,803	m	2,137	m
4,924	m	2,720	f	2,118	m
3,897	f	2,680	f	2,102	f
3,839	f	2,561	f	2,076	m
3,566	m	2,533	m	2,079	m
3,490	F	2,476	f	2,034	m
3,282	m	2,450	f	1,971	m

Ainsi la diffraction des rayons X dans une chambre à régulation de température se révèle comme une technique intéressante qui complète avantageusement l'A. T. G. Elle nous a permis, en particulier, de montrer que la schœnite de zinc $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2.6H_2O$ évolue vers le sulfate de zinc après formation des composés suivants : $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Zn_2(SO_4)_3$ et $(NH_4)_2Zn_4(SO_4)_5$.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) M. Tudo et J. Tudo, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 507.
(2) W. Granier et C. Avinens, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1172.
(3) C. Rocchiccioli, *Mikrochim. Acta*, 1964, p. 234.

(*Institut Universitaire*
de Technologie d'Amiens
et Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques esters α et β-cétoniques sur l'o-aminothiophénol.* Note (*) de M. **André Buzas**, Mme **Françoise Cossais** et M. **Jean-Pierre Jacquet** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Il est montré que les esters β-cétoniques réagissent différemment sur l'o-aminothiophénol suivant que l'on opère en présence ou en absence d'un solvant apolaire à température élevée. L'action de différents esters α-cétoniques sur l'o-aminothiophénol réalisée à basse température a permis d'isoler de nouveaux composés.

Réaction de l'o-aminothiophénol sur des esters β-cétoniques. — Par action de l'acétylacétate d'éthyle sur l'o-aminothiophénol à 100° sans solvant, Kiprianov [2] obtint l'éthoxycarbonylméthyl-2 méthyl-2 benzothiazoline (1); Ried [3], en effectuant cette réaction en solution dans le xylène à reflux, isola avec un faible rendement un composé auquel il attribua la formule (2).

Nous avons repris cette dernière réaction dans les conditions décrites par Ried, à savoir chauffage à reflux pendant 6 h dans le xylène d'un mélange équimoléculaire d'acétylacétate d'éthyle et d'o-aminothiophénol. Nous avons isolé ainsi, en quantités égales, le composé (1), et un nouveau composé que nous avons identifié comme étant l'acétonyl-2 benzothiazole (3), de par son analyse élémentaire, son spectre infrarouge et en le comparant à un échantillon authentique obtenu par une autre voie selon Rogers et Sexton [4].

Avec le benzoylacétate d'éthyle, dans les mêmes conditions, nous avons obtenu uniquement le phénacyl-2 benzothiazole (4). En réduisant le temps de chauffage à 15 mn, nous avons pu isoler quantitativement l'o-benzoylacétamidothiophénol (5), produit intermédiaire de la réaction. Sa structure a été confirmée par son spectre infrarouge [3 260 cm^{-1}, ν(NH); 2 540 cm^{-1}, ν(SH); 1665 cm^{-1}, ν(CO); 1640 cm^{-1}, ν(CO) amide] et son spectre de RMN (CH_2 : $4,15.10^{-6}$; SH : $3,3.10^{-6}$ et NH : $9,56.10^{-6}$).

Repris dans le xylène à reflux, (5) se transforme quantitativement en phénacyl-2 benzothiazole (4).

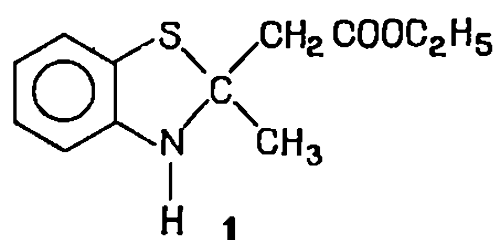
En résumé, lors de la condensation de l'acétylacétate d'éthyle sur l'o-aminothiophénol, deux réactions peuvent avoir lieu :

1° en absence de solvant, réaction entre le carbonyle et la fonction amine, conduisant à une cétimine, puis attaque du SH par la double liaison C=N formée aboutissant à l'éthoxycarbonylméthyl-2 méthyl-2 benzothiazoline (1);

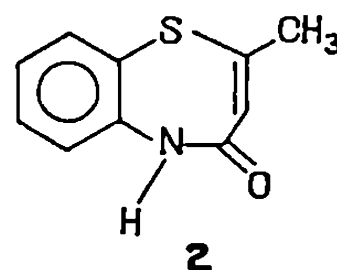
2° en présence de xylène, une deuxième réaction se produit simultanément : réaction entre les fonctions ester et amine conduisant à un amide β-cétonique vraisemblablement, puis attaque du SH par la double liaison

C=N de la forme tautomère de l'amide et enfin élimination d'une molécule d'eau pour donner le benzothiazole (3).

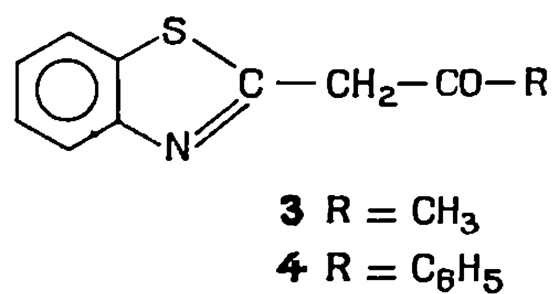
Par contre, avec le benzoylacétate d'éthyle, avec ou sans solvant, seule la deuxième réaction a lieu.



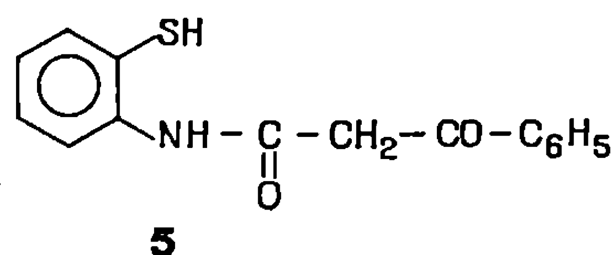
1



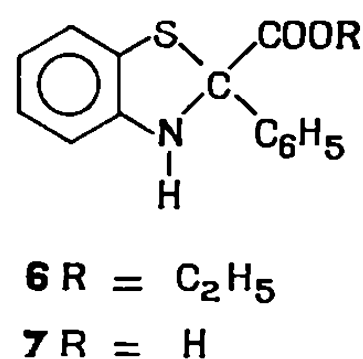
2



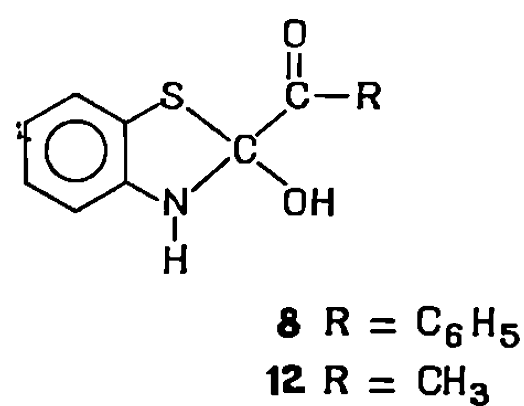
3 $R = CH_3$
4 $R = C_6H_5$



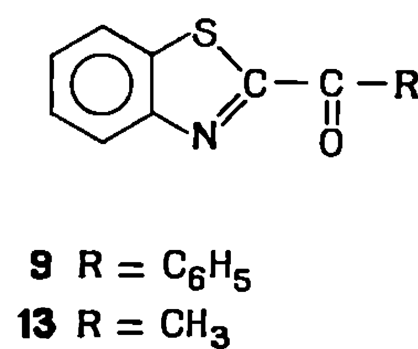
5



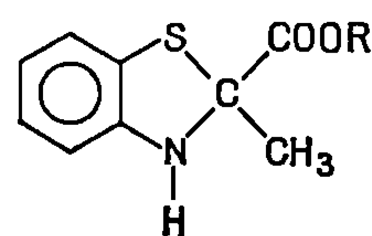
6 $R = C_2H_5$
7 $R = H$



8 $R = C_6H_5$
12 $R = CH_3$



9 $R = C_6H_5$
13 $R = CH_3$



10 $R = CH_3$
11 $R = C_2H_5$

Réaction de l'*o*-aminothiophénol sur des esters α-cétoniques. — Moffett [5], en faisant réagir le phénylglyoxylate d'éthyle sur l'*o*-aminothiophénol à 130° sans solvant, obtint l'éthoxycarbonyl-2 phényl-2 benzothiazoline (6).

Plus récemment, Rabillaud, Sillion et de Gaudemaris [6], en faisant réagir l'acide phénylglyoxylique à 65-70° dans l'éthanol, ont préparé la carboxy-2 phényl-2 benzothiazoline (7).

En étudiant l'action de différents esters α-cétoniques sur l'*o*-aminothiophénol, nous avons constaté que la nature des benzothiazolines formées était étroitement liée à la température de réaction.

Ainsi, d'un mélange équimoléculaire de phénylglyoxylate d'éthyle et d'*o*-aminothiophénol effectué à 15° et abandonné 15 h à température ambiante, nous avons isolé, à côté de 33,5 % d'éthoxycarbonyl-2 phényl-2 benzothiazoline (6) attendu, 25 % d'un autre composé. L'analyse centésimale et le spectre infrarouge [3 340 cm^{-1}, ν(NH); 3 200 cm^{-1}, ν(OH); 1650 cm^{-1}, ν(C=O)], nous ont permis d'attribuer à ce composé la formule (8) : benzoyl-2 hydroxy-2 benzothiazoline. Celui-ci chauffé dans le xylène à reflux se déshydrate en benzoyl-2 benzoythiazole (9) déjà décrit par Zubarovskii [7].

Après une série d'essais effectués à différentes températures, nous avons constaté qu'un abaissement de température favorisait la formation de la benzoyl-2 hydroxy-2 benzothiazoline (8) au détriment du composé (6). Ainsi à 0°, nous avons obtenu 13 % de (6) et 32 % de (8).

Nous avons eu des résultats similaires avec le pyruvate de méthyle; par contre, le pyruvate d'éthyle nous a conduits uniquement à l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-2 benzothiazoline (11).

Nous sommes vraisemblablement en présence de deux réactions concurrentes :

1° Réaction entre le carbonyle et la fonction amine conduisant à une cétimine, puis attaque de SH par la double liaison C=N donnant une benzothiazoline (6, 10 ou 11).

2° Réaction entre les fonctions ester et amine conduisant à un amide α-cétonique, suivie d'une cyclisation donnant une benzothiazoline (8 ou 12).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) Ce travail fait partie du D. E. S. soutenu par J. P. Jacquet le 29 juin 1970.

(2) A. I. Kiprianov et V. A. Portnyagina, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1955, p. 2257.
(3) W. Ried et W. Marx, *Chem. Ber.*, 1957, p. 2683.
(4) M. A. Thorold Rogers et W. A. Sexton, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1619.
(5) R. B. Moffett, *J. Med. Chem.*, 9, 1966, p. 475.
(6) G. Rabillaud, B. Sillion et G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2019.
(7) V. M. Zubarovskii, *Zh. Obshch. Khim. U. S. S. R.*, 21, 1951, p. 2199.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie V,
La Source,
45-Orléans, Loiret.)

/

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans le domaine de la benzo-*[4.5] *thiéno-*[2.3-*b*] *thiépinne et de la benzo-*[4.5] *thiéno-*[2.3-*d*] *thiépinne.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la synthèse des acides (benzo-[*b*] thiényl-2)-5 thio-5 pentanoïque et (benzo-[*b*] thiényl-2)-5 thio-3 pentanoïque et étudie la cyclisation de ces acides ou de leurs chlorures. L'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*b*] thiépinne et l'oxo-1 tétrahydro-1.2.4.5 benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*d*] thiépinne obtenues ont été réduites en les dérivés tétrahydrés correspondants. La synthèse des composés dihydrés par réduction du groupement oxo par $NaBH_4$ et déshydratation subséquente n'a pu être réalisée que dans la série thiéno-[2.3-*b*] thiépinnique.

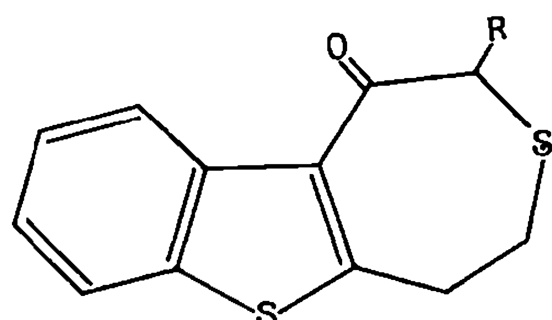
La synthèse de la dihydro-2.3 et de la tétrahydro-2.3.4.5 benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*b*] thiépinne a été réalisée récemment par l'un de nous ([1]) à partir du benzo-[*b*] thiophène-3 thiol. Dans la présente Note, nous décrivons nos recherches effectuées à partir du benzo-[*b*] thiophène-2 thiol (I) et du (benzo-[*b*] thiényl-2)-2 éthane thiol (X).

Le thiol (I), composé très instable, préparé par action du soufre sur le benzo-[*b*] thiényl-2 lithium ([2]) a été sodé dans l'alcool absolu et condensé avec le bromo-4 butanoate d'éthyle. L'ester de l'acide (benzo-[*b*] thiényl-2)-5 thiol-5 pentanoïque (II), ainsi obtenu avec 90 % de rendement, est saponifié en l'acide correspondant (III). En vue de synthèses ultérieures, nous avons condensé le thiol (I) sodé avec les esters bromacétique, α-bromopropionique et le chloro-3 propanol-1. Nous obtenons ainsi, avec des rendements quantitatifs, respectivement l'ester (benzo-[*b*] thiényl-2) acétique et son acide (IV), l'ester correspondant α-méthylé et son acide (V) ainsi que le (benzo-[*b*] thiényl-2)-4 thio-4 butanol (VI).

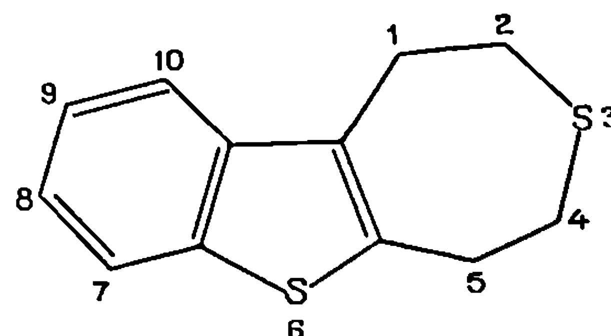
La cyclisation de l'acide (III) a été effectuée avec 64 % de rendement par chauffage à 100° avec 10 fois son poids d'acide polyphosphorique (PPA) et avec 71 % de rendement par cyclisation de Friedel-Crafts sur son chlorure (en CS_2 et en présence de $SnCl_4$). La cétone (XV) obtenue a pu être réduite par la technique de Minlon en tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*b*] thiépinne (XVII). La réduction de (XV) par $NaBH_4$, et déshydratation de l'alcool (XVI), conduit à la dihydro-3.4 benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*b*] thiépinne (XVIII). Nous n'avons pu, jusqu'à présent, introduire dans ce dernier composé une double liaison supplémentaire.

La synthèse dans le domaine de la benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*d*] thiépinne a été effectuée à partir de l'alcool (benzo-[*b*] thiényl)-2 éthylique (VII) ([3]) transformé facilement en chlorure (VIII) par la technique au chlorure de thionyle en présence de N-diméthylaniline. La condensation de ce chlorure avec la thiourée conduit [par l'intermédiaire du sel d'isothiouronium (IX)] au thiol (X). Ce dernier, sodé dans l'alcool absolu, a été condensé respectivement avec le bromocétate d'éthyle et l'α-bromopropionate d'éthyle.

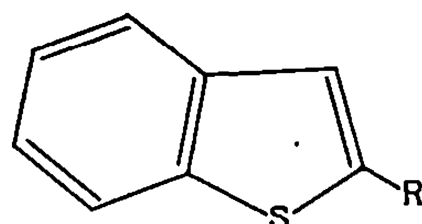
Les esters (XI) et (XIII), obtenus avec 92 % de rendement, ont été saponifiés en les acides correspondants (XII) et (XIV). La cyclisation des chlorures de ces acides (CS_2 et $SnCl_4$) permet d'accéder avec respectivement 38 et 83 % de rendement aux cétones (XIX) et (XX) : oxo-1



(XIX) R = H
(XX) R = CH_3

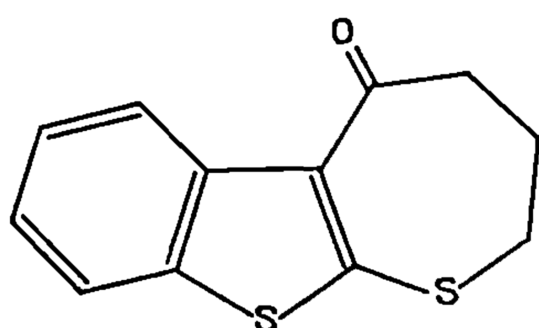


(XXI)

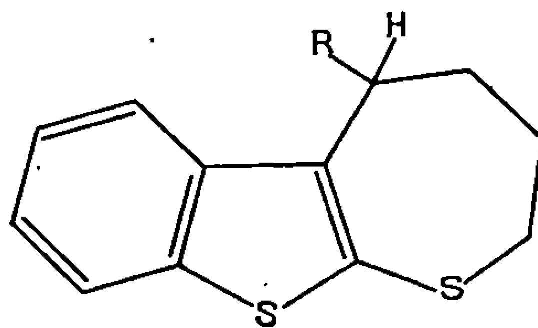


(I) R = SH
(II) R = $S(CH_2)_3—COOC_2H_5$
(III) R = $S(CH_2)_3—COOH$
(IV) R = $S—CH_2—COOH$
(V) R = $S(CH)—COOH$ (CH avec CH_3)
(VI) R = $S(CH_2)_3OH$
(VII) R = $(CH_2)_2OH$
(VIII) R = $(CH_2)_2Cl$
(IX) R = $(CH_2)_2S—C(=NH)NH_2$, HCl

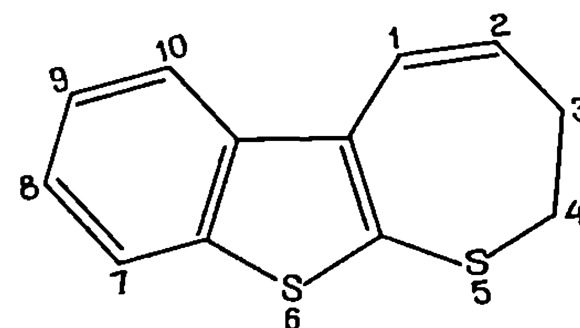
(X) R = $(CH_2)_2SH$
(XI) R = $(CH_2)_2S—CH_2—COOC_2H_5$
(XII) R = $(CH_2)_2S—CH_2—COOH$
(XIII) R = $(CH_2)_2S—CH—COOC_2H_5$ (CH avec CH_3)
(XIV) R = $(CH_2)_2—S—CH—COOH$ (CH avec CH_3)



(XV)



(XVI) R = OH
(XVII) R = H



(XVIII)

tétrahydro-1.2.4.5 benzo-[4.5] thiéno-[2.3-*d*] thiépinne et son dérivé méthylé en -2. La réduction de Minlon de (XIX) a seul pu être effectuée jusqu'à présent pour donner le composé tétrahydro (XXI).

Description des composés nouveaux obtenus : (II) $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 190°, n_D^{20} 1,5933, huile jaune; acide correspondant (III) $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 218°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 83°,5, amide de cet acide $C_{12}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 140°.

(IV) $C_{10}H_8O_2S_2$, $É_1$ 200°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 104°; ester éthylique $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_{18}$ 208-209°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6091, amide $C_{10}H_9OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 138°.

(V) $C_{11}H_{10}O_2S_2$, $É_{1,6}$ 210°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°, ester éthylique $C_{13}H_{14}O_2S_2$, $É_1$ 166°, huile colorée, n_D^{20} 1,6088, amide $C_{11}H_{11}OS_2N$, pailletes incolores (benzène-éther de pétrole), F 140°.

(VI) $C_{11}H_{12}OS_2$, $É_{0,6}$ 175°, huile cristallisant en paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 41°; phényluréthanne $C_{18}H_{17}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 93°; α-naphthyluréthanne $C_{12}H_{19}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°.

(VII) $C_{10}H_{10}OS$, $É_1$ 112°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 79° [F 76-79°,5 ([2])]; phényluréthanne $C_{17}H_{15}O_2NS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 111°; α-naphtyluréthanne $C_{21}H_{17}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 135°.

(VIII) $C_{10}H_9SCl$, $É_5$ 150°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,131, n_D^{20} 1,5821 (F 22°) [n_D^{24} 1,6235 ([3])].

(IX) $C_{11}H_{13}S_2ClN_2$, paillettes incolores (alcool-acétone), F 150°,5.

(X) $C_{10}H_{10}S_2$, $É_{19}$ 186°, $É_{0,8}$ 134°, huile jaune pâle d'odeur faible mais désagréable, n_D^{20} 1,6443, très toxique.

(XI) $C_{14}H_{16}O_2S_2$, $É_{0,9}$ 195°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,190, n_D^{20} 1,5965.

(XII) $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_1$ 221°; paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 79°; amide $C_{12}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 137°.

(XIII) $C_{15}H_{18}O_2S_2$, $É_{2,1}$ 208°, huile jaune, d_4^{20} 1,160, n_D^{20} 1,5834.

(XIV) $C_{13}H_{14}O_2S_2$, $É_{1,1}$ 223°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 79°; amide $C_{13}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 130°,5.

(XV) $C_{12}H_{10}OS_2$, $É_1$ 190°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 107°; oxime $C_{12}H_{11}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 194°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4S_2N_4$, paillettes rouge foncé (benzène), F_{inst} 274°.

(XVI) $C_{12}H_{12}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°; phényluréthanne $C_{19}H_{17}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 158°.

(XVII) $C_{12}H_{12}S_2$, $É_{3,2}$ 170°, paillettes incolores (alcool), F 110°, picrate $C_{18}H_{15}O_7S_2N_3$, paillettes brunes (alcool absolu), F 88°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{17}O_7S_2N_3$, paillettes rouge foncé (alcool absolu), F 130°.

(XVIII) $C_{12}H_{10}S_2$, $É_{0,7}$ 168°, huile incolore instable, d_4^{20} 1,277, $n_D^{20} > 1,650$; picrate $C_{18}H_{13}O_7S_2N_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 100°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_7S_2N_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F 150°.

(XIX) $C_{12}H_{10}OS_2$, $É_6$ 220°, paillettes incolores (alcool), F 147°; oxime $C_{12}H_{11}OS_2N$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 182°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4S_2N_4$, paillettes rouge brique (benzène), F_{inst} 263°.

(XX) $C_{13}H_{12}OS_2$, $É_2$ 220°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 145° ne donnant ni oxime, ni dinitro-2.4 phénylhydrazone et ne se réduisant pas selon la technique de Minlon par suite d'un empêchement stérique.

(XXI) $C_{12}H_{12}S_2$, $É_1$ 170°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6262.

Ce composé est l'isologue sulfuré, déjà décrit [4], du tétrahydro-1.2.4.5 naphto-[1.2-*d*] thiépinne.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

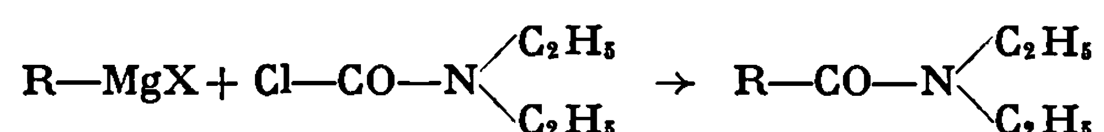
[1] P. Cagniant et J. Trierweiler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 596.
[2] C. E. Heyd, *Thèse, Dissertation Abstr.*, 20, 1960, p. 3490.
[3] D. B. Capps et C. S. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 697.
[4] P. Cagniant, G. Jecko et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1934.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz,
Ile du Saulcy, 57-*Metz,*
Moselle.)

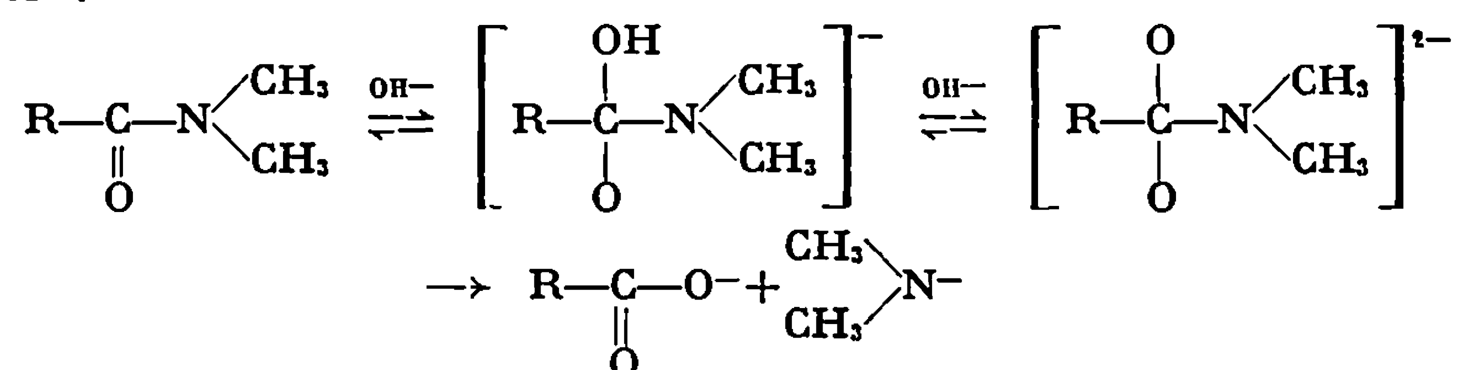
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du chlorure de diméthyl carbamyle. Réaction sur des magnésiens phényléthers.* Note (*) de Mme ANDRÉE GAIFFE et M. JACQUES ARBELET, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette note les auteurs étudient la condensation du chlorure de diméthylcarbamyle sur les organomagnésiens d'éthers aromatiques. Il ne se forme pas l'amide attendu mais l'acide résultant de l'hydrolyse de celui-ci.

Le chlorure de diméthylcarbamyle, composé peu étudié jusqu'à ce jour, présente de grandes analogies avec les isocyanates. Par suite du caractère fortement insaturé du groupement fonctionnel ce composé est doué d'une grande réactivité. Quelques réactions magnésiennes effectuées avec les chlorures de diéthyl et diphénylcarbamyle conduisent à la formation d'amides N—N, substitués [1] :



Nous avons pensé utiliser cette méthode afin d'obtenir des amides éthers aromatiques. En fait nous n'avons jamais pu isoler ces composés, mais les acides correspondants par suite d'une hydrolyse basique impossible à éviter :



Parmi les bromoéthers utilisés, un certain nombre sont à notre connaissance non signalés à ce jour dans la littérature.

PRÉPARATION DES BROMOÉTHERS. — Dans un tricol équipé, on dissout 11,5 g (0,5 mole) de sodium dans 250 ml d'éthanol absolu. Après attaque complète du sodium, on ajoute 86,5 g de *p*-bromophénol (0,5 mole) dissous dans 50 ml d'alcool absolu. Le *p*-bromophénate de sodium ainsi obtenu est traité par 0,5 mole d'un bromure arylique, alkylique, alkylarylique, cyclanique, dissous dans 50 ml d'alcool absolu. Après addition complète du bromure, l'ensemble est chauffé trois heures à reflux. On chasse l'alcool; le résidu est repris par de l'éther, lavé à l'eau, puis avec une solution de soude à 10 %. On sèche sur sulfate de magnésium anhydre, chasse l'éther et distille sous pression réduite.

p-bromophényloxy-	Rdt %.	É (°C/mmHg).	F (°C).	n_D.
pentane	52	$90_{0,08}$	–	$1,5327^{20}$
hexane	49	$96_{0,07}$	–	$1,5316^{20}$
décane	44	$159_{0,09}$	–	–
hexadécane	49	$182_{0,08}$	–	–

p-bromophényloxy-	Rdt %.	É (°C/mmHg).	F (°C).	n_D.
isopropane	32	115_{21}	–	$1,4976^{20}$
isobutane	35	$76\text{-}79_{0,00}$	–	$1,5126^{20}$
isopentane	37	$106_{0,2}$	–	$1,5146^{20}$
allyle	28	$104\text{-}105_{0,3}$	–	$1,4726^{20}$
phénylméthane	46	$104_{0,06}$	–	–
—1 phényl-2 éthane	42	$112\text{-}115_{0,05}$	–	–
—1 phényl-3 propane	41	$156_{0,01}$	–	–
—1 méthyl-2 phényl-2 éthane	34	$125_{0,08}$	–	–
cyclopentane	51	$91_{0,00}$	–	$1,4456^{22}$
cyclohexane	47	$112_{00,8}$	–	$1,4527^{22}$
cycloheptane	44	$117_{00,8}$	–	$1,4587^{22}$
cyclooctane	28	$132_{0,08}$	–	$1,4582^{23}$
—2 pyridine	34	$100\text{-}104_{0,05}$	–	$1,6056^{24}$
—3 cyclohexène	46	–	94	–
—1 phénoxy-2 éthane	42	–	101	–
o-xylyl méthane	39	–	104	–

Les produits solides ont été recristallisés dans l'éthanol aqueux.

Pour tous ces composés nous avons fait des spectres d'absorption dans l'infrarouge. Dans tous les cas, nous avons noté une bande correspondant à la vibration de valence C—Br vers 500-600 cm^{-1} et une bande à

Action du chlorure de diméthylcarbamyle sur les organomagnésiens d'éthers aromatiques. — Les organomagnésiens ont été préparés en utilisant la technique habituelle à partir de 2,17 g (0,1 mole) de magnésium et de 0,1 mole de dérivé halogéné. On opère sous atmosphère d'azote sec. Lorsque l'attaque du magnésium est terminée, on refroidit à —30° à l'aide d'un bain d'acétone et carboglace. Le réfrigérant ascendant est remplacé par un réfrigérant à carboglace. On ajoute goutte à goutte le chlorure de diméthylcarbamyle (0,5 mole) dilué par de l'éther anhydre, toujours sous atmosphère d'azote. Après addition, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante. Le mélange est versé dans 500 ml d'eau glacée légèrement basique. La phase éthérée est décantée, et traitée par une solution diluée de soude. Les fractions aqueuses sont acidifiées et extraites par de l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium et après évaporation de l'éther, l'acide est, soit distillé, soit recristallisé.

Acide...-benzoïque.	Rdt %.	É (°C).	F_{tr} (°C).	F_{litt} (°C).
p-pentyloxy	23	–	126	124
p-hexyloxy	26	–	118	–
p-décyloxy	32	–	96	–
p-hexadécyloxy	24	–	84	–
p-isopropyloxy	9	–	138	–
p-isobutyloxy	10	–	134	–
p-isopentyloxy	14	–	128	–
p-allyloxy	18	$68_{0,09}$	–	–
p-cyclopentyloxy	32	$91_{0,09}$	–	–
p-cyclohexyloxy	36		145	146
p-(cyclohexèn-3 yl-1) oxy	29	$115_{0,07}$	–	–
p-cycloheptyloxy	36	$116_{0,07}$	–	–
p-cyclooctyloxy	27	$121_{0,05}$	–	–
p-benzyloxy	42	$125_{0,07}$	–	–
p-phénéthyloxy	45	$139_{0,09}$	–	–
p-(phényl-3 propyloxy-1)	39	$158_{0,10}$	–	–
p-(phényl-2 propyloxy-1)	34	$157_{0,08}$	–	–
p-(phénoxy-2 éthyloxy-1)	27	$156_{0,00}$	–	–

1130-1080 cm^{-1} correspondant au groupement alkyloxy ou bien une bande correspondant au groupement aryloxy (1250-1230 cm^{-1}). Dans le cas du *p*-bromophénylоxyallyle la bande éther est très intense. Nous avons constaté les bandes de combinaison (harmoniques) correspondant aux substitutions du noyau phényle

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de tous ces acides ont été effectués. Le groupe carboxyle donne un spectre complexe correspondant aux vibrations de liaison OH et C—O et à des vibrations de déformation. On observe des fréquences à 1670 cm^{-1} (forte) et 1715 cm^{-1} (faible). Ces résultats ont été confirmés par analyse par RMN. L'absorption des acides carboxyliques se trouve dans la bande de —2,0 à —0,5; elle n'est que légèrement influencée par la dilution dans les solvants inertes en raison de la structure de ce groupement (liaison hydrogène).

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) WEGLER et BINDEN, *Arc. Pharm.*, 51, 1937, p. 275.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

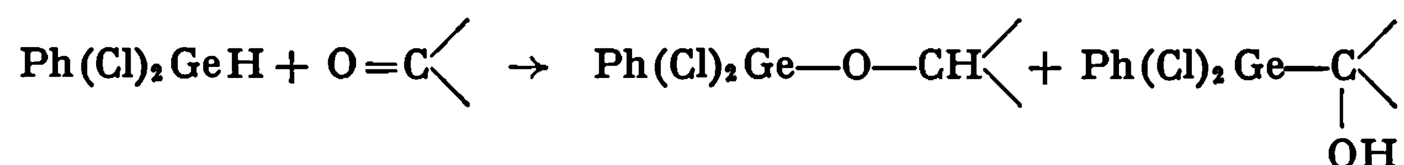
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcools chlorogermaniés.* Note (*)
de MM. Pierre Rivière et Jacques Satgé, présentée par M. Henri Normant.

Le phényldichlorogermane se condense en milieu polaire (CH_3NO_2) sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones, avec formation d'alcools α-chlorogermaniés. Ces alcools se décomposent avec élimination de HCl, formation du dérivé carbonylé de départ et de phénylchlorogermylène. Les alcools β ou γ chlorogermaniés sont plus stables mais conduisent cependant, par déchlorhydratation sous effet thermique, à divers oxagermacycloalcanes.

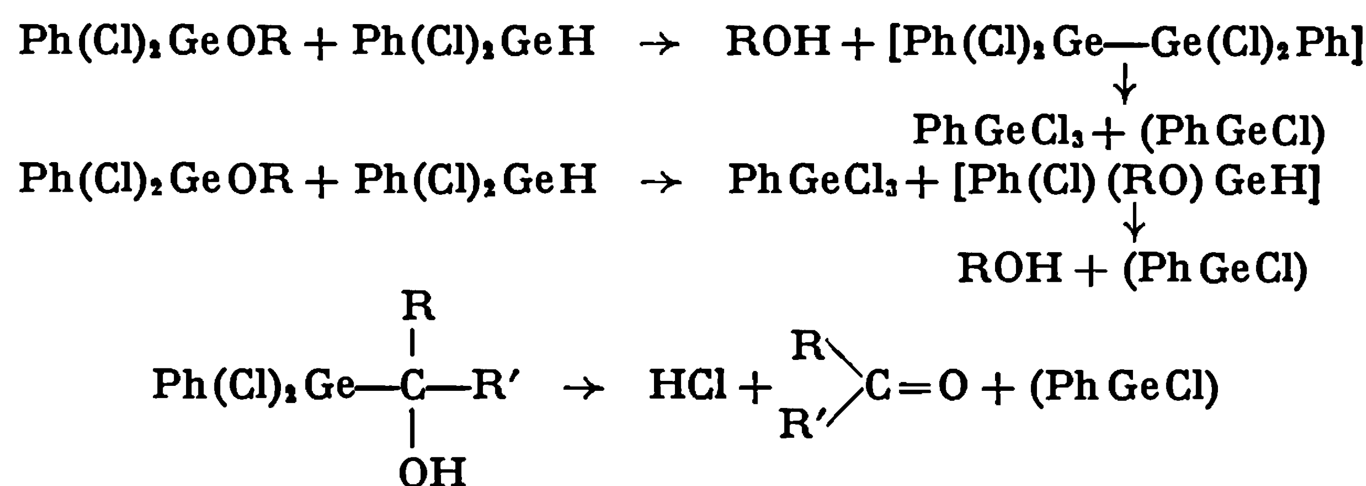
Nous avons déjà signalé l'addition sous initiation radicalaire des phényl- et des phénylchloro-germanes : Ph_3GeH, $Ph_2(Cl)GeH$ sur le groupement carbonyle des cétones et aldéhydes avec formation d'alcoxygermanes [1].



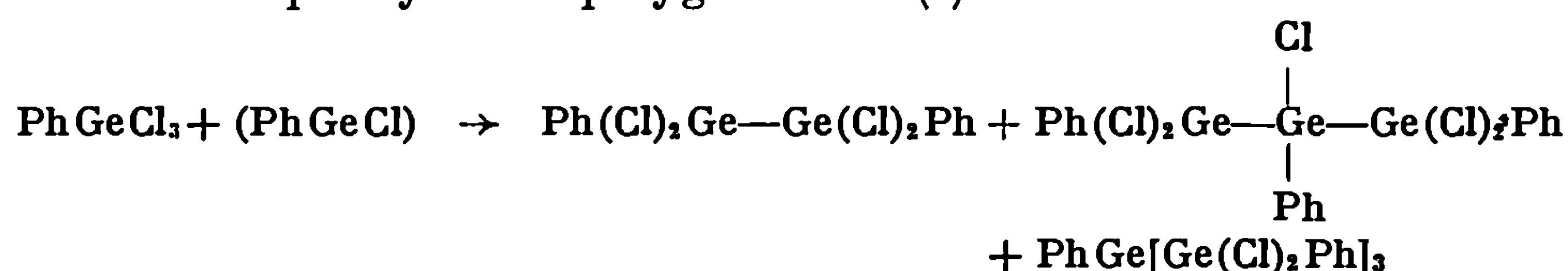
Dans le cas du phényldichlorogermane, la réaction d'addition sur le carbonyle n'est pas univoque. On observe sous initiation radicalaire, la formation de l'alcoxygermane. Mais simultanément, une addition dipolaire 1-2 sur le carbonyle conduit à la formation d'alcool α-germanié. La polarité assez nette de la liaison $\overset{\delta-}{Ge}—\overset{\delta+}{H}$ induite dans ce germane par l'effet attracteur cumulé des deux chlores et du phényle, peut expliquer ce deuxième type d'addition.



Ces deux additions s'accompagnent de réactions secondaires importantes comme l'hydrogermolyse de l'alcoxygermane, les réactions d'échange chlore-alcoxy et la décomposition de l'alcool α-chlorogermanié instable :



Toutes ces réactions secondaires aboutissent à la formation de phénylchlorogermylène [(2), (3), (4)] qui s'insère sur les liaisons Ge—Cl pour conduire à des phénylchloropolygermanes (2) :



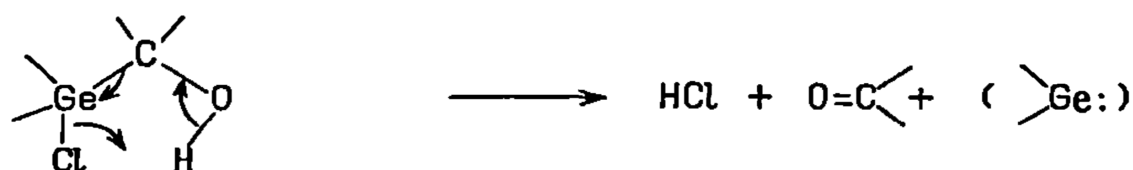
Dans le cas des cétones, la formation exclusive de l'alcool α-germanié est seulement observée en milieu polaire (CH_3NO_2) et en présence d'un inhibiteur de réactions radicalaires (galvinoxyl).

Ces mêmes alcools $Ph(Cl)_2GeCH(OH)R$, se forment facilement sous simple effet thermique et sans solvant à partir des aldéhydes.

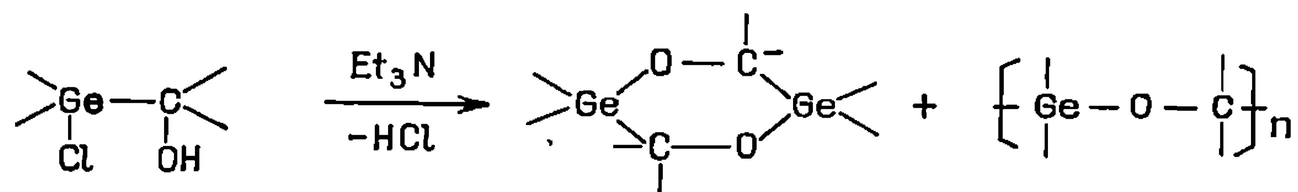
L'addition dipolaire 1-2 vraisemblablement concertée qui implique l'attaque nucléophile du substrat germanié sur le carbone du carbonyle est, dans le cas des aldéhydes, nettement favorisée pour des raisons électroniques et stériques.

Cette réaction est à rapprocher de l'action du trichlorogermane sur le formol (5).

Les alcools possédant un substrat chlorogermanié en α sont toujours thermiquement peu stables et ils évoluent parfois à température ambiante. La décomposition procède par élimination intramoléculaire d'acide chlorhydrique. Nous observons simultanément la formation de dérivés carbonylés et de germylènes.



L'élimination intermoléculaire a été observée lorsqu'on traite ces alcools germaniés par la triéthylamine. Les dioxogermacycloalcanes ont été caractérisés en RMN à côté de polymères.



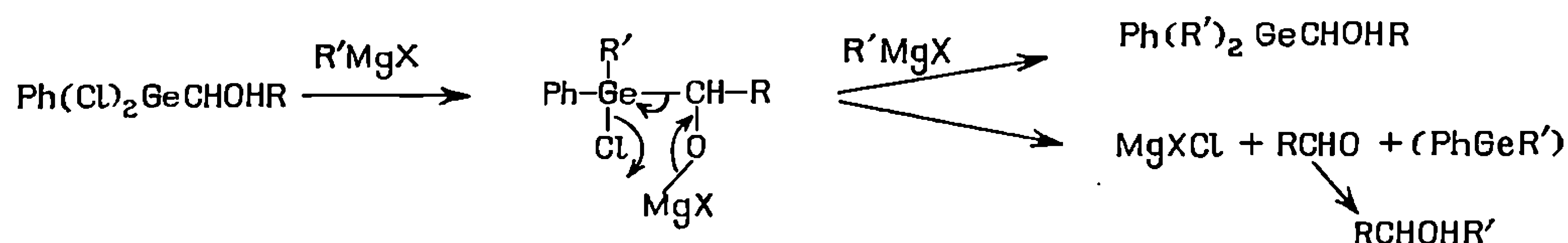
Les germylènes formés sont toujours caractérisés par condensation sur le diméthylbutadiène (3).

La réduction de ces alcools par $LiAlH_4$ ou leur estérification par CH_3COCl en présence de pyridine conduit respectivement à des phénylhydrogermylalcools $Ph(H)_2GeCHOHR$ et des esters halogénés : $CH_3COO—CH(R)—Ge(Cl_2)Ph$ stables.

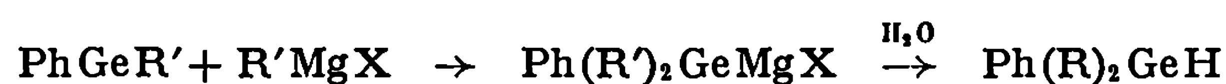
Par contre, l'action des organomagnésiens ou lithiens provoque la décomposition de ces alcools :



La décomposition semble être due à la formation d'un alcoolate magnésien chlorogermanié intermédiaire issu d'une interaction rapide du magnésien et du groupement hydroxyle et d'une alcoylation (ou arylation) plus lente des liaisons Ge—Cl.



La faible quantité d'hydrogermane $Ph(R')_2$ GeH formée peut s'expliquer par l'action du magnésien sur le germylène ([3]) :

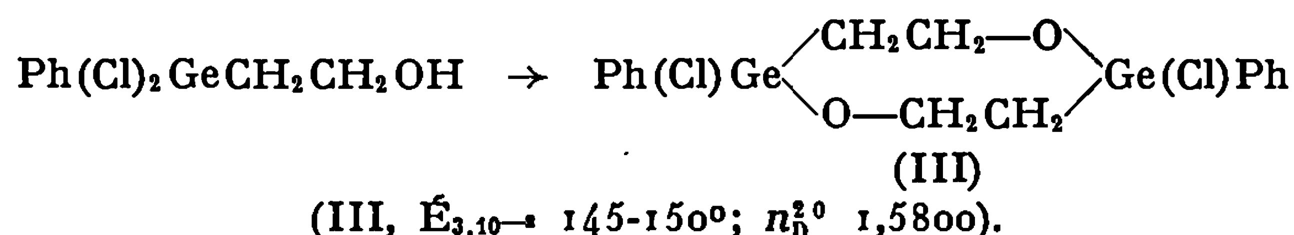


Cette hypothèse trouve sa justification dans le fait que la décomposition est d'autant plus importante que le radical du magnésien est encombrant.

R.	% d'alcoylation.	% de décomposition.
CH_3	48	52
n-C_4H_9	30	70
C_6H_5	≃ 0	≃100

Les alcools β et γ-chlorogermaniés sont plus stables.

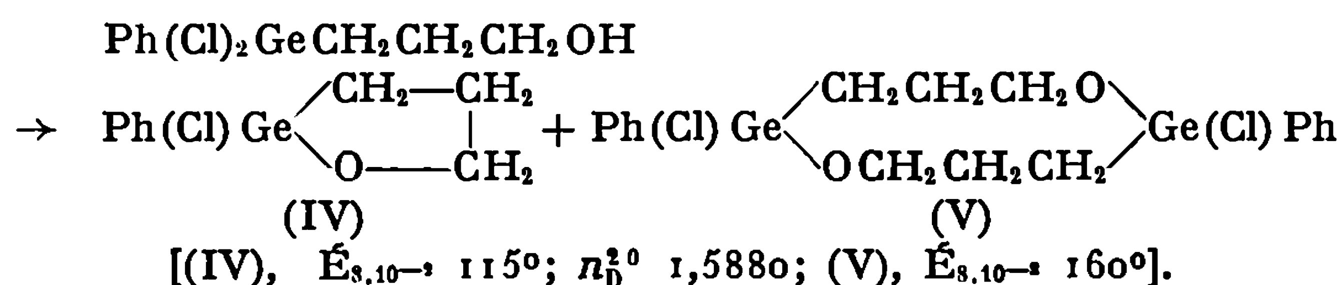
Le phényldichlorogermyl-2 éthanol conduit, par élimination thermique aux environs de 100°, au diphényl-2.6, dichloro-2.6 digerma-2.6 dioxa-1.5 cyclooctane :



(III, $É_{3.10^{-3}}$ 145-150°; n_D^{20} 1,5800).

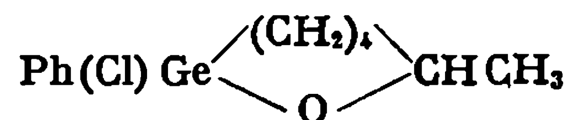
Un résultat du même type a été observé en série alcoylée ([6]).

Le phényldichlorogermyl-3 propanol obtenu par addition du phényldichlorogermane sur l'alcool allylique est également très stable à température ambiante. Sa décomposition thermique vers 120°C conduit à deux oxagermacycloalcanes et à des polymères.



[(IV), $É_{8.10^{-3}}$ 115°; n_D^{20} 1,5880; (V), $É_{8.10^{-3}}$ 160°].

L'instabilité de cet alcool est toujours due à la présence simultanée des groupements Ge—Cl et OH dans la molécule car sa réduction aboutit au phényldihydrogermyl-3 propanol stable : $Ph(H)_2GeCH_2CH_2CH_2OH$ ($É_{4.10^{-4}}$ 88°; n_D^{20} 1,5492). Un éloignement encore plus important de la fonction alcool et du groupement Ge-Cl augmente la stabilité. Ainsi pour $Ph(Cl)_2Ge(CH_2)_4CHOHCH_3$, l'élimination n'est observée qu'à des températures supérieures à 200°C qui provoquent également la décomposition partielle du produit. La cyclisation intramoléculaire avec départ d'acide chlorhydrique nécessite l'emploi d'une base (Et_3N).



déjà isolé par une autre méthode ([7]), est obtenu avec un rendement de 73 %.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

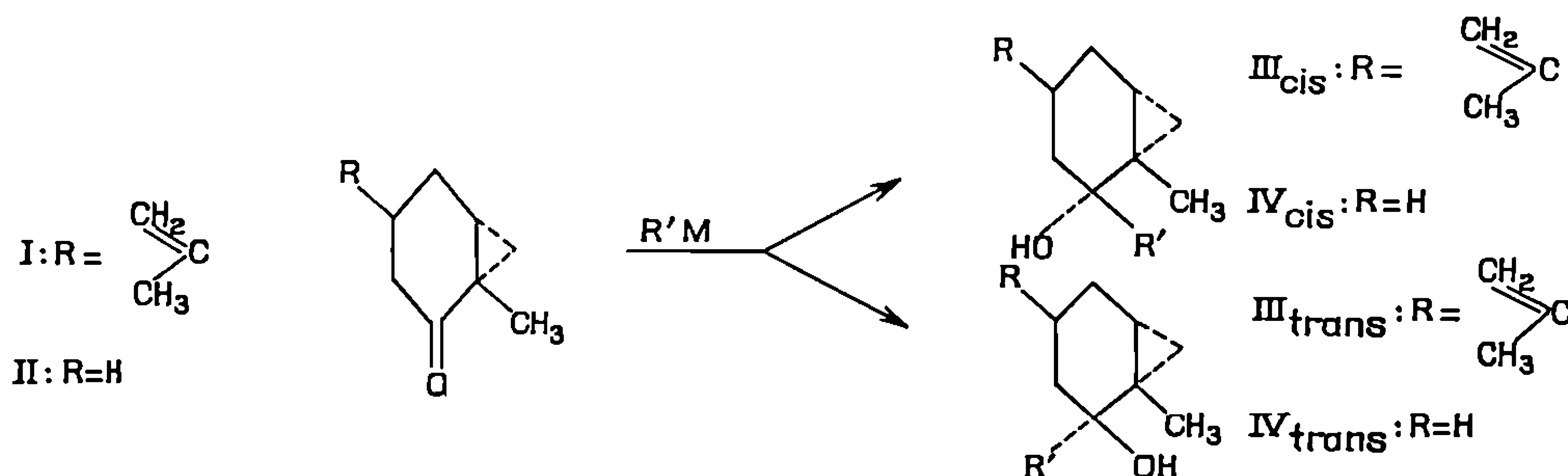
([1]) P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4039.
([2]) P. Rivière et J. Satgé, *Synth. inorg. and metalorg. chem.*, 1971 (sous presse).
([3]) M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 237.
([4]) M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. chem.*, 22, 1970, p. 599.
([5]) V. F. Mironov, E. M. Berliner et T. K. Gar, *Zh. obsheh. Khim.*, 38, 1968, p. 1900 et 39, 1969, p. 2701.
([6]) M. Massol, J. Satgé et D. Mesnard, Résultats non publiés.
([7]) J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 71.

(U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'addition de l'hydrure et d'organométalliques aux cétones cyclaniques α-cyclopropaniques [bicyclo-(4.1.0) heptanones-2].* Note (*) de MM. **François Rocquet, Alain Sevin** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Les bicyclo-(4.1.0) heptanols-2 diastéréoisomères sont obtenus par action de l'hydrure et d'organomagnésiens sur la méthyl-1 bicyclo-(4.1.0) heptanone-2 et la méthyl-1 isopropylidène-4 bicyclo-(4.1.0) heptanone-2. Cette dernière conduit à une entrée axiale prédominante qui met en relief le contrôle stéréoélectronique résultant de la conjugaison du groupement carbonyle et du cyclopropane.

Il a été précédemment constaté que l'addition d'organométalliques aux cétones α-cyclopropaniques a lieu avec une forte stéréosélectivité en série acyclique ([1]). Nous avons étendu ce type d'étude à des bicyclo-(4.1.0) heptanones-2 diversement substituées, en particulier à la cétone I dont la conformation est stabilisée par un groupement isopropylidène et à son homologue II de conformation mobile.

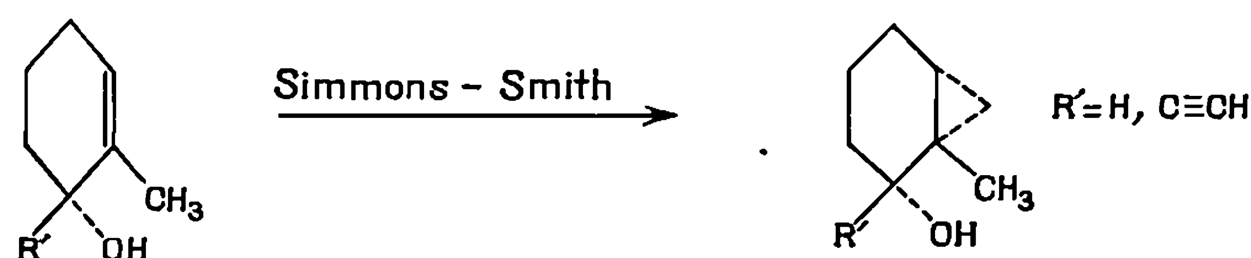


La configuration absolue de la cétone I obtenue par l'addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium suivant Corey ([2]) sur la (+) carvone a été déterminée lors d'un travail parallèle ([3]).

Les organomagnésiens saturés ne s'additionnent pas aux cétones I et II dans les conditions usuelles et conduisent essentiellement à une énolisation. Les organométalliques acétyléniques et propargyliques ainsi que les hydrures conduisent aux produits d'addition attendus. Les principaux résultats sont groupés dans le tableau suivant.

Les configurations relatives des alcools secondaires et tertiaires dérivant de la cétone II ont été établies par voie chimique. La réaction de Simmons-Smith effectuée sur les cyclohexénols secondaires est stéréospécifique. La participation du groupement hydroxyle conduisant à des composés où le cyclopropane est *cis* par rapport à l'hydroxyle a été bien établie [([4]), ([5])]. Cette réaction peut être étendue à des alcools tertiaires

acétyléniques permettant l'obtention des composés *cis* de référence (position relative des groupements hydroxyle et cyclopropane).



En RMN, dans le DMSO D 6, le signal de l'hydroxyle des alcools III *trans* se trouve, en raison de sa position équatoriale ([6]), à champ plus faible que celui de l'épimère III *cis* où l'hydroxyle est axial. Les mêmes remarques

TABLEAU.

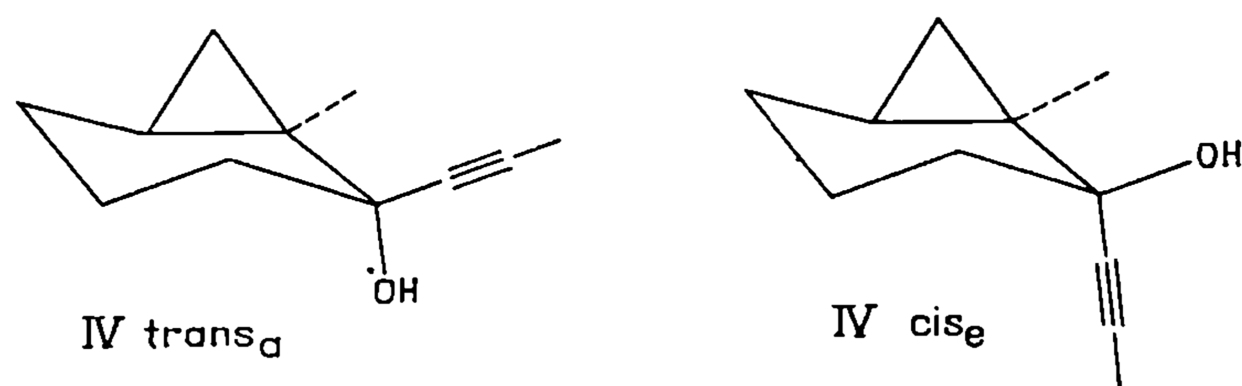
Cétone de départ.	R' (*).		H (****).	([a]).	([b]).	([c]).
I.	T°C		—60	20	20	20
	Solvant		Éther	THF	THF	THF
	Rdt %		70	95	60	40
	É (°C/mmHg)		80/1	–	95/2	75/0,5
	%	*cis*	20	20	25	50
		trans	80	80	75	50
	δ (OH) (10^{-6})	*cis*	4,18	5,28	4,90	5,14
		trans	4,58	5,46	5,08	5,30
			Δ = 4,5 Hz			
	δ (CH_3) (10^{-6})	*cis*	1,07	1,30	1,13	1,03
		trans	1,03	1,18	1,10	1,01
II.	T°C		—60	20	20	20
	Solvant		Éther	THF	THF	THF
	Rdt %		60	60	70	40
	É (°C/mmHg)		85/20	145/15	90/3	70/1
	%	*cis*	75	40	50	38
		trans	25	60	50	62
	δ (OH) (**) (10^{-6})	*cis*	4,23	5,15	4,80	5,07
		trans	4,33	5,01	4,60	5,04
			Δ = 6 Hz			
	δ (CH_3) (**) (10^{-6})	*cis*	1,09	1,21	1,08	1,09
		trans	1,03	1,30	1,15	1,17
	Temps de rétention (***)	*cis*	9 mn 30 s	–	–	4 mn 10 s
			160°C	–	–	180°C
		trans	10 mn 20 s	–	–	5 mn

(*) Condensation effectuée sur 1/100 de mole.
(**) Solution 0,2 M dans le DMSO D 6.
(***) Colonne de diéthylène-glycol-succinate 20 %; longueur : 4 m; « Aerograph » 200.
(****) $LiAlH_4$ ou BH_4Na.

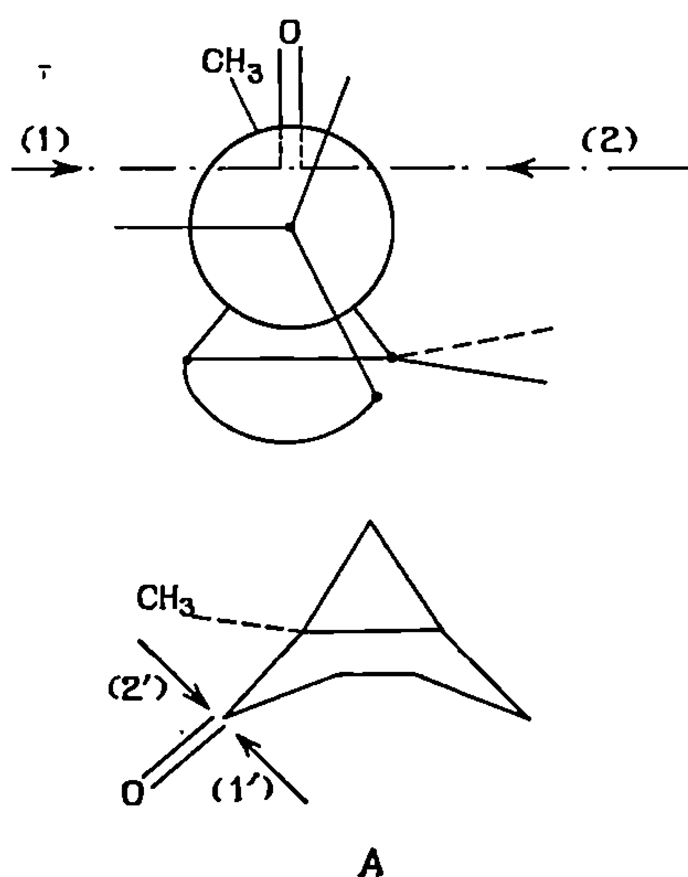
([a]) $C_6H_5—C≡C$; ([b]) $CH_3—C≡C$; ([c]) HC≡C.

peuvent être faites pour les alcools secondaires IV *cis* et IV *trans*. Par contre, la constatation inverse peut être faite pour les alcools ter-

tiaires IV *cis* et IV *trans* : l'hydroxyle des alcools *cis* résonne à champ plus faible que celui de l'épimère *trans*.



Cette inversion pourrait se justifier par des conformations préférentielles IV *cis$_e$* et IV *trans$_a$* par suite des interactions stériques plus importantes dans les conformères correspondant à la demi-chaise inverse. Ce raisonnement permet également de rendre compte des temps de rétention observés pour ces composés en chromatographie en phase vapeur sur colonne polaire ([7]).



A

L'entrée des hydrures et des organométalliques sur la cétone I conduit à une forte prédominance de composé *trans* résultant de l'entrée selon (2). L'entrée suivant (1) est défavorisée par une interaction de torsion ([8]) avec l'hydrogène axial. L'entrée suivant (2) bien que gênée stériquement par le cyclopropane peut être favorisée par un contrôle stéréoélectronique de la réaction ([9]). En effet, cette entrée qui conduit à un alcool équatorial maintient le maximum d'interactions liantes entre le carbonyle, le cyclopropane et le groupe entrant, dans l'état de transition. Il est à noter que ce type de contrôle varie beaucoup avec la nature du réactif entrant.

La situation est plus complexe pour la cétone II, vraisemblablement à cause de sa mobilité conformationnelle; en particulier la conformation de

type bateau ([10]) A conduisant à une entrée préférentielle de l'hydrure suivant (1') pourrait rendre compte de la formation de l'alcool secondaire *cis* prédominant.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

([1]) F. Rocquet, A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 848.
([2]) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1533.
([3]) F. Rocquet, A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
([4]) W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 468.
([5]) J. H. H. Chan et B. Rickborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6406.
([6]) O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.
([7]) S. Winstein et N. Holnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5262.
([8]) M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2199.
([9]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1445.
([10]) W. G. Dauben, G. W. Shaffer et E. John Deviny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6273.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S.,*
n° 11
associée au Laboratoire de Recherche
de Chimie organique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction polarographique des chloro-3 phényl-2 propène nitriles* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Georges Le Guillanton** et **Alain Daver**, présentée par M. Henri Normant.

Les chloro-3 phényl-2 propène nitriles *cis* et *trans* sont réduits selon deux vagues biélectroniques en phényl-2 propane nitrile par l'intermédiaire de l'α-cyanostyrène. L'isomère *cis* est plus facilement réductible que l'isomère *trans*. Le rôle du solvant organique et celui de l'électrolyte support ont été mis en évidence.

La préparation et la séparation des isomères *cis* et *trans* du chloro-3 phényl-2 propène nitrile ont été mises au point par M. Cariou [1]. L'étude de leur réduction polarographique s'inscrit dans le cadre d'un travail que nous avons indiqué dans une précédente publication [2].



Avant d'entreprendre la réduction polarographique, nous avons vérifié la stabilité des deux isomères en milieu basique. L'hydrolyse du chlore est suivie, soit par polarographie — l'énolate n'étant pas réductible, la hauteur de la vague renseigne immédiatement sur la teneur en dérivé chloré — soit par spectroscopie ultraviolette. Dans ce cas, on observe un déplacement des bandes d'absorption de 213 nm (12 000) et 261,5 nm (10 000) pour l'isomère *cis*, 222,5 nm (10 860) et 269 nm (10 860) pour l'isomère *trans* à 250 nm (7 400) et 287 nm (12 500) pour l'énolate.

Les résultats montrent que l'hydrolyse est très rapide dans la soude 0,1 N pour une concentration de $0{,}5.10^{-3}$ M en dérivé chloré, le temps de demi-réaction est d'environ 10 mn. En milieu tamponné à pH 12 la réaction est très lente, le temps de demi-réaction est de l'ordre de 15 h. Donc dans le seul cas d'enregistrements de polarogrammes dans la soude et pour que les résultats soient significatifs, il a fallu prendre la précaution de dégazer séparément l'électrolyte support et la solution de dérivé chloré afin de tracer la courbe immédiatement après mélange.

Les solutions des isomères chlorés ($C = 0{,}5.10^{-3}$ M) dans des mélanges tampons-solvant organique (9/1) présentent deux vagues A et B, la dernière n'apparaissant qu'en milieu neutre ou basique, à partir de pH 6 en présence

d'éthanol, et pH 8 en présence de dioxanne ou de DMF. Pour un solvant donné les potentiels de demi-vague sont indépendants du pH du milieu. Les deux vagues ont la même hauteur; la coulométrie indique 2 F pour chacune d'elles. Que l'on parte du dérivé *cis* ou du dérivé *trans* le potentiel de la vague B est le même et la valeur moyenne pour E 1/4 — E 3/4 est de 85 mV, valeur caractéristique d'un mécanisme lent et irréversible [3].

L'allure de la vague A nécessite quelques commentaires. Dans le cas de l'isomère *trans* elle est régulière avec le DMF ou le dioxanne, les valeurs pour E 1/4 — E 3/4 sont fortes : 115 et 125 mV. Dans l'éthanol cette valeur n'est que de 70 mV et la vague est affectée d'un léger maximum aux 2/3 de sa hauteur. Dans le cas de l'isomère *cis* cette vague se trouve déplacée vers des potentiels moins négatifs mais elle est très nettement déformée aux 2/3 de sa hauteur. La valeur de E 1/4 — E 3/4 est anormalement forte : 220 mV avec le dioxanne, 230 mV avec l'éthanol et 280 mV avec le DMF. En présence d'éthanol, dans la partie déformée de la courbe on peut apprécier un second point d'inflexion dont le potentiel correspond à celui de la vague A de l'isomère *trans*. Cette constatation nous conduit à affirmer que la stéréochimie n'intervient que dans le tout premier stade de la réduction.

Les différences enregistrées pour $E\,1/2_A$ dans les divers solvants sont imputables uniquement à des phénomènes de solvatation. Nous avons en effet vérifié que ces solutions présentaient des résistances électriques très voisines; on ne peut donc pas faire intervenir un terme correctif Ri_d.

Une concentration plus grande en solvant n'affecte que le potentiel de la vague A qu'elle déplace de 120 mV vers les potentiels plus négatifs quand on passe de 10 à 28 % d'éthanol pour le dérivé *trans* et de 110 mV pour le dérivé *cis*.

Si on augmente la concentration en dérivé chloré ($0{,}5.10^{-2}$ M) et la concentration en solvant, afin d'assurer la solubilité, les vagues A et B de l'isomère *trans* et la vague B de l'isomère *cis* subissent une simple translation de 200 mV vers les potentiels plus négatifs; le déplacement de la vague A de l'isomère *cis* est beaucoup plus important : 330 mV dans le DMF, 350 mV dans l'éthanol.

Lorsque l'électrolyte support est une solution de *p*-toluène sulfonate de tétraéthylammonium 0,1 M (PTSA), les caractéristiques des vagues A (E 1/2 et E 1/4—E 3/4) sont peu modifiées par rapport à celles obtenues en milieu tamponné; par contre, la vague B se trouve déplacée de 150 mV vers les potentiels moins négatifs.

Nous avons rassemblé les valeurs de E 1/2 dans un tableau.

Pour étudier le mécanisme de réduction nous avons suivi par spectroscopie ultraviolette l'évolution de la solution au cours des coulométries. Que l'on parte de l'isomère *cis* ou de l'isomère *trans*, après consommation de 2 F on observe la même absorption à 255 nm. Cette absorption corres-

	Milieu tampon Britton-Robinson.				Milieu PTSA 0,1 M.			
	Isomère *trans*		Isomère *cis*		Isomère *trans*		Isomère *cis*	
Solvant.	A.	B.	A.	B.	A.	B.	A.	B.
			C = 0,5.10⁻³M.					
10 % ETOH.....	—1,22	—1,82	—0,95 (—1,22)	—1,82	—1,215	—1,66	—0,94	—1,66
10 % dioxanne...	—1,28	—1,84	—1,06	—1,84	—1,25	—1,69	—1,05	—1,70
10 % DMF......	—1,25	—1,82	—0,95	—1,81	—1,22	—1,68	—0,97	—1,68
28 % EtOH......	—1,34	—1,82	—1,07	—1,82	—1,25	—1,64	—1,02	—1,64
			C = 0,5.10⁻² M.					
28 % EtOH......	—1,55	—2,06	—1,31	—2,02	—1,39	—1,96	—1,17	—1,90
28 % DMF......	—1,45	—2,01	—1,28	—2,04	—1,40	—2,02	—1,25	—2,01

pond à celle de l'α-cyanostyrène. Afin de vérifier que la vague B correspond effectivement à la réduction de l'α-cyanostyrène nous avons étudié polarographiquement ce produit dans les mêmes conditions que les deux dérivés chlorés. Cette étude est très délicate à cause de la dimérisation rapide de ce nitrile α-éthylénique ([4]). La vague biélectronique obtenue s'identifie parfaitement à la vague B des dérivés chlorés : mêmes valeurs pour E 1/2 et E 1/4 — E 3/4 en milieu tamponné ou en milieu PTSA 0,1 M.

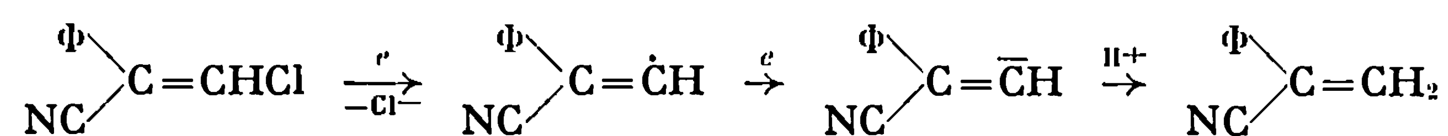
Les électrolyses préparatives réalisées sur l'un ou l'autre des deux isomères permettent d'obtenir le phényl-2 propane nitrile à l'état pur avec un excellent rendement. n_D^{20} 1,5108.

Spectre infrarouge : $\nu_{CN} = 2\,260$ cm^{-1}, $\nu_{CH} = 1345$ cm^{-1}, $\nu_{CH_3} = 1450$ cm^{-1} et $\nu_{CH_3} = 1380$ cm^{-1}.

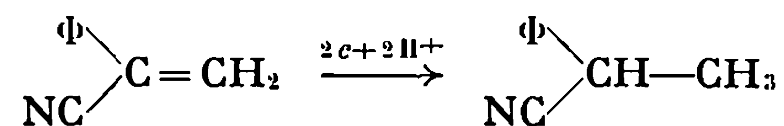
Spectre RMN : $\delta_{H(CH)} = 3{,}73.10^{-6}$, $\delta_{H(CH_3)} = 1{,}46.10^{-6}$, $\delta_{H(phényl)} = 7{,}27.10^{-6}$, $J_{H(CH)-H(CH_3)} = 6{,}5$ Hz.

La déformation de la vague A observée à partir de l'isomère *cis*, qui en présence d'éthanol correspond à un dédoublement difficile à apprécier, semble indiquer que l'attaque des deux électrons n'est pas simultanée. Le mécanisme serait du type radicalaire, mécanisme généralement admis pour la réduction des dérivés halogénés [([5]), ([6])]. Le potentiel correspondant à la réduction du radical en carbanion est le même, que l'on parte de l'isomère *cis* ou de l'isomère *trans*. Les réactions électrochimiques sont les suivantes :

Vague A :



Vague B :



Notons cependant que nous n'avons pas isolé le dimère du radical intermédiaire au cours des électrolyses préparatives.

Si l'on considère que l'approche de la molécule de dérivé halogéné se fait de telle façon que la liaison carbone-halogène soit perpendiculaire au plan de l'électrode [(6), (7), (8)], l'halogène étant le plus éloigné de la goutte de mercure, l'encombrement stérique du noyau aromatique rend la distance halogène-électrode plus grande dans l'isomère *trans* que dans l'isomère *cis*. Ceci expliquerait la plus grande facilité de réduction de l'isomère *cis*.

La réduction du complexe intermédiaire formé au niveau de l'électrode est sensible à la nature et à la quantité de solvant assurant la solubilité du dérivé halogéné. La réduction devient plus difficile quand la teneur en solvant augmente ou que l'on passe de l'éthanol, au DMF ou au dioxanne. Si la réduction de l'α-cyano styrène est insensible à la nature du solvant, on constate qu'elle est grandement facilitée par la présence de *p*-toluènesulfonate de tétraéthylammonium.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) M. Cariou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 217.

(2) A. Daver et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (1), à paraître.

(3) G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. De Boer et W. Y. Aalbersberg, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 73, 1959, p. 355.

(4) J. Colonge, J. Dreux et J. P. Regeaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1244; H. A. Newey et J. G. Erickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1950, p. 5645.

(5) A. Kirrmann et M. Kleine-Peter, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 894.

(6) P. J. Elving et B. Pullman, *Advances in Chemical Physics*, Interscience, New-York, 3, 1961, p. 1.

(7) F. L. Lambert et K. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5324.

(8) G. Klopman, *Helv. chim. Acta*, 44, 1961, p. 1908.

(*Équipe de Recherche C. N. R. S.* n° 14,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté Libre des Sciences,
B. P. n° 858
et *Laboratoire de Recherche*
de l'École Supérieure
d'Agriculture d'Angers, SEARA,
24, *rue Fonteneau,*
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyses rotationnelles de plusieurs bandes du système* C — $X^2\Pi$ *de* PO : *Identification de l'état* C *à un état* $^2\Sigma^-$. Note (*) de MM. **Claude Couet**, **Michel Larzillière** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Les analyses rotationnelles de quatre bandes du système C — $X^2\Pi$ de PO ont été effectuées. Elles ont permis d'identifier l'état C à un état $^2\Sigma^-$ dont toutes les constantes vibrationnelles et rotationnelles sont déterminées. L'unique niveau vibrationnel observé de l'état $X^2\Pi$ est $v = 0$.

Des enregistrements réalisés dans les conditions expérimentales déjà précisées [1] nous ont permis d'observer les bandes attribuées par Dressler [2] à la transition C — $X^2\Pi$.

Ces bandes dégradées vers le rouge se situent dans le domaine 2 200-1975 Å. Les spectres ont été obtenus sur film « Kodak S. W. R. » avec d'une part un spectrographe « Hilger Large quartz » (dispersion inverse : 1 Å/mm); d'autre part, un spectrographe à vide « Jarrell Ash » de 3 m (dispersion inverse : 2,7 Å/mm). Les lectures ont été réalisées à l'aide d'un comparateur photoélectronique fournissant une précision de $\pm$ 0,05 cm^{-1} sur les nombres d'onde.

Analyses rotationnelles. — Nous avons réalisé l'analyse rotationnelle des bandes (v', v''), $(v'+1, v'')$, $(v'+2, v'')$ et $(v'+3, v'')$. Les raies de rotation identifiées et classées en fonction de J sont regroupées dans le tableau I pour les bandes (v', v'') et $(v'+2, v'')$. Étant donné la dispersion, nous ne donnons pas celles correspondant aux tous premiers niveaux.

Chaque bande se divise en deux sous-bandes séparées de 224 cm^{-1} et pour chacune d'entre elles, nous avons caractérisé trois branches R_{11}, Q_{11}, P_{11} (C — $X^2\Pi_{1/2}$) ou R_{22}, Q_{22}, P_{22} (C — $X^2\Pi_{3/2}$). Les raies Q sont les plus intenses surtout aux valeurs élevées de J. Toutefois, les raies R et P ont une intensité appréciable.

L'état supérieur C obéit au cas *b* de Hund (l'écart de 224 cm^{-1} correspond à la valeur de la constante de couplage spin-orbite de l'état $X^2\Pi$). La structure des bandes permet d'identifier C à un $^2\Delta$ ou à $^2\Sigma$. Cependant, les intensités relatives des différentes branches permettent d'exclure un état $^2\Delta$. Pour déterminer la symétrie de l'état $C^2\Sigma$ nous avons étudié les valeurs relatives des combinaisons de différence

$$(R_1(J) - Q_1(J+1)) \quad \text{et} \quad (Q_1(J) - P_1(J+1)).$$

pour les transitions

$$C^2\Sigma - X^2\Pi, \quad C'^2\Sigma^- - X^2\Pi \ (^1) \quad \text{et} \quad A^2\Sigma^+ - X^2\Pi \ (^3).$$

Nous avons constaté que

$$(Q_1(J) - P_1(J+1)) > (R_1(J) - Q_1(J+1))$$

TABLEAU I.

Sous-système $C\,^2\Sigma^- - X\,^2\Pi_{1/2}$.

J.	$(v', 0)$. R_{11}.	Q_{11}.	P_{11}.	$(v'+2, 0)$. R_{11}.	Q_{11}.	P_{11}.
8,5.....	–	46 978,13	–	–		
9,5.....	–	972,29	46 963,66	–	48 435,54	–
10,5.....	–	967,30	956,79	–	431,50	48 420,36
11,5.....	–	963,66	950,45	–	427,11	414,66
12,5.....	46 974,42	958,98	945,34	–	422,25	408,80
13,5.....	969,98	954,84	939,20	48 432,81	417,34	402,55
14,5.....	966,15	949,07	933,60	428,30	411,81	395,91
15,5.....	961,22	943,55	926,36	423,53	405,76	389,03
16,5.....	956,79	937,84	918,72	418,45	399,60	381,70
17,5.....	951,93	931,77	911,62	413,12	393,07	373,96
18,5.....	946,82	924,91	903,98	407,42	386,20	365,94
19,5.....	941,30	918,72	896,34	401,25	378,97	357,64
20,5.....	935,29	911,62	888,16	394,84	371,62	348,99
21,5.....	929,16	903,98	880,05	387,98	363,68	340,12
22,5.....	922,54	896,34	871,02	380,87	355,27	330,71
23,5.....	915,56	888,16	862,31	373,52	346,86	320,84
24,5.....	908,29	880,05	852,75	365,70	337,97	310,94
25,5.....	900,95	871,27	843,19	357,52	328,75	300,61
26,5.....	892,83	862,31	833,34	349,00	319,05	290,06
27,5.....	884,83	852,75	821,86	340,35	309,12	278,86
28,5.....	876,23	843,19	811,41	330,88	298,83	267,41
29,5.....	867,39	833,34	799,97	321,30	288,31	255,59
30,5.....	858,01	823,13	788,96	311,48	277,21	243,51
31,5.....	848,76	811,33	777,26	301,19	265,86	–
32,5.....	839,02	801,27	763,71	290,78	254,14	–
33,5.....	829,05	790,83	752,67	279,81	242,08	–
34,5.....	–	778,96	740,51	268,47	–	–
35,5.....	–	–	726,94	256,77	–	–

pour les deux premières transitions alors que c'est l'inverse pour la troisième. La répartition des niveaux F_c et F_d de l'état inférieur commun $X\,^2\Pi$ étant fixée pour PO et les combinaisons mettant en jeu des transitions

TABLEAU II.

Valeurs des constantes rotationnelles des niveaux v analysés de $C\,^2\Sigma^-$ (cm⁻¹).

$B_{v'}$.	$B_{v'+1}$.	$B_{v'+2}$.	$B_{v'+3}$.
$0{,}570_1$	$0{,}564_3$	$0{,}558_5$	$0{,}552_7$

TABLEAU III.

Valeurs des constantes de l'état $C\,^2\Sigma^-$ (cm⁻¹).

T_e.	ω_e.	$\omega_e x_e$.	B_e.	$\alpha_e.10^3$.
46 993,7	747,95	5,13	$0{,}573_0$	$5{,}8_3$

issues du même niveau supérieur dans les trois cas, on peut conclure que C est un état $^2\Sigma^-$ et que R et P font intervenir les composantes F_d et Q les composantes F_c.

Ce résultat est en accord avec la non observation de la transition de l'état C vers $B^2\Sigma^+$ [4]. Les constantes rotationnelles déterminées graphiquement à partir des relations de combinaisons habituelles sont regroupées dans le tableau II. Elles ont permis d'obtenir la valeur de α_e et en supposant $v' = 0$ celle de B_e (tableau III).

L'état inférieur de la transition est l'état fondamental $X^2\Pi$ et le seul niveau observé est le niveau $v = 0$. En effet, la détermination graphique des constantes rotationnelles $B_{1/2}$ et $B_{3/2}$ a conduit, avec la répartition des niveaux adoptée précédemment et avec $p = -0{,}0075\ \text{cm}^{-1}$, aux valeurs respectives de $0{,}728_0$ et $0{,}733_2\ \text{cm}^{-1}$, soit à un B_v de $0{,}730_0\ \text{cm}^{-1}$ qui est celui du niveau 0 de $X^2\Pi$.

ANALYSES VIBRATIONNELLES. — Nos identifications rotationnelles et les relations du type

$$Q_i^{(v'+1,0)}(J) - Q_i^{(v',0)}(J) = \Delta G'_{v'+1/2} - (B'_{v'} - B'_{v'+1})\, N(N+1),$$

dans lesquelles i représente la composante 1 ou 2, nous ont permis d'obtenir les valeurs des différents ΔG et par suite d'obtenir $\omega_e x_e$ et ω_e en supposant toujours $v' = 0$. Les constantes de l'état $C^2\Sigma^-$ sont regroupées dans le tableau III.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) H. GUENEBAUT, C. COUET et B. COQUART, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1966, p. 969.

(2) K. DRESSLER, *Helv. Phys. Acta*, 28, 1955, p. 563.

(3) B. COQUART, C. COUET, NGO TUAN ANH et H. GUENEBAUT, *J. Chim. Phys.*, 64, nos 7-8, 1967, p. 1197.

(4) C. COUET, NGO TUAN ANH, B. COQUART et H. GUENEBAUT, *J. Chim. Phys.*, 65, no 2, 1968, p. 217.

(*Laboratoire de Chimie physique, Structure moléculaire et Spectroscopie, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE. — *Détermination, à l'aide des rayons X, des coefficients de dilatation de la cémentite dans les directions* [100], [010] *et* [001]. Note (*) de MM. **Jean-Claude Gachon** et **Bernard Schmitt**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de dilatation $\alpha_{[100]}$, $\alpha_{[010]}$ et $\alpha_{[001]}$ sont mesurés entre — 200 et 500°C sur une chambre de diffraction des rayons X opérant à haute et basse température. $\alpha_{[100]}$ et $\alpha_{[010]}$, négatifs à basse température, croissent rapidement avec la température. $\alpha_{[001]}$, dont la croissance est plus faible, a des valeurs voisines de α_{Fe} aux températures situées à plus de 50°C du point de Curie du fer.

Les mesures radiocristallographiques sont faites à l'aide d'un goniomètre à compteur proportionnel, équipé d'une chambre de diffraction fonctionnant aussi bien à haute qu'à basse température ([1]). L'échantillon est une plaquette de 25×30×3 mm³ prélevée dans la partie centrale et homogène

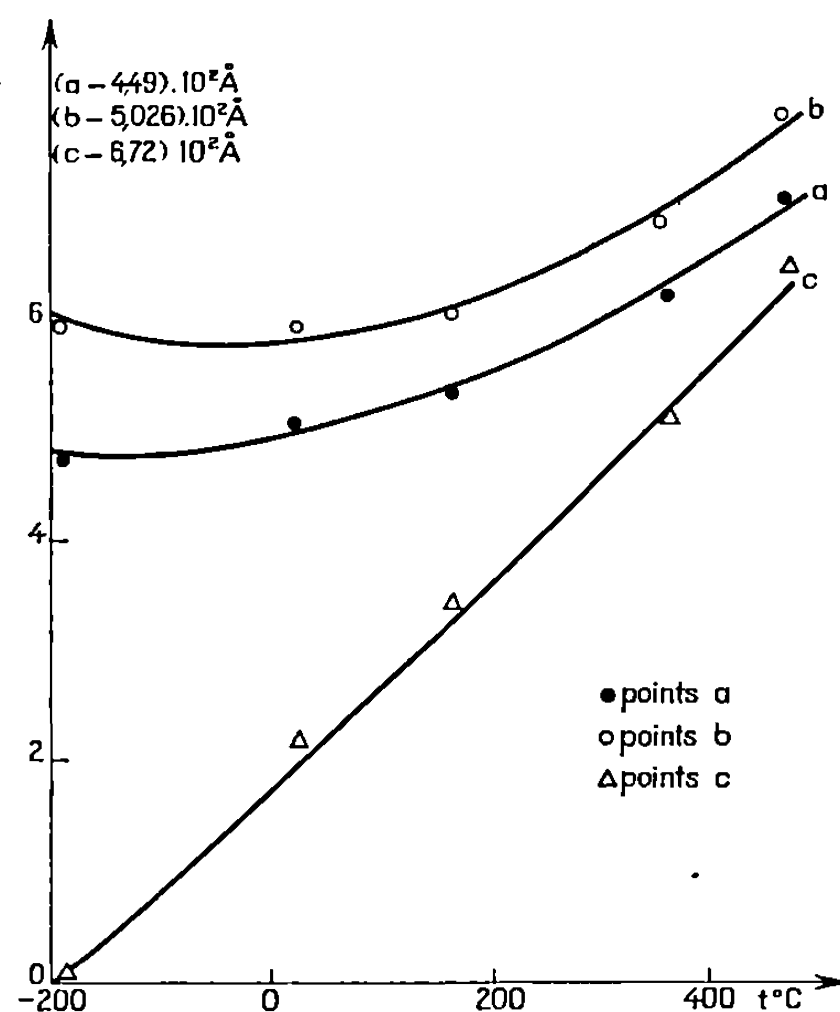


Fig. 1. — Courbe des variations des paramètres *a*, *b* et *c* de la cémentite en fonction de la température.

d'un petit lingot d'un alliage fer-carbone à 3,12 % de carbone. Un couple thermoélectrique placé dans son épaisseur permet d'enregistrer la température à ± 2°C près. La position angulaire précise des raies de Debye-Scherrer s'obtient en effectuant des mesures d'intensité tous les 0,01 degré, à l'aide d'un compteur proportionnel qui se déplace automatiquement grâce à un

dispositif d'avance pas à pas. Des étalonnages sont faits à l'aide des raies Debye-Scherrer (110) et (211) de la ferrite contenue dans l'échantillon. Nous utilisons le rayonnement K_α du cobalt. Dans le domaine angulaire 40-55°θ que nous utilisons, le réglage fin du monochromateur permet d'isoler la composante $K_{\alpha 1}$ du doublet K_α. Nous avons choisi pour les mesures les réflexions intenses (140), (233), (330) et (043) qui sont respectivement sensibles aux paramètres *b*, *b* et *c*, *a* et *b*, *b* et *c*. Les températures de mesure sont : — 195, 23, 165, 360 et 470°C.

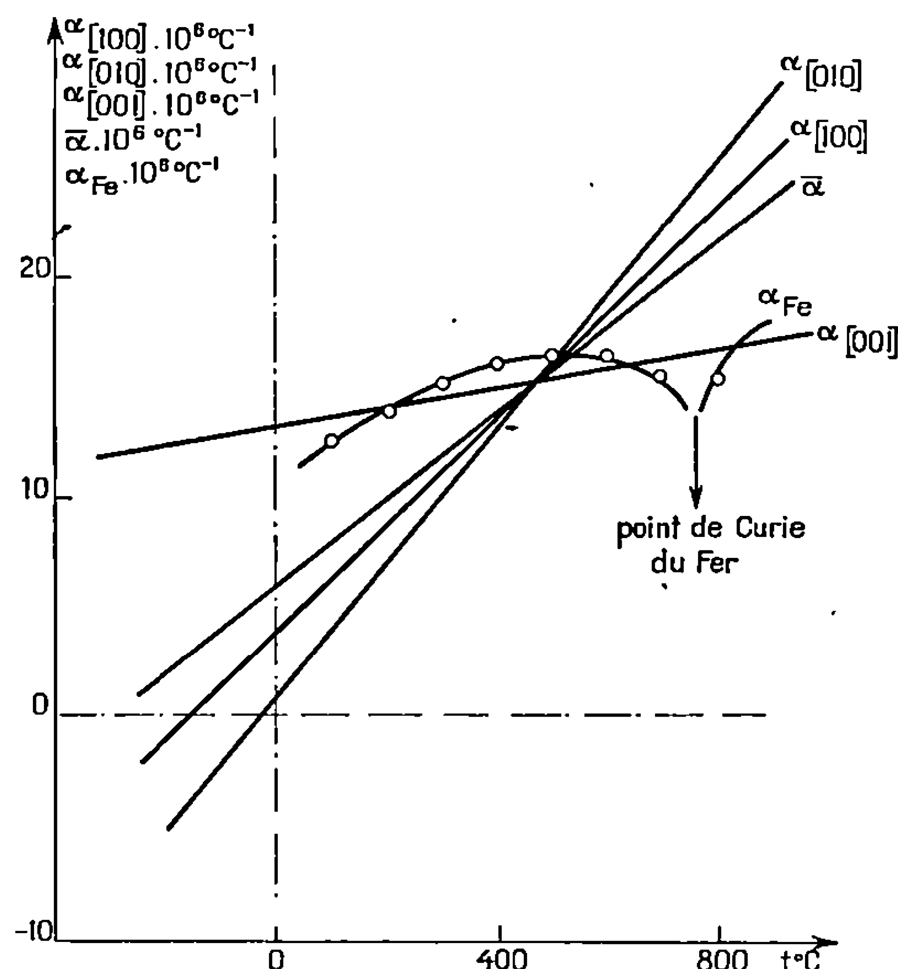


Fig. 2. — Variations, en fonction de la température, des coefficients vrais de dilatation linéaire de la cémentite $\alpha_{[100]}$, $\alpha_{[010]}$ et $\alpha_{[001]}$, du coefficient vrai de dilatation linéaire moyenne de la cémentite $\bar{\alpha}$, et du coefficient vrai de dilatation linéaire du fer α_{Fe}.

Les paramètres *a*, *b* et *c* de la maille sont calculés à l'ordinateur « I. B. M. » 1130 par la méthode de Cramer. Pour chaque température, nous formons quatre systèmes d'équations. Dans chacun d'eux apparaissent les données relatives à trois réflexions. Nous obtenons ainsi quatre groupes de valeurs *a*, *b* et *c*. Dans les cas les plus défavorables, la divergence des résultats n'excède pas 0,001 Å.

Les courbes de la figure 1 conduisent à essayer une loi parabolique de variations des paramètres *a*, *b* et *c*. L'ordinateur « I. B. M. » 1130 fournit par la méthode des moindres carrés, les expressions :

$$a^0_{\text{Å}} = 4,5198(1 + 4,11.10^{-6}\,t + 12,1.10^{-9}\,t^2),$$
$$b^0_{\text{Å}} = 5,0845(1 + 0,98.10^{-6}\,t + 15,3.10^{-9}\,t^2),$$
$$c^0_{\text{Å}} = 6,7384(1 + 13,5.10^{-6}\,t + 2,1.10^{-9}\,t^2).$$

Le plus grand écart observé entre ces valeurs et celles que fournit l'expérience est à peine supérieur à 0,001 Å.

Les coefficients vrais de dilatation linéaire se déduisent des expressions précédentes,

$$\alpha_{100} = 4,11.10^{-6} + 24,2.10^{-9}\, t^{\circ}\mathrm{C} \quad (\text{degré}^{-1}),$$
$$\alpha_{010} = 0,98.10^{-6} + 30,6.10^{-9}\, t^{\circ}\mathrm{C} \quad (\text{degré}^{-1}),$$
$$\alpha_{001} = 13,5.10^{-6} + 4,2.10^{-9}\, t^{\circ}\mathrm{C} \quad (\text{degré}^{-1}).$$

Le coefficient vrai de dilatation linéaire moyenne d'un échantillon polycristallin découle des précédents :

$$\overline{\alpha} = 6,2.10^{-6} + 20,0.10^{-9}\, t^{\circ}\mathrm{C} \quad (\text{degré}^{-1}).$$

La figure 2 permet de comparer les coefficients vrais de dilatation linéaire de la cémentite à celui du fer déterminé par Lehr [2]. Comme le montrent les concavités des courbes de la figure 1, la cémentite possède, aux basses températures, des coefficients vrais de dilatation linéaire $\alpha_{[100]}$ et $\alpha_{[010]}$ légèrement négatifs. Ce résultat apparaissait déjà dans les quelques valeurs des paramètres déterminées par Stuckens [3]. La dilatation suivant la direction de l'axe $\vec{c}$ est assez voisine de celle du fer. Nous pensons qu'on peut interpréter ce fait en admettant l'existence d'une liaison de type métallique entre certains atomes de fer_{II} [4] de la cémentite.

A une température voisine de 500°C, l'anisotropie de dilatation de la cémentite disparaît. Son coefficient de dilatation linéaire est le même que celui du fer. L'existence d'une température à laquelle la cémentite est pratiquement isotrope nous semble un fait important du point de vue de la formation de défauts dans ce composé.

Les résultats de nos mesures sont en bon accord avec ceux qu'ont obtenus Chévenard [5] et d'autres auteurs [[6], [7]].

Chévenard, opérant par dilatométrie différentielle sur des barreaux d'alliages fer-carbone de diverses teneurs, a déterminé les variations avec la teneur en carbone, de l'amplitude de dilatation entre 15 et 450°C. Nous déduisons de ses résultats la valeur de $22,5.10^{-4}$ pour la cémentite. Cette valeur est en parfait accord avec nos résultats.

Honda et Endo [6] ont étudié les variations de volume au cours de la solidification des fontes en l'absence de graphite. Par extrapolation, ils ont obtenu entre 20 et 1130°C :

$$(\overline{\alpha})_{20}^{1130} = 15.10^{-6}\ \text{degré}^{-1}.$$

Laszlo et Nolle [7] ont obtenu par extrapolation à partir de valeurs déterminées par dilatométrie différentielle sur deux aciers,

$$(\overline{\alpha})_{70}^{700} = 12,89.10^{-6}\ \text{degré}^{-1}.$$

Nous pouvons calculer ces valeurs à partir de nos résultats :

$$\bar{\alpha}_{20}^{1130} = 17,5.10^{-6}\ \text{degré}^{-1},$$
$$\bar{\alpha}_{20}^{700} = 13,2.10^{-6}\ \text{degré}^{-1}.$$

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) J. Poirson, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1970.
(2) P. Lehr, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 632.
(3) W. Stuckens, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1962.
(4) A. Michel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1528.
(5) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 1005.
(6) K. Honda et H. Endo, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 154, 1926, p. 251.
(7) F. Laszlo et H. Nolle, *J. Mech. Phys. Solids*, 7, 1959, p. 193.

(Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n° 26,
Groupe de Métallurgie,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Modes normaux de vibration du laiton α (phase désordonnée).* Note (*) de MM. **Bernard Prévot** et **Constantin Carabatos**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons calculé les courbes de dispersion du laiton α, pour une concentration particulière de zinc, à l'aide de trois constantes de force. Nous donnons également la fonction de distribution des fréquences.

1. Introduction. — La teneur en zinc du laiton α (Cu-Zn) varie entre 0 et 30 % atomique ([1]). Cet alliage, dans sa phase désordonnée, appartient au groupe spatial O_h^5 (réseau c. f. c.), si on le considère comme étant un « élément » de charge Z = 29,5 et de masse apparente M = 63,8584.

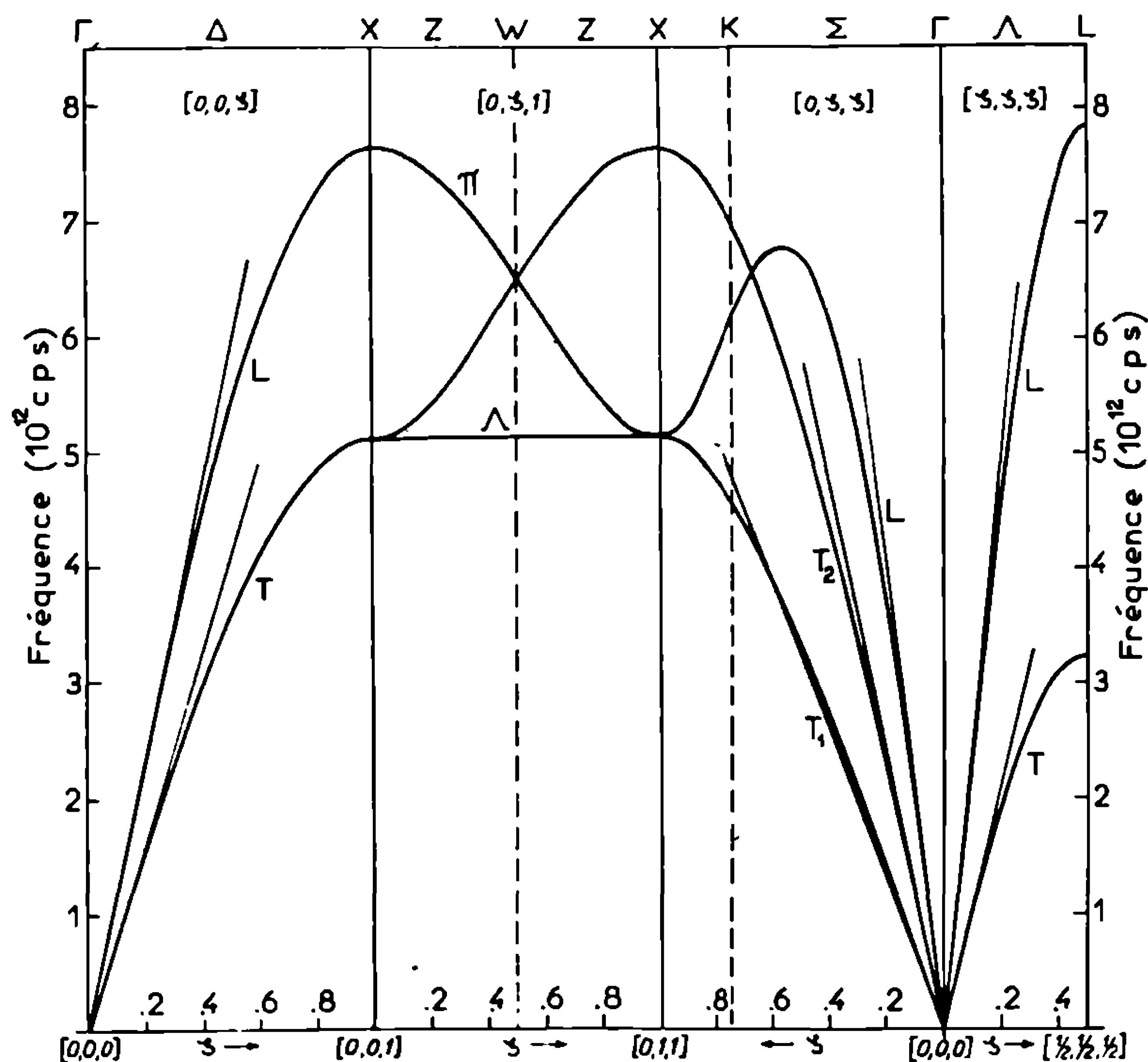


Fig. 1. — Courbes de dispersion des modes normaux du laiton α (phase désordonnée). Les pentes à l'origine sont issues des mesures de Rayne ([2]).

Avec cette hypothèse, le laiton α se comporte comme le cuivre, qui appartient au même groupe spatial et ne doit présenter que des branches acoustiques dans les courbes de dispersion des modes normaux.

Les constantes élastiques du laiton α ont été mesurées par Rayne ([2]), à différentes températures, sur des échantillons présentant différentes concentrations de zinc. Nous avons choisi les valeurs mesurées à 4,2°K

et correspondant à 17,4 % de zinc : ce qui donne la masse apparente donnée plus haut. Il faut noter que l'alliage Cu_3Zn a été traité en détail par Hallman et coll. [3]. La dynamique du réseau des métaux ou alliages cubiques faces centrées ou cubiques centrés a été étudiée par différents

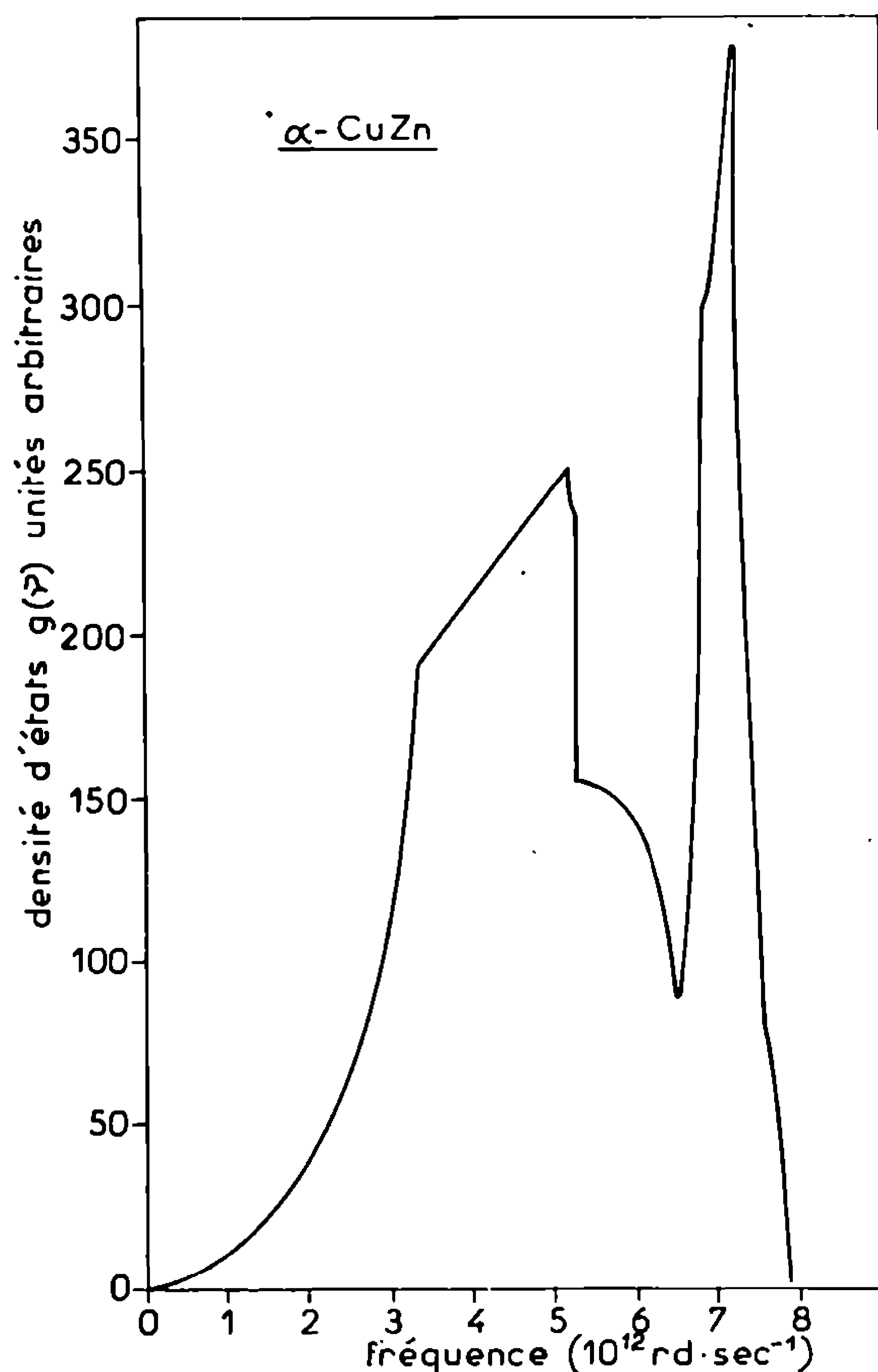


Fig. 2. — Fonction de distribution des fréquences de vibration du réseau du laiton α (phase désordonnée).

auteurs [[3], [4], [5] et [6]]; dans cette Note, nous appliquerons le modèle de Born von Karman [7] en ce qui concerne les constantes de force atomique.

2. Bases théoriques. — Dans l'approximation harmonique, les équations de mouvement d'un système à un atome par cellule unité sont

$$M \ddot{u}_i(l) = \sum_j \sum_{l'} \varphi_{ij}(l, l')\, u_j(l'), \tag{1}$$

où M est la masse atomique, $\vec{u}$ le vecteur déplacement de l'atome par rapport à sa position d'équilibre, i, j étant ses composantes cartésiennes et l numérotant la cellule. Les $\varphi_{ij}(l, l')$ sont alors les constantes de force.

Par l'introduction d'ondes planes, on montre que cette équation peut s'écrire :

$$(2) \qquad 4\pi^2\nu^2(\vec{q})\,M\,\xi_i(\vec{q}) = \sum C_{ij}(\vec{q})\,\xi_j(\vec{q}),$$

où $\vec{\xi}$ est le vecteur de polarisation du mode normal et où

$$(3) \qquad C_{ij}(\vec{q}) = \sum_{l'} \varphi_{ij}(l, l') \exp\left| i\vec{q}.\vec{R}(l) - \vec{R}(l') \right|.$$

Les fréquences des modes normaux sont obtenues en résolvant le déterminant séculaire :

$$(4) \qquad \left| 4\pi^2\nu^2(\vec{q})\,M\,\delta_{ij} - C_{ij}(\vec{q}) \right| = 0.$$

En appliquant la méthode des ondes longues, il est possible de trouver les relations existant entre les constantes élastiques et les constantes de

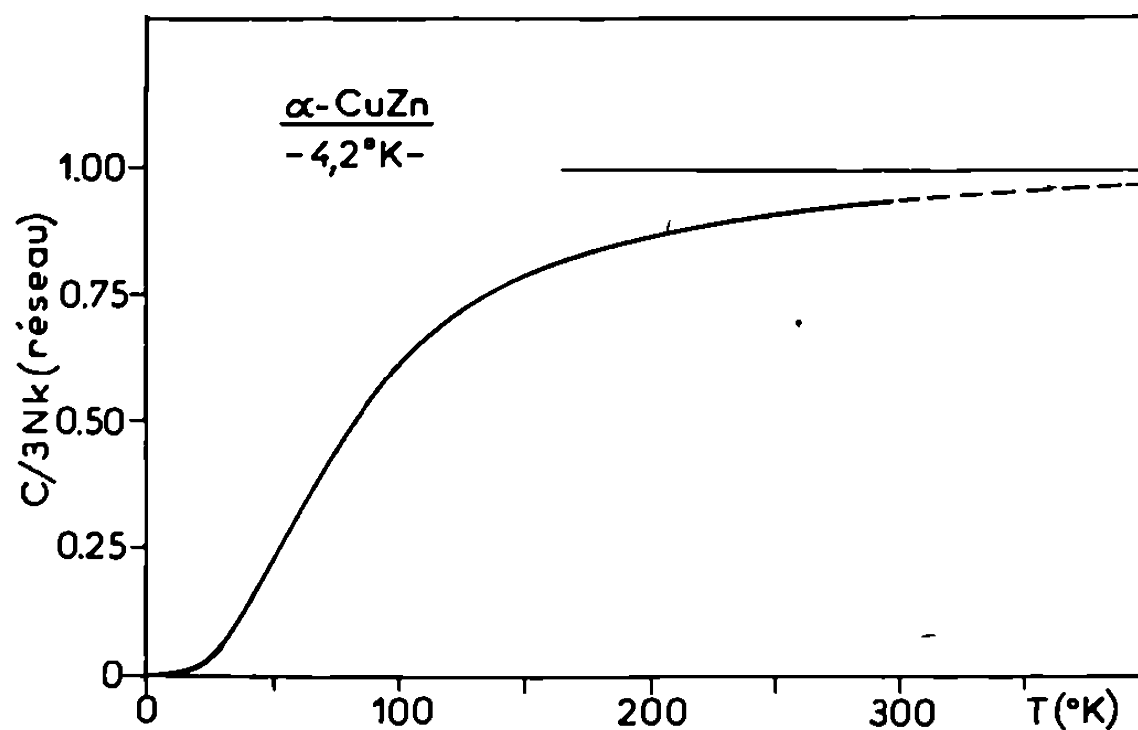


Fig. 3. — Chaleur spécifique normalisée du réseau pour le laiton α (phase désordonnée).

force; dans le cas d'un cristal cubique faces centrées et en prenant un modèle ne tenant compte que de trois constantes relatives aux premiers voisins, on obtient :

$$(5) \qquad C_{11} = \frac{1}{a}\,2\alpha_1, \qquad C_{12} = \frac{1}{a}(-\alpha_1 + 2\beta_1 - \gamma_1), \qquad C_{44} = \frac{1}{a}(\alpha_1 + \gamma_1),$$

où α_1, β_1 et γ_1 sont les constantes de forces atomiques et $2\,a$ le paramètre du réseau.

3. Calculs numériques. — Aucune donnée concernant la diffusion neutronique n'est disponible dans le cas de l'alliage α-CuZn considéré; nous avons déterminé les constantes de forces à l'aide des constantes élastiques mesurées par Rayne (4) et des relations (5). Le tableau résume les données et les constantes de forces ainsi déterminées; nous y avons également reporté les valeurs concernant le cuivre pur extraites de la référence (5)

TABLEAU.

	M.	a (Å).	C_{11}.	C_{12}.	C_{44}.	α_1.	β_1.	γ_1.
Cu.......	63,54	1,807	1,685	1,215	0,755	1,5226	1,7802	—0,1581
α-Cu Zn...	63,8584	1,845	1,607	1,155	0,775	1,4825	1,7804	—0,0526
				10^{12} dynes/cm^2			10^4 dynes/cm	

A l'aide de ces constantes de force, les courbes de dispersion ont été calculées dans les directions suivantes de la zone de Brillouin : [0, 0, ζ], [ζ, ζ, 0], [ζ, ζ, ζ] et [0, ζ, 1]. La figure 1 montre les résultats obtenus et la figure 2 reporte la fonction $g(\nu)$ de distribution des fréquences calculées par la technique d'interpolation de Gillat et coll. [(8), (9)]. La chaleur spécifique normalisée en a été déduite et portée en fonction de la température sur la figure 3.

4. Conclusions. — Au vu des résultats numériques, il apparaît que la dynamique du réseau du laiton α (phase désordonnée) est très proche de celle du cuivre pur; les constantes de force de l'alliage n'en sont pas très différentes. Il est à noter cependant que les constantes de force entre premiers voisins sont prépondérantes. Des données neutroniques devraient permettre une meilleure description de la dynamique de réseau du laiton α. Une comparaison plus poussée avec celle du cuivre (5) serait alors intéressante.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1958.
(2) J. A. Rayne, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 63.
(3) E. D. Hallman et B. N. Brockhouse, *Canad. J. Phys.*, 47, 1969, p. 1117.
(4) A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. H. March et A. T. Stewart, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1112.
(5) E. C. Svenson, B. N. Brockhouse et J. M. Rowe, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 619.
(6) K. Krebs, *Phys. Letters*, 10, 1964, p. 12; *Phys. Rev.*, 138, 1965, p. 143.
(7) M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1954.
(8) G. Gillat et G. Dolling, *Phys. Letters*, 8, 1964, p. 304.
(9) G. Gillat et L. J. Raubenheimer, *Phys. Rev.*, 144, 1966, p. 390.

(Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, Groupe de recherche n° 15, Institut de Physique, 5, rue de l'Université, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la solubilité du soufre dans le cobalt.* Note (*) de MM. **Nisso Barbouth**, **Bernard Dubois** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité du soufre dans le cobalt a été étudiée entre 900 et 1250°C au moyen d'une méthode radiochimique, la loi de variation de la solubilité du soufre en fonction de la composition de la phase gazeuse constituée de mélanges H_2-H_2S a été précisée.

La solubilité du soufre dans le cuivre (1), l'argent (2), le nickel (3) et le fer (4) a été étudiée précédemment grâce à l'utilisation d'une méthode radiochimique de grande sensibilité (5) basée sur l'utilisation de l'isotope radioactif ^{35}S, émetteur de rayonnement β^-. Nous nous sommes proposés

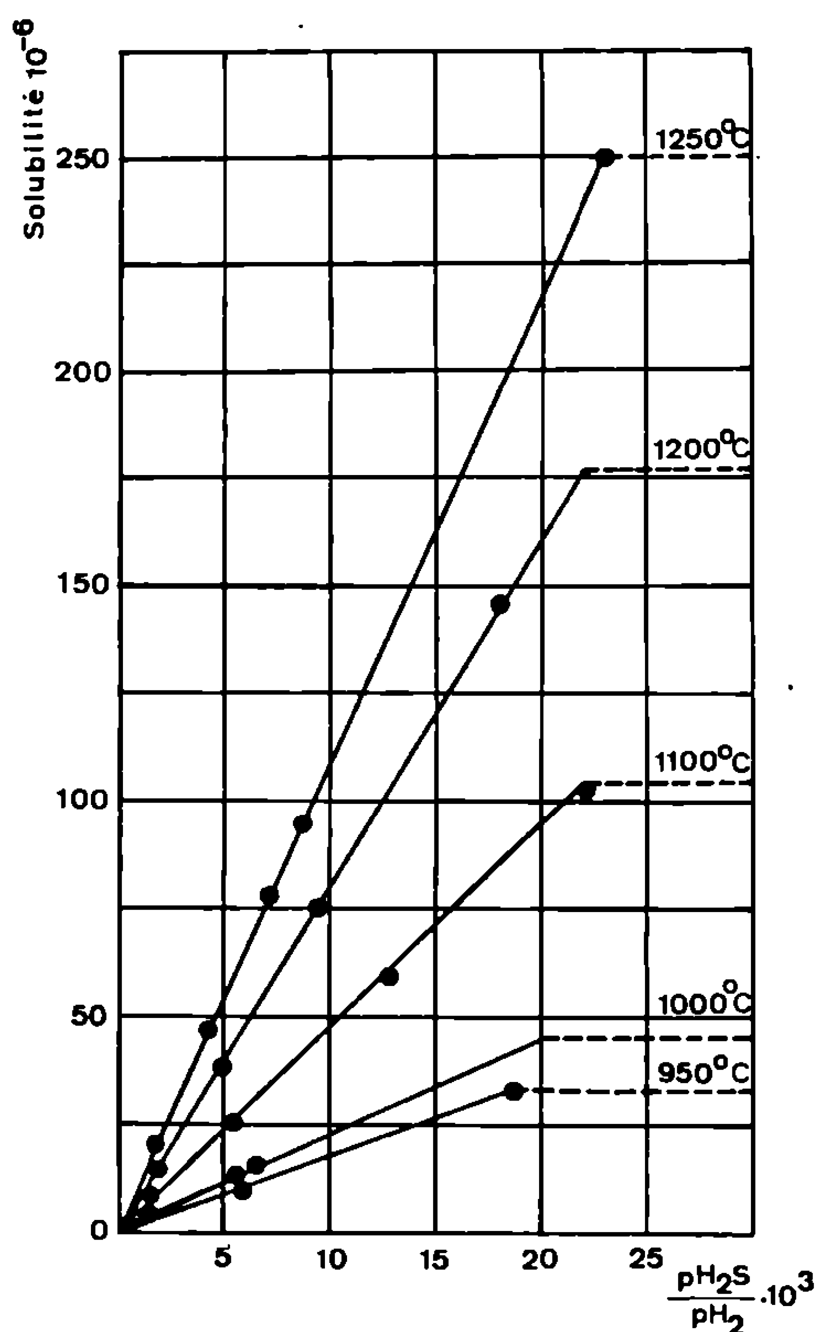


Fig. 1. — Variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.

d'effectuer une étude analogue dans le cas du cobalt, afin de compléter l'étude des solubilités du soufre dans les métaux de transition (Fe-Co-Ni). Les échantillons utilisés ont été élaborés à partir d'une poudre provenant de la Société Iloboken et dont le titre était supérieur à 99,99 %. Une analyse spectrographique a permis de détecter la présence de nickel, de fer,

de cuivre et de zinc à des pourcentages inférieurs à 10^{-4} %. La poudre a été fondue sous hydrogène en nacelle de cuivre refroidie. Les échantillons ont été prélevés dans le lingot ainsi formé. Avant utilisation, les échantillons étaient soumis à un traitement de 5 jours à 1100°C, sous hydrogène pur. On sait qu'un tel traitement a pour effet d'abaisser la teneur en impureté métalloïdique. La surface du métal était ensuite polie

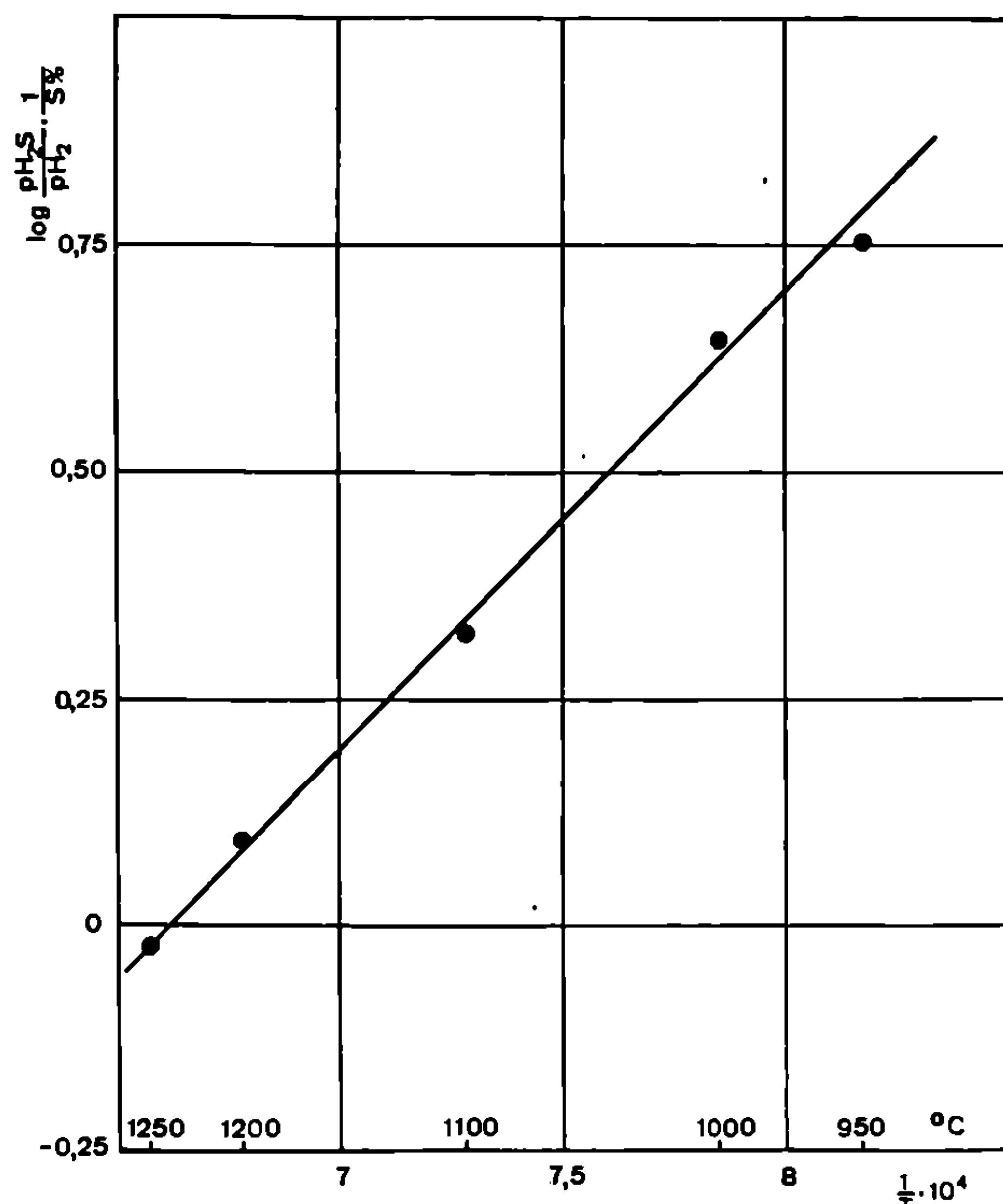


Fig. 2. — Courbe permettant la détermination de la chaleur de dissolution.

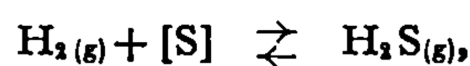
mécaniquement et électrolytiquement dans un bain à 50 % d'acide phosphorique sous une tension de 1 V.

La mise en solution du soufre était réalisée en présence d'un mélange H_2-H_2S de composition déterminée dans un appareil avec circulation des gaz analogue à celui mis au point par l'un de nous ([1]). Le tube laboratoire était constitué d'un tube en alumine « purox ». Nous avons décrit par ailleurs la façon de réaliser et de doser par méthode radiochimique les mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition voulue ([6]). Lorsque la teneur du mélange gazeux en sulfure d'hydrogène était nettement supérieure à celle correspondant à la formation du sulfure, elle évoluait jusqu'à ce que s'établisse l'équilibre entre le sulfure, la solution solide cobalt-soufre et l'atmosphère gazeuse. Il était ainsi possible de déterminer *in situ*, en fonction de la température, la pression de dissociation du sulfure de cobalt. Les résultats expérimentaux sont portés sur

la figure 1. On constate que la solubilité est proportionnelle au rapport pH_2S/pH_2 dans tout le domaine de composition de la phase gazeuse. On peut donc conclure que la solution solide se comporte de façon idéale. Il en est de même dans les autres systèmes étudiés. Ce résultat est logique en raison des faibles quantités de soufre dissous. Nous avons porté dans le tableau les solubilités maximales matérialisées sur le diagramme par des droites horizontales en pointillés, ainsi que les pressions de dissociation du sulfure.

TABLEAU.

	Présente étude.		
Température (°C).	Solubilité limite 10^{-6}.	pH_2S/pH_2.	Étude Rosenquist (7). pH_2S/pH_2.
950	33	$1,86.10^{-2}$	$1,9.10^{-2}$
1000	45	2 »	2,1 »
1100	105	2,2 »	2,2 »
1200	176	2,2 »	
1250	250	2,3 »	2,3 »



Les valeurs des pressions de dissociation obtenues dans ce travail sont en excellent accord avec celles précédemment déterminées par Rosenquist (7). Précisons que le sulfure de cobalt est liquide à ces températures. Ces données permettent de compléter le diagramme cobalt-soufre dans la région riche en cobalt.

L'équilibre de solubilité peut s'écrire :

$$H_{2(g)} + [S] \rightleftarrows H_2S_{(g)},$$

où [S] représente le soufre en solution dans le métal. En portant $\log(pH_2S/pH_2 \times 1/S\ \%)$ en fonction de 1/T, on obtient une droite (*fig.* 2) dont la pente permet de calculer la chaleur de dissolution à partir du sulfure d'hydrogène. On trouve $\Delta H = 23\,000$ cal/at-g (processus endothermique). La variation de la solubilité C en fonction de la pression et de la température peut s'écrire :

$$\log C_{(950\text{-}1250°C)} = \log pH_2S/pH_2 + 7{,}305 - \frac{5\,000}{T},$$

C étant exprimé en 10^{-6} ($10^{-6} = 0{,}0001\ \%$ en poids $= 1.10^{-6}$).

Si l'on compare les chaleurs de dissolution du soufre dans les métaux de transition fer, nickel et cobalt, on constate que la valeur la plus faible est obtenue avec le nickel et la plus forte avec le cobalt, à savoir :

pour le nickel : $\Delta H = 8\,400$ cal/at-g (3),
pour le fer : $\Delta H = 14\,100$ » (4),
pour le cobalt : $\Delta H = 23\,000$ »

Dans tous les cas le processus est endothermique lorsqu'il s'effectue à partir du sulfure d'hydrogène. On peut conclure que l'énergie de liaison soufre-métal dans la solution solide va en diminuant lorsque l'on passe du nickel au fer puis au cobalt.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) J. Oudar, *Thèse*, Paris, 1960; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 259.
(2) J. Oudar et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 644.
(3) N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1618.
(4) E. Margot, B. Venard, N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 373.
(5) J. Oudar et N. Barbouth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 834.
(6) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 895.
(7) T. Rosenquist, *J. Iron and Steel Institute*, 176, janvier 1954, p. 45.

(Laboratoire de Chimie appliquée, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'un phénomène d'inversion de structure dans les systèmes mésomorphes hexagonaux. Étude par diffraction des rayons X et microscopie électronique dans le cas des systèmes polystyrène-polybutadiène/méthacrylate de méthyle.* Note (*) de MM. André Douy et Bernard Gallot, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons montré que, tant à l'état de gels mésomorphes qu'à l'état de copolymères organisés solides, les copolymères biséquencés polystyrène-polybutadiène présentent, suivant leur composition trois types de structures : hexagonale, lamellaire et hexagonale inversée. La structure hexagonale inversé est une structure nouvelle pour les polymères; elle ne peut pas être distinguée de la structure hexagonale ordinaire par diffraction des rayons X; seule l'étude par microscopie électronique des copolymères organisés permet de démontrer son existence avec certitude. Les paramètres de la structure hexagonale inversée évoluent de manière originale avec la concentration du solvant et lors de la polymérisation du solvant.

L'étude par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg des Gels de copolymères a montré que les copolymères biséquencés à deux séquences amorphes peuvent présenter des structures mésomorphes ([1]). Si la diffraction des rayons X permet de déterminer le type de structure du système (lamellaire ou hexagonal), elle ne permet pas directement, dans le cas de la structure hexagonale, de déterminer la nature de la matrice renfermant les cylindres parallèles. Celle-ci peut, *a priori*, être formée aussi bien par les séquences insolubles que par la solution dans le liquide dispersif de la séquence soluble. Par contre, l'étude par microscopie électronique des copolymères solides obtenus par polymérisation du liquide dispersif contenu dans le gel mésomorphe [([2]), ([3]), ([4])] permet de lever l'ambiguïté. Nous avons donc étudié simultanément par diffraction des rayons X et par microscopie électronique une série de six copolymères biséquencés polystyrène-polybutadiène (SB), préparés par polymérisation anionique sous vide poussé et possédant une séquence polystyrène de masse constante (49 000).

Détermination des structures. — L'étude par diffraction des rayons X aux petits angles de gels mésomorphes obtenus par dissolution dans le méthacrylate de méthyle (MMA) de copolymère SB de compositions en polybutadiène comprises entre 20 et 72 % d'un part, et d'autre part des copolymères organisés solides qui en dérivent, par polymérisation du méthacrylate de méthyle, nous a permis de montrer que :

1° si le copolymère contient moins de 35 % de polybutadiène, la structure est hexagonale;

2° si le copolymère contient entre 35 et 61 % de polybutadiène, la structure est lamellaire;

3° si le copolymère contient plus de 61 % de polybutadiène, la structure est de nouveau hexagonale.

L'étude en microscopie électronique de coupes minces des échantillons solides de copolymères organisés obtenus à partir de gels mésomorphes de différentes compositions en MMA (solvant préférentiel du polystyrène)

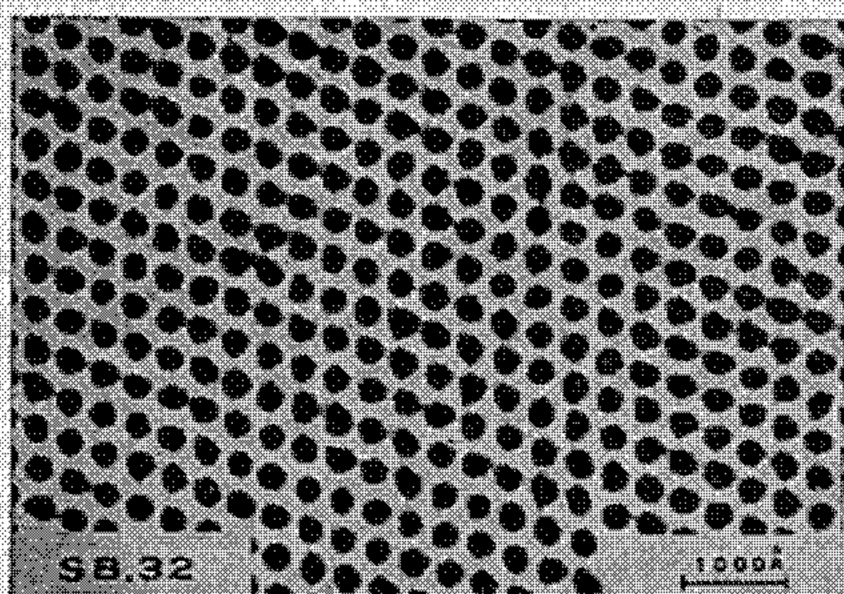


Fig. 1.

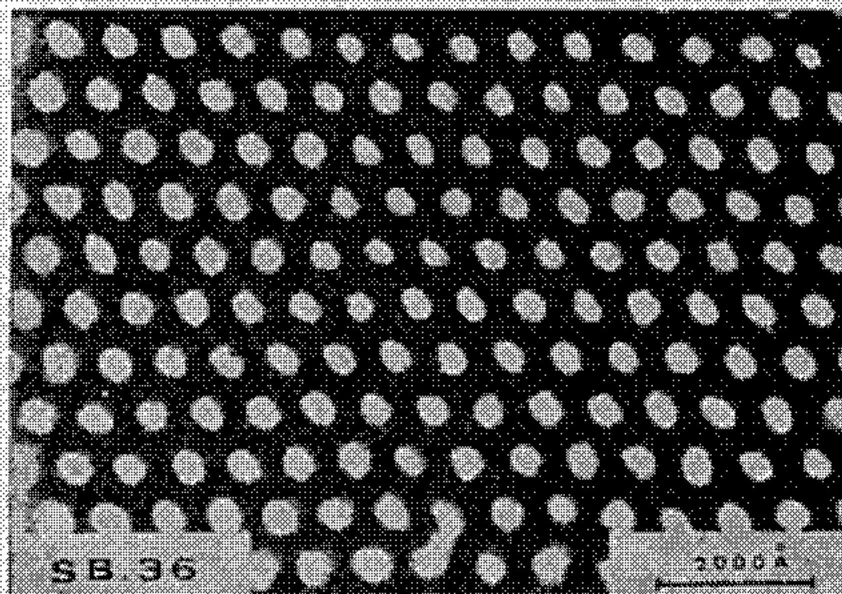


Fig. 2.

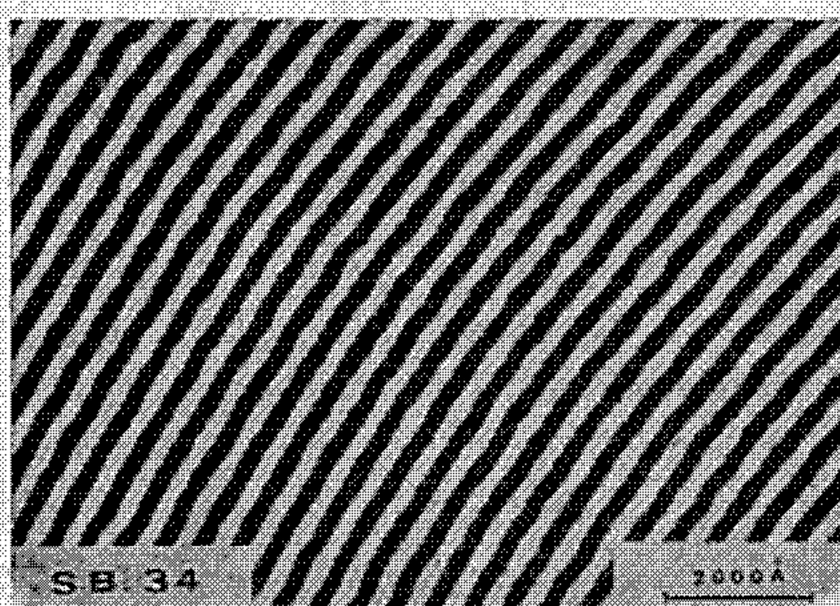


Fig. 3.

nous a permis de retrouver les structures déterminées par diffraction des rayons X et de préciser la nature des structures hexagonales. Nous donnons dans les figures 1, 2 et 3 des exemples de clichés de microscopie électronique correspondant aux trois domaines de composition du copolymère définis plus haut et relatifs à des échantillons solides préparés par polymérisation de solutions contenant 30 ± 1 % de MMA. Dans ces figures, les domaines occupés par le polybutadiène apparaissent en noir, et ceux occupés par le polystyrène en blanc, nos coupes minces ayant été colorées par fixation de OsO_4 sur les doubles liaisons du polybutadiène.

Les figures 1 et 2 présentent toutes deux des sections, par un plan pratiquement perpendiculaire à leur axe, de cylindres parallèles de longueur indéfinie assemblés selon un réseau bidimensionnel hexagonal. Toutefois pour la figure 1, relative au copolymère SB 32, contenant 30,5 % de

polybutadiène, les cylindres sont noirs et par conséquent constitués par les séquences polybutadiène, tandis que pour la figure 2, relative au copolymère SB 36, contenant 71,7 % de polybutadiène, les cylindres sont blancs et renferment les séquences polystyrène dispersées dans le MMA. Le polybutadiène (noir) forme donc dans ce cas la matrice au sein de laquelle sont disposés les cylindres (blancs) formés par la « solution » de polystyrène dans le méthacrylate de méthyle.

La figure 3, relative au copolymère SB 34 contenant 50 % de polybutadiène, présente une série de bandes parallèles, alternativement blanches (contenant les séquences polystyrène dispersées dans le MMA) et noires (contenant les séquences polybutadiène). Elle résulte de la section d'une structure lamellaire par un plan perpendiculaire aux feuillets.

TABLEAU I.

	SB 32.		SB 36.	
	D (Å).	2R (Å).	D (Å).	2R (Å).
Rayons X	380	205	663	460
Microscopie électronique	360	180	710	400

TABLEAU II.

SB 34	d (Å).	d_A (Å).	d_B (Å).
Rayons X	424	253	171
Microscopie électronique	440	240	200

ÉTUDE DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX. — A. *Variation des paramètres structuraux avec la concentration en MMA.* — Nous ne parlerons que des structures hexagonales, la structure lamellaire ayant été étudiée dans une Note précédente ([5]).

1° Lorsque la concentration en MMA augmente, le diamètre 2 R des cylindres augmente pour le copolymère SB 36, mais diminue pour le copolymère SB 32.

2° Durant la polymérisation du MMA, le diamètre des cylindres de polystyrène du copolymère SB 36 diminue tandis que le diamètre des cylindres de polybutadiène du copolymère SB 32 demeure constant; pour ce copolymère, c'est le volume compris entre les cylindres et occupé par le polystyrène qui diminue.

B. *Comparaison des paramètres structuraux déterminés par* RX *et* ME. — Les tableaux I (pour les structures hexagonales) et II (pour la structure lamellaire où $d = d_A + d_B$ avec d_B = épaisseur des lamelles de polybutadiène) illustrent l'accord entre les valeurs des paramètres structuraux déterminés par rayons X et microscopie électronique. Cet accord est excellent : 6 à 15 % suivant les paramètres.

CONCLUSION. — Nous avons montré que, suivant leur composition, les copolymères biséquencés polystyrène-polybutadiène présentent, en présence d'un solvant préférentiel du polystyrène, trois types de structures mésomorphes : hexagonale, si leur composition en polybutadiène est inférieure à 35 %, lamellaire si leur teneur en polybutadiène est comprise entre 35 et 61 % et hexagonale inversée si leur teneur en polybutadiène est supérieure à 61 %. Ces trois types de structure sont conservés dans les copolymères organisés solides, obtenus par polymérisation du solvant qui peut être, soit du méthacrylate de méthyle, soit de l'acétate de vinyle, soit encore du styrène.

La structure hexagonale inversée est une structure nouvelle pour les polymères; elle ne peut pas être distinguée de la structure hexagonale ordinaire par diffraction des rayons X; seule l'étude par microscopie électronique des copolymères organisés solides permet de démontrer son existence avec certitude. La structure hexagonale inversée manifeste un comportement original tant vis-à-vis de la variation de la concentration du solvant que durant sa polymérisation. Enfin, l'accord entre les valeurs des paramètres structuraux déterminés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique est excellent pour la structure hexagonale inversée comme pour les autres structures.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) A. DOUY, R. MAYER, J. ROSSI et B. GALLOT, *Second International Liquid Crystal conference*, Kent, Ohio, août 1968 et *Molecular Crystals and liquid Crystals*, 7, 1969, p. 103.

(2) CH. SADRON, *Angew. Chemie*, Internat. Edit., 2, 1963, p. 248.

(3) A. DOUY et B. GALLOT, *IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Leiden, 1970, Preprint I.22, p. 99.

(4) J. ROSSI, B. GALLOT et CH. SADRON, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 920.

(5) A. DOUY et B. GALLOT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1218.

(Centre de Biophysique moléculaire, avenue de la Recherche Scientifique, 45-Orléans-02, Loiret.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Cinétique et morphologie des dépôts de bore sur le graphite.* Note (*) de MM. **Guy Vuillard**, **Albert Luque** et Mlle **Françoise Augustin**, présentée par M. Paul Laffitte.

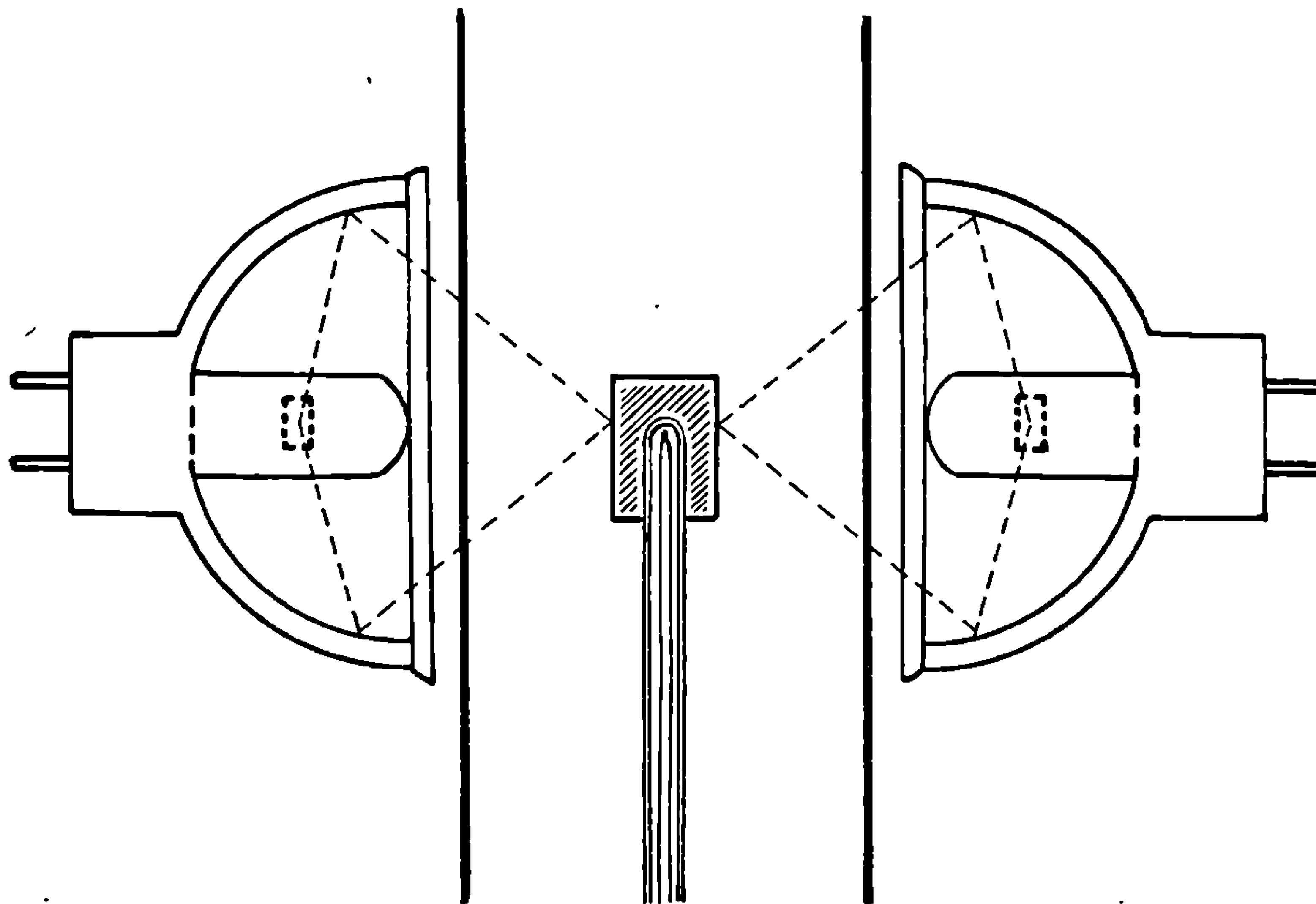
Les dépôts de bore obtenus en réduisant BCl_3 par H_2 au contact d'une surface de graphite industriel à grain très fin, chauffé par rayonnement, sont étudiés. Le bore commence à former une couche mince continue dès 700°C. Mais au bout d'un certain temps, des amas cristallins apparaissent et perturbent la couche continue. Jusqu'à 820°C, les amas cristallins sont constitués de bore α-rhomboédrique; à 1000°C, on trouve essentiellement la phase β-rhomboédrique. Entre 870 et 950°C les deux phases cristallines coexistent.

Dispositif expérimental. — Le réacteur est un tube de silice transparente de 35 mm de diamètre. L'alimentation en réactifs et l'évacuation des résidus gazeux sont réglées par un appareillage du type déjà décrit dans l'étude de la boruration du zirconium (1). Le débit du gaz BCl_3 est de 5 ml.mn^{-1} et celui de l'hydrogène, 50 ml.mn^{-1} environ; la pression dans tout l'appareil étant légèrement supérieure à celle de l'atmosphère. Le faible débit des réactifs permet de suivre aisément les différentes phases du dépôt de bore. La réaction s'effectue au contact d'un prisme à base carrée de 10 mm de côté et 14 mm de haut, placé dans l'axe du tube de silice. Le chauffage est réalisé par quatre lampes de projection « OSRAM » de 150 W, placées en face des parois latérales. Un intervalle de 2 mm sépare les lampes du tube de silice. Les résultats donnés ci-dessous ne concernent que les substrats en graphite industriel à grain très fin : densité, 1,8. Une gaine pyrométrique en alumine, enfoncée aux 2/3 du cube, sert de support au prisme de graphite et de protection au couple thermoélectrique platine-platine rhodié, logé à l'intérieur. La température du substrat est suivie au cours du dépôt par enregistrement de la f. é. m. du couple thermoélectrique protégé.

Au cours d'expériences comparables, où le bloc de graphite est amené lentement à température stationnaire, nous avons constaté une corrélation entre la température de surface et celle du couple axial protégé. En plaçant un couple supplémentaire sur une face latérale du prisme (à 1 mm sous la surface et au centre de la partie chauffée), nous avons obtenu une table des différences de températures. Les plus fortes différences de températures entre la surface du graphite et l'intérieur de la gaine d'alumine (thermocouple de mesure normale) sont de l'ordre de 20°.

La gamme des températures utilisées va de 700 à 1000°C. Ces températures sont basses pour la réaction étudiée, mais les résultats obtenus montrent que l'effet photochimique du chauffage par rayonnement accélère la cinétique de la réaction de réduction de BCl_3.

Cinétique et morphologie des dépôts de bore obtenus. — 1° *Températures de surface comprises entre* 700 *et* 820°C. — La première apparition visible à l'œil nu se manifeste par une tache grise sur la partie la plus chaude du plan considéré, au bout de 60 à 20 mn suivant la température. Il s'est formé une couche de bore gris noir, très mince : 2 à 4 μ, facilement rayée, qui semble constituée par du bore dit amorphe, généralement cité dans la littérature [(2), (3), (4)] comme la forme produite par ce genre de réaction. Sur cette couche continue, se développent ensuite



Coupe du four
utilisant quatre lampes de projection « OSRAM » Halogen n° 64.635 de 150 W.

des amas cristallins isolés, rougeâtres. Plus la température est élevée, plus la germination des cristaux marrons est rapide et dense. L'étude microscopique montre que les amas cristallins prennent racine dans la couche grise continue. Lorsque les cristaux marrons sont détachés, la couche de bore continue est arrachée, laissant à nu le substrat de graphite. Inversement, on voit, sur les grains détachés, le fragment de la couche grise étroitement soudée au grain de bore marron.

L'étude aux rayons X montre que le bore marron est formé d'agrégats microcristallins où la variété prédominante est le bore α-rhomboédrique.

2° *Dépôts à* 870°. — Le dépôt se forme plus rapidement, mais les résultats sont comparables. La couche grise continue se développe d'abord, atteint 3 ou 4 μ, puis des amas cristallins apparaissent, grossissent et deviennent de plus en plus nombreux. Les grains marrons sont essentiellement formés

de bore α-rhomboédrique; mais on voit apparaître sur les diagrammes Debye-Scherrer deux raies : 5,04 et 4,68 Å correspondant à la phase β-rhom-boédrique du bore. Les grains marrons se détachent facilement, restant soudés au bore gris de la couche continue dont un fragment est arraché.

3° *Dépôts à* 1000°C. — La formation du dépôt comprend toujours deux phases :

— Une couche continue gris noir commence à recouvrir uniformément la surface du graphite, remplissant les pores éventuels, nivelant le plan support. Cette couche « primaire » est très dure. Elle présente quelquefois des anomalies au contact bore-graphite : soulèvement par plaque, décollement, etc. Sur cette couche d'épaisseur à peu près constante se forment des grains noirs. Ceux-ci apparaissent lorsque la couche primaire atteint 10 μ environ. Les grains noirs sont étroitement soudés à la couche continue. Les rayons X montrent qu'ils sont constitués de bore β-rhomboédrique.

Les résultats de radiocristallographie dont il est fait état, ont été obtenus par la méthode des poudres Debye-Scherrer. Les poudres sont produites par broyage des grains détachés de la surface du dépôt avec une pince. En prenant l'exemple de dépôts formés à 950°C, il a été possible de recueillir séparément sur une même face du prisme des grains marrons et des grains noirs. Les diagrammes ont alors montré indiscutablement que les cristaux noirs sont β-rhomboédriques et que les grains marrons sont α-rhomboédriques.

En conclusion, la réaction de réduction de BCl_3 par l'hydrogène a lieu dès 700°C sur le graphite chauffé par rayonnement. Le dépôt de bore commence, dans tous les cas étudiés, par une couche continue. Après un temps plus ou moins long suivant la température, des grains cristallins se forment. Les grains sont essentiellement formés de bore α-rhomboédrique de 700 à 820°C. A partir de 1000°C on ne trouve que le bore β-rhomboédrique. Entre 870 et 950°C, on trouve les deux phases cristallines côte à côte.

L'apparition d'un germe cristallin sur la couche continue est désastreuse pour le revêtement du graphite. En effet, l'étude micrographique des coupes perpendiculaires au dépôt montre que la formation d'un amas cristallin provoque une lacune sous la couche de bore, qui se soulève, se détache du substrat et devient extrêmement fragile.

L'ensemble de ce travail montre que la réduction de BCl_3 provoquée en chauffant la surface de carbone par rayonnement se produit à des températures inférieures de 200°C environ à celles que l'on utilise pour réduire BCl_3 sur le carbone chauffé par effet Joule. De même, les formes

cristallines du bore apparaissent à des températures plus basses que celles qui sont observées généralement.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) A. Walder, *Thèse 3e cycle*, O. N. E. R. A., Paris, 1966.

(2) C. P. Talley, L. E. Line et Q. D. Overman, *Preparation and Properties of massive amorphous elemental Boron*, p. 94 à 104; *Boron*, vol. I, Proceed. Conference on Boron, Plenum Press, 1960.

(3) C. Feldman, F. Ordway et W. Zimmerman, *Vacuum Deposited Amorphous Boron Films*, p. 235 à 260; *Boron*, vol. II, Paris, Intern. Symposium Plenum Press, 1965.

(4) P. F. Lindquist, M. L. Hammond et R. H. Bragg, *J. Appl. Phys.*, 39, n° 2, 1968, p. 5152 à 5162.

(C. N. R. S., Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures et Faculté des Sciences d'Orléans, 45-Orléans, 02, Loiret.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie en phase gazeuse de complexes métalliques de la thénoyltrifluoroacétone.* Note (*) de M. **Pierre Jacquelot** et Mlle **Germaine Thomas**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons préparé les chélates métalliques de la thénoyltrifluoroacétone avec les cations Be (II), Al (III), V (IV), Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), et nous avons étudié la possibilité de leur élution en chromatographie en phase gazeuse.

Comme un grand nombre de β-dicétones, la thénoyltrifluoroacétone (TTAH) très connue pour son pouvoir extractant, forme des complexes métalliques de stabilité thermique et de volatilité telles que leur séparation par sublimation fractionnée est possible ([1]). Au cours d'un travail ayant pour objet la caractérisation et le dosage par chromatographie en phase gazeuse de cations métalliques sous forme de complexes [([2]), ([3])] nous nous somme intéressés à l'élution des thénoyltrifluoroacétonates de plusieurs cations.

1. Préparation des thénoyltrifluoroacétonates. — Afin de pouvoir mettre en évidence de façon certaine l'élution des chélates et une réponse linéaire du détecteur, nous avons tenu à obtenir les produits purs sous forme cristallisée. Le mode de préparation, analogue à celui de Berg ([1]) est le suivant : A une solution à 1 % de thénoyltrifluoroacétone dans l'éthanol, on ajoute à chaud un léger excès d'une solution aqueuse à 5 % de sel métallique (en général nitrate) tamponnée immédiatement avant emploi par addition de 5 g d'acétate de sodium pour 100 ml de solution. On chauffe en agitant jusqu'à apparition des premiers cristaux de produit. Après refroidissement, le complexe est recueilli sur filtre, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, et purifié par trois recristallisations successives dans l'éthanol. La pureté de chaque chélate est vérifiée par microanalyse élémentaire, et le taux d'hydratation confirmé par thermogravimétrie. Nous avons ainsi obtenu les produits suivants :

$Be(TTA)_2$	$Mn(TTA)_2, 2H_2O$
$Al(TTA)_3$	$Fe(TTA)_3$
$Vo(TTA)_2$	$Co(TTA)_2, 2H_2O$
$Cr(TTA)_3$	$Ni(TTA)_2, 2H_2O$
	$Cu(TTA)_2$

Tous sont insolubles dans l'eau, et ne sont d'ailleurs pas mouillables; ils sont solubles dans l'acétone et divers solvants tels que le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, etc. à l'exception des complexes hydratés qui ne sont solubles que dans l'acétone ou dans des mélanges acétone-autre solvant.

2. Mise au point des conditions expérimentales de la chromatographie en phase gazeuse des thénoyltrifluoroacétonates. — Nous avons étudié systématiquement les quatre grands types de colonnes habituellement utilisées en C. P. G. :

— Les *colonnes classiques* avec un taux d'imprégnation supérieur à 5 % n'ont pas donné de résultats satisfaisants : les chélates sont certainement retenus dans la colonne. Nous avions d'ailleurs remarqué, lors des études préalables en thermogravimétrie, la très facile recondensation des complexes.

— Les *colonnes capillaires*, et les *colonnes capillaires remplies*, ont donné jusqu'à présent des résultats peu ou pas reproductibles.

— Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec des *colonnes classiques « lightly loaded columns »* dont le taux d'imprégnation ne dépasse pas 0,1 %. Ces colonnes sont silanisées et imprégnées *in situ* par la méthode décrite par Averill ([4]). Tout d'abord, nous avons préparé plusieurs colonnes de même longueur, mais en imprégnant le support (billes de verre) avec différentes phases stationnaires. Pour les chélates métalliques, le choix d'une phase stationnaire est assez restreint car elle doit présenter une bonne stabilité thermique et une polarité très faible. Nous avons testé l'Apiézon L, l'huile DC 710 et la graisse SE 30.

Les résultats les meilleurs ont été obtenus avec l'huile DC 710 : nous pensons que les groupements phényle fixés sur la chaîne siliconée augmentent l'efficacité sans pour cela retenir le complexe de manière irréversible. La concentration optimale en huile DC 710 dans la solution utilisée pour l'imprégnation (chlorure de méthylène) est de 1 %.

Afin de mettre en évidence, pour le supprimer, un éventuel « gel » des chélates dans la colonne, nous avons effectué pour des températures comprises entre 195 et 260°C une série d'essais en enregistrant non seulement la sortie des complexes, mais aussi la courbe de dégazage obtenue en élevant ensuite rapidement la température d'une trentaine de degrés. Tandis que le pic du chélate devient de plus en plus net et symétrique, le pic de dégazage, important aux températures les plus basses, disparaît complètement lorsque la température d'élution atteint environ 250°C. D'une manière générale, sauf pour les chélates les plus volatiles, nous n'avons pas utilisé par la suite des températures de colonnes inférieures à 240°C.

En résumé nous proposons pour l'obtention des meilleurs résultats pour la chromatographie en phase gazeuse des thénoyltrifluoroacétonates les conditions opératoires suivantes :

— colonne en verre « pyrex » de 2,3 m de longueur, et de diamètre intérieur 4 mm, remplie de billes de verre calibrées entre 60 et 80 mesh, silanisées et imprégnées *in situ* à l'aide d'une solution de chlorure de méthylène à 1 % de DC 710.

— températures : d'injection, 270°C, de colonne, 257°C, du détecteur à ionisation de flamme, 300°C;

— débit du gaz vecteur (hélium) : 75 ml/mn.

Dans ces conditions, tous les chélates sont élués sauf ceux de fer (III) et de manganèse (II). Ils se classent par ordre croissant de temps de rétention variant de 30 s à 4 mn, de la manière suivante : chélates de Be (II), Cu (II), Al (III), Co (II), Ni (II), Cr (III), V (IV).

Seul Tsurumatsu [5] avait publié en 1966 des résultats concernant l'élution du thénoyltrifluoroacétonate d'aluminium, sur une colonne classique de 4 m de longueur, présentant un taux d'imprégnation de 20 %. Il utilisait des injections minimales de 10 μl d'une solution benzénique concentrée (20 g/l), ce qui à notre avis met en évidence la rétention irréversible d'une partie importante du complexe sur les colonnes à fort taux d'imprégnation. Très récemment, nous avons eu connaissance des travaux de Butts [6] sur quelques chélates de la benzoyltrifluoroacétone et de la thénoyltrifluoroacétone avec certains cations trivalents. Cet auteur utilise comme nous des colonnes classiques à faible taux d'imprégnation.

Nous pensons compléter les résultats ici présentés par une étude des possibilités de séparation et d'analyse quantitative de cations par chromatographie en phase gazeuse de leurs chélates [7].

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) E. W. Berg et K. P. Reed, *Anal. Chim. Acta.*, 1968, p. 207.
(2) P. Jacquelot et G. Thomas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3167.
(3) P. Jacquelot et G. Thomas, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) W. Averill, *J. Gas. Chrom.*, 1, 1963, p. 34.
(5) M. Tsurumatsu, *Bunseki Kagaku*, 15, 1966, p. 181.
(6) W. C. Butts, Iowa State University, Ph. D., 1968.
(7) Ce travail est effectué en collaboration avec la Société ELF-ERAP.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Molybdostannisilicates réduits, en milieu acide.* Note (*) de MM. Michel Fournier, René Massart et Pierre Souchay, présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation d'un dérivé molybdostannisilicique réduit à quatre électrons et renfermant deux moles d'étain est décrite. En solution aqueuse, ce dérivé évolue en isomère IV β de l'acide silicomolybdique après formation de deux dérivés réduits contenant une mole d'étain.

Dans une Note précédente [1], il a été montré que la réduction d'une mole d'acide silicomolybdique α non réduit (noté 0α) par deux moles de $SnCl_2$ conduit à des dérivés réduits à quatre électrons, substitués par Sn(IV), notés A[Sn IVα] et B[Sn IVα], dont les polarogrammes diffèrent nettement de ceux des acides silicomolybdiques α et β réduits à 4 électrons (IVα et IVβ) [[2], [3]]. En solution aqueuse A évolue rapidement vers B, mais se trouve stabilisé en milieu eau-dioxanne 50 %. La présente étude se rapporte à l'isolement, l'analyse et l'évolution du composé A en milieu acide.

Préparation et analyse du composé A[Sn IVα]. — Une mole d'acide silicomolybdique α est réduite par deux moles de chlorure stanneux en milieu dioxanne-eau 50 % (|Mo| ∼ 0,30 M), l'acidité de la solution étant de 0,5 M en HCl. Le dérivé A est obtenu quantitativement et instantanément; son polarogramme (électrode de platine tournante, HCl 1 M) a l'allure de celui représenté sur la figure 2 *a*. La précipitation de l'acide correspondant, par HCl ou $HClO_4$ ne conduit, dans les meilleures conditions, ($|HClO_4| = 3$ M) qu'à un mélange des acides IVα et A[Sn IVα] en raison de la destruction partielle du complexe; si l'acidité est supérieure, A est entièrement décomposé. Seul un sel de tétraméthylammonium (TMA) peu soluble a été isolé, dont la mise en solution nécessite le retour à la forme acide par agitation, sous argon, en présence de résine « Dowex » forme acide, en milieu eau-dioxanne 50 %. Après dissolution la résine est séparée par filtration et un contrôle par polarographie effectué aussitôt montre que la solution contient alors uniquement A[Sn IVα].

L'analyse de A est réalisée sur le sel de TMA. Le degré de réduction est déterminé par manganimétrie après attaque de l'échantillon en milieu sulfurique. Mo est dosé, après oxydation par H_2O_2 en milieu alcalin et décomposition, sous forme de permolybdate jaune en milieu sulfurique 2 N [4]; les perstannates éventuellement formés sont incolores et n'interfèrent pas. L'étain est dosé par polarographie en milieu HCl 5 M, après précipitation de l'hydroxyde stannique vers pH 5, centrifugation et dissolution en milieu chlorhydrique 5 M. Dans ces conditions de précipitation (Mo en excès) l'hydroxyde formé renferme du molybdène dans le rapport Mo/Sn = 1 [5], mais les vagues de Sn se séparent suffisamment

de celles de Mo pour permettre le dosage par comparaison aux solutions étalons qui ont suivi le même traitement. La silice est dosée sous forme d'acide silicomolybdique selon une méthode précédemment décrite [6] après élimination de l'étain sous forme d'hydroxyde. L'ion tétraméthylammonium est dosé par détermination simultanée du carbone et de l'azote présents dans l'échantillon.

Pour 1 g de substance A les résultats suivants :

$|Mo|_T = 4{,}23.10^{-3}$ mole, $|Si| = 3{,}88.10^{-4}$ mole, $|Sn| = 8{,}50.10^{-4}$ mole,
$|Mo^V| = 1{,}79.10^{-3}$ mole, $|N| = 2{,}57.10^{-3}$ mole, $|C| = 8{,}30.10^{-3}$ mole,

conduisent à une formule du type $\left[\text{Si}\,{}^{Mo_6^{VI}}_{Mo_4^{V}}\,Sn_2^{IV}O_{37+x}H_{2x}\right]^{6-}6(TMA)^+, nH_2O$.

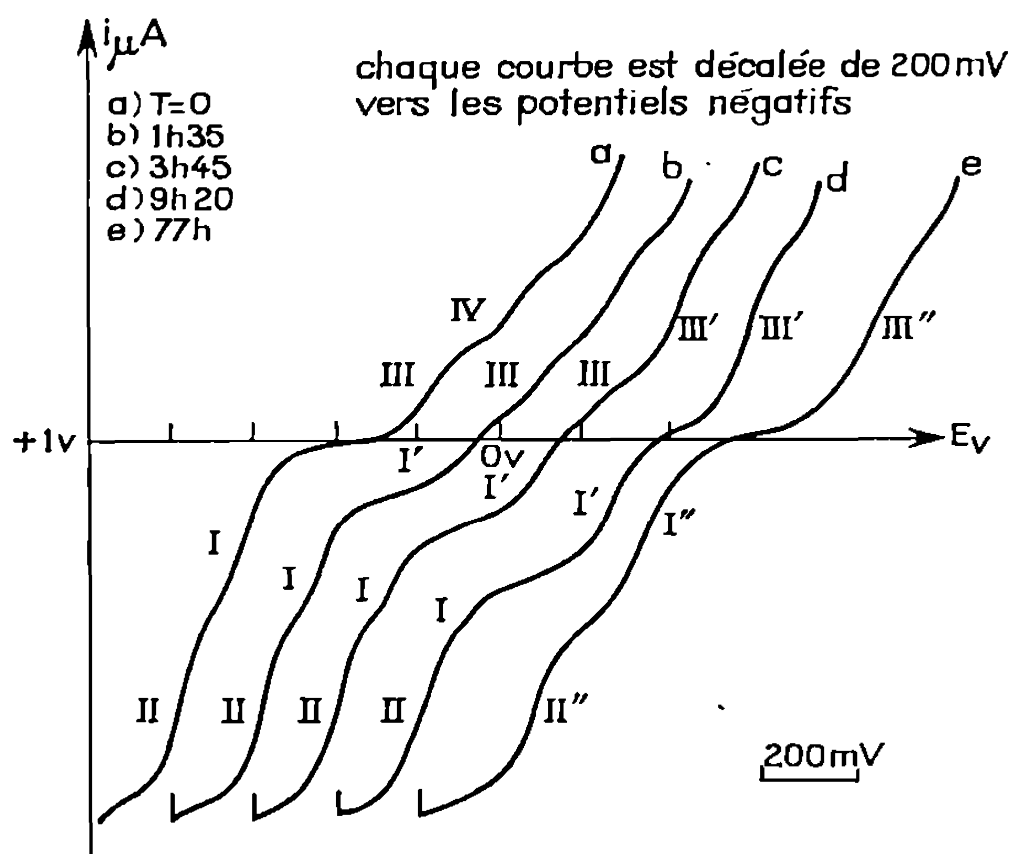


Fig. 2.

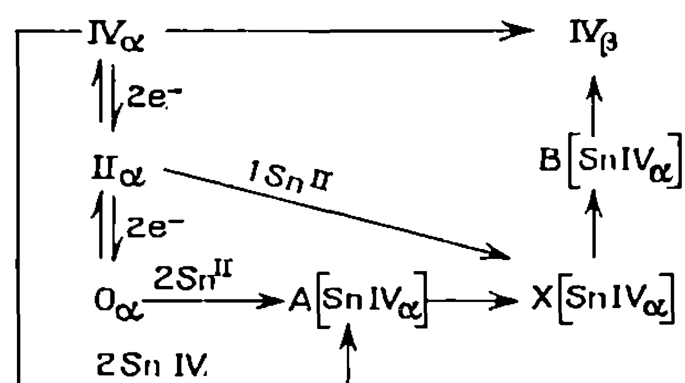


Fig. 4

Transformation A[Sn IVα] → B[Sn IVα] → IVβ en solution aqueuse. — Une prise d'essai de la solution de l'acide A[Sn IVα] est introduite en milieu HCl 0,5 M sans dioxanne (concentration finale évaluée en Mo : $4{,}74.10^{-3}$ M) et l'évolution de la solution est suivie par spectrophotométrie et polarographie sur électrode de platine. On peut distinguer trois étapes :

Première étape : Observée en environ 9 h. Les courbes spectrophotométriques passent pas deux points isobestiques (5 500-7 800 Å) (*fig.* 1), ce qui indique que la solution ne renferme que deux espèces absorbantes, mais sans tendre vers le spectre du composé B précédemment décrit [1] et représenté sur la figure 3 *d*. Le polarogramme de la solution évolue (*fig.* 2, courbes *a*, *b*, *c* et *d*). La première vague anodique de A (I : + 0,66 V) disparaît progressivement au profit d'une nouvelle vague moins positive (I' : + 0,32 V). Dans la partie cathodique les deux vagues d'un électron du composé A (III : + 0,18 V; IV : 0 V) laissent place à une vague de deux électrons (III' : 0 V).

Deuxième étape : Au-delà de 9 h. Les spectres s'écartent des points isobestiques et tendent vers le spectre de B. Cette transformation, beaucoup plus lente que la précédente, se traduit également par une nouvelle transformation du polarogramme (*fig.* 2, courbe *e*). Les vagues de B (II″ : + 0,72 V; I″ : + 0,52 V) apparaissent progressivement. Au bout de 77 h l'évolution n'est pas encore terminée. Pour accélérer la réaction, une solution de A ($|Mo| = 6,75.10^{-3}$M) est portée à 55°C. La première

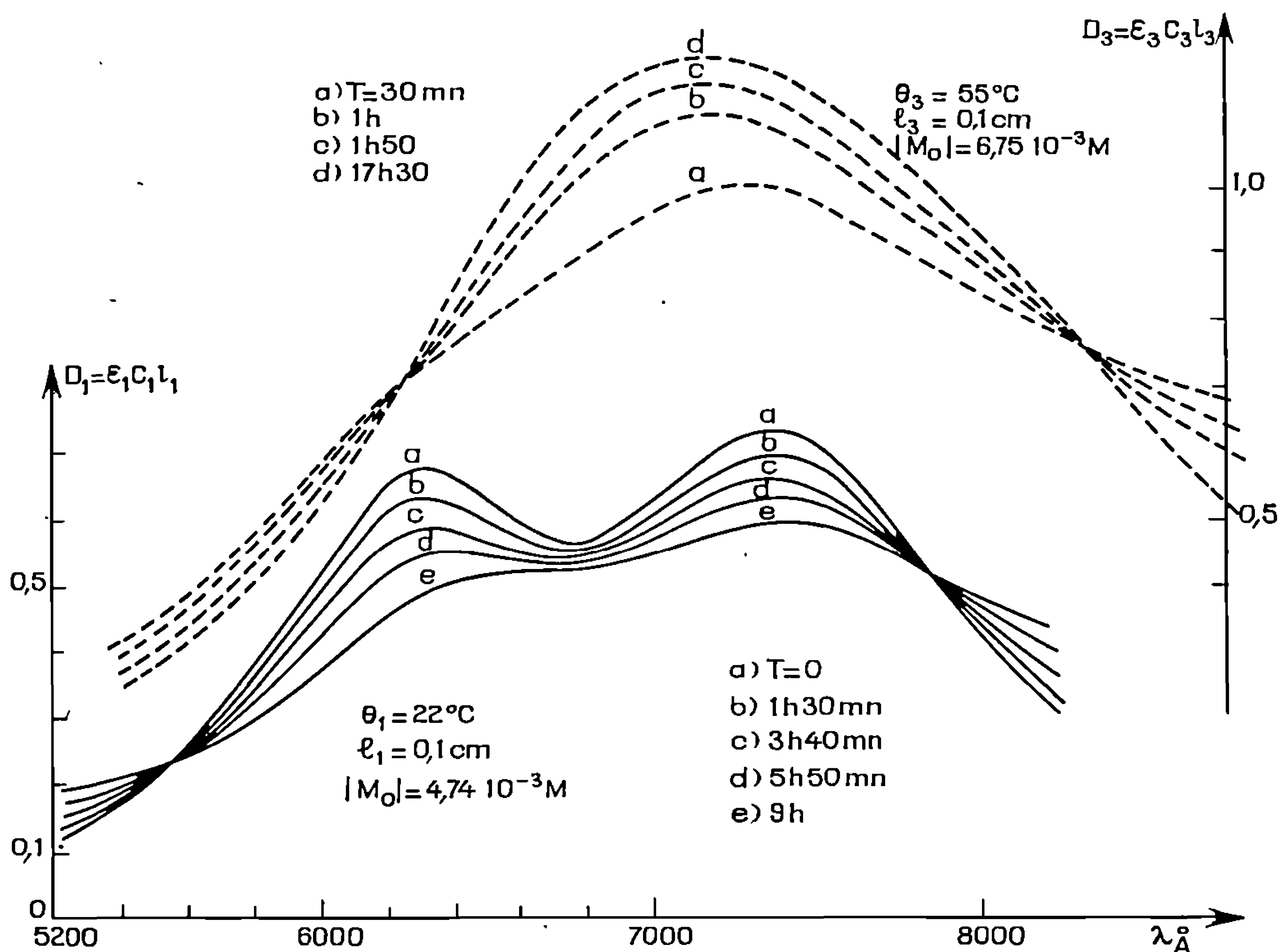


Fig. 1 (——). Fig. 3. (- - -).

transformation est alors terminée au bout de 30 mn. Les courbes spectrophotométriques suivantes passent alors par deux points isobestiques (6 240-8 340 Å) jusqu'à l'obtention du spectre de B (*fig.* 3, *d*). Au cours de cette dernière réaction la solution, à nouveau, ne renferme plus que deux espèces absorbantes.

Ainsi, en milieu HCl 0,5 M la transformation A [Sn IV α] → B [Sn IV α] se fait par l'intermédiaire d'une nouvelle espèce X [Sn IV α] dont le polarogramme et le spectre sont indiqués respectivement sur les figures 2 (courbe *d*) et 1 (courbe *e*). En milieu eau-dioxanne 50 % les solutions de l'acide A évoluent également, mais très lentement, en composé B (plusieurs mois à température ordinaire).

Dans les deux cas la réaction s'accompagne de la précipitation d'hydroxyde stannique.

Troisième étape : Une fois obtenue à 55°C la solution de B évolue très lentement; portée, par exemple, plusieurs heures à 70°C elle évolue en isomère IVβ de l'acide silicomolybdique. Nous avons constaté que dans les mêmes conditions une solution d'acide IVα s'isomérise également en IVβ au bout de 3 jours.

La précipitation d'hydroxyde stannique lors de la transformation A $\rightarrow$ B suppose que X et B ne renferment plus qu'un atome Sn. On peut le vérifier en faisant réagir mole à mole une solution de $SnCl_2$ et une solution du dérivé réduit à deux électrons de l'acide silicomolybdique (IIα). En solution aqueuse (HCl 0,5 M), B[Sn IVα] est formé instantanément.

En milieu eau-dioxanne 50 % la transformation X $\rightarrow$ B étant très ralentie X est alors obtenu immédiatement pratiquement pur.

En résumé, la réaction Oα + 2 Sn (II) conduit au dérivé IVβ après formation de trois espèces intermédiaires A, X et B comprenant respectivement 2, 1 et 1 moles d'étain (*fig.* 4).

Nous avons pu constater que si nous partons de IVα ou de A purs, les vitesses des réactions de transformation IVα + $2Sn^{IV} \rightarrow$ A ou A $\rightarrow$ X sont faibles. Par contre, dans le cas où la réaction de substitution accompagne la réaction de réduction (IIα + $1 Sn^{II} \rightarrow X \rightarrow B$; O$\alpha$ + $2 Sn^{II} \rightarrow A \rightarrow X$) ces vitesses sont élevées.

Il faut en conclure que les mécanismes sont différents; une étude cinétique, utilisant notamment une méthode par flux stoppé, est entreprise pour les interpréter.

Une étude rapide montre que la réduction de l'acide Oα par Ti(III) ou Cr(II) s'accompagne également d'une substitution d'atomes Mo par Ti ou Cr conduisant aux dérivés molybdotitani (chromi) silicates réduits correspondants (spectres et polarogrammes voisins de ceux des molybdostannisilicates).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) MASSART, FOURNIER et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1805.
(2) MASSART, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 285.
(3) MASSART, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 365.
(4) CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 1961.
(5) Résultats non publiés.
(6) MASSART, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie IV,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale des spinelles* $CuCr_xMn_{2-x}O_4$ *par diffraction des rayons X et des neutrons.* Note (*) de MM. **Roger Moret**, **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de la substitution du chrome par le manganèse sur la distorsion tétragonale ($c/a < 1$) de $CuCr_2O_4$ est mise en évidence. L'effet distordant de Cu^{2+} dans les sites tétraédriques est inhibé par une concentration de manganèse dans les octaèdres voisine de 20 %.

L'étude structurale des composés du diagramme ternaire $CuFe_2O_4$-$CuCr_2O_4$-Mn_3O_4 et plus particulièrement du système



$$x\,Mn_3O_4 + (1-x)\,Cu(FeCr)O_4$$

a déjà fait l'objet de Notes précédentes [(1), (2), (3)]. Les mêmes méthodes de préparation et l'exploitation analogue des résultats obtenus par la diffraction des rayons X et des neutrons ont été appliquées au système $CuCr_xMn_{2-x}O_4$.

La préparation s'effectue par calcination du mélange des nitrates de cuivre, chrome et manganèse, broyage du mélange d'oxydes obtenu et chauffage à 750°C durant une semaine. Le choix de cette température est particulièrement important car à 700°C apparaissent des traces de Mn_2O_3 pour les spinelles riches en manganèse. D'autre part, dès 800°C il y a formation de CuO. Les échantillons sont trempés à l'air depuis 750°C.

1. Les paramètres cristallins sont déterminés à l'aide de diagrammes de poudre (CuK_α).

Trois domaines de phases sont mis en évidence :

— $0 \leq x \leq 1,4$ composés cubiques;

— $1,4 < x < 1,7$ domaine biphasé : cubique + tétragonal $c/a < 1$;

— $1,7 \leq x \leq 2$ composés tétragonaux : $c/a < 1$.

La figure 1 représente la variation des paramètres cristallins avec la composition. L'arête a de la maille cubique passe par un minimum pour $CuCrMnO_4$. Les résultats de Miyahara (4) montrent également l'existence d'un tel minimum mais diffèrent des nôtres par l'étendue du domaine biphasé placé entre $x = 1,1$ et $1,9$. La méthode de préparation utilisée par cet auteur (chauffage des oxydes à 800°C pendant 3 jours) ne nous a pas permis d'obtenir des spinelles purs.

2. Les mesures d'intensités de diffraction des rayons X (CoK_α) et des neutrons ont été effectuées sur des composés significatifs correspondant aux valeurs suivantes de $x = 0,5$, 1, $1,4$ et $1,7$. La méthode de traitement des intensités en vue de la détermination de la déformation du réseau et de la localisation des cations a été exposée précédemment (5).

a. Composés cubiques. — Les résultats présentés sur la figure 2 permettent de faire les remarques suivantes :

— le cuivre occupe à 80 % les sites tétraédriques;

— la variation du pourcentage de manganèse dans les octaèdres est linéaire et traduit le remplacement du chrome par le manganèse;

— le chrome se trouve en totalité dans les octaèdres comme dans tous les composés de ce type.

La déformation du réseau spinelle des oxygène est caractérisée par $u = 2\pi x = 94 \pm 1^{\circ}$.

b. Composé tétragonal. — Le composé $CuCr_{1,7}Mn_{0,3}O_4$ appartient au groupe d'espace $I\bar{4}2d$ [6]. Seule la diffraction des rayons X a été utilisée

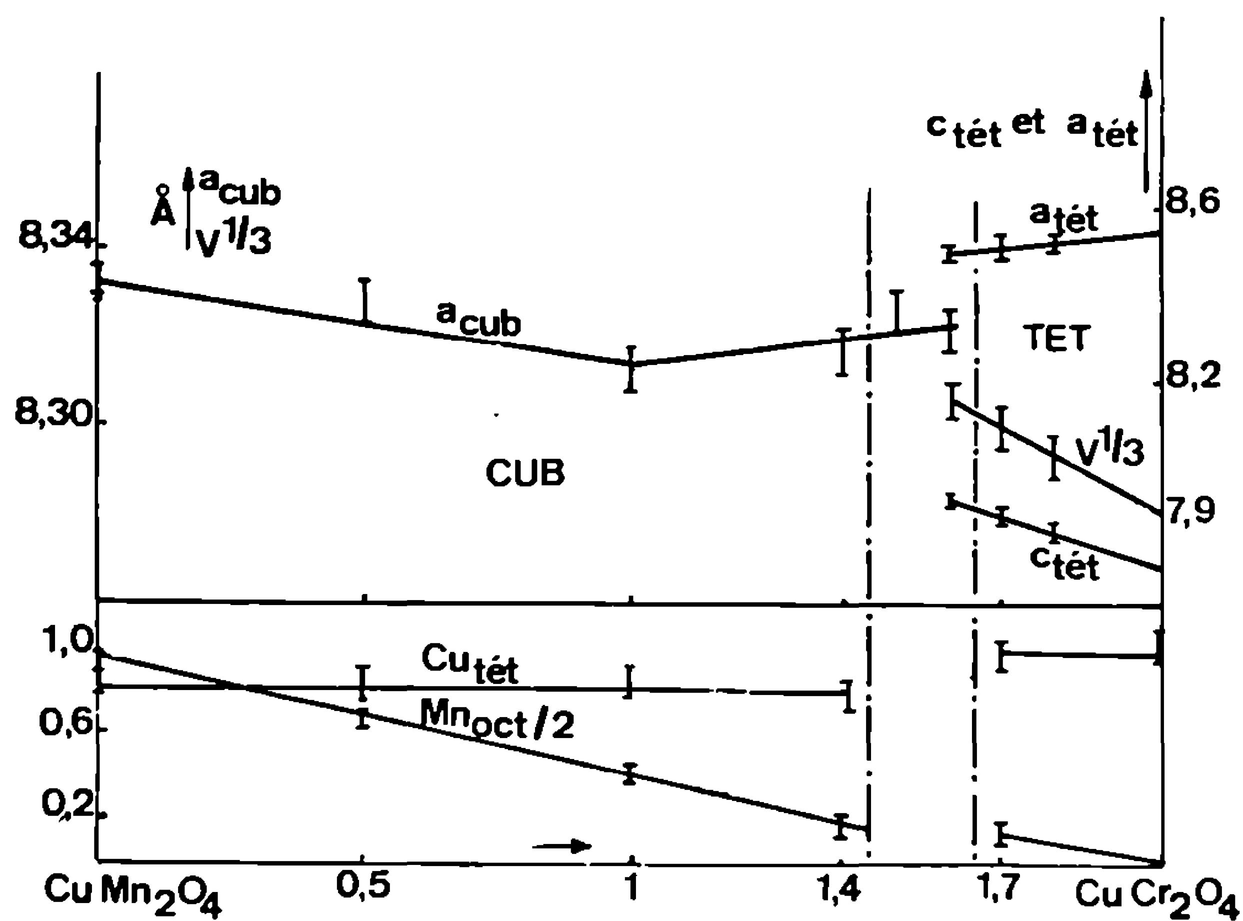


Fig. 1. Fif. 2.

Fig. 1. — Variation des paramètres cristallins avec la composition à 750°C.

Fig. 2. — Pourcentages de cuivre dans les sites tétraédriques et de manganèse dans les sites octaédriques.

pour l'étude de ce composé. La méthode de calcul est basée sur la minimisation du facteur d'accord qui joue sur le facteur d'inversion du cuivre et sur quatre paramètres structuraux.

L'inversion du cuivre est très faible (0,05) et nous pouvons écrire le spinelle sous la forme $(Cu_{0,95}Mn_{0,05})(Cu_{0,05}Mn_{0,25}Cr_{1,7})O_4$ qui montre la répartition des atomes dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Les positions des oxygène et des sites tétraédriques et octaédriques occupés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU.

	x.	*y*.	*z*.
4 (*a*).................	0	0	0
8 (*d*).................	0,490	1/4	1/8
16 (*e*).................	0,280	0,055	0,095

Ces valeurs diffèrent sensiblement de celles obtenues par Prince [6] pour $CuCr_2O_4$. Une étude par diffraction des neutrons devrait être effectuée

pour vérifier ces résultats. La figure 3 représente les positions et déformations de quatre tétraèdres d'oxygène inoccupés autour d'un tétraèdre occupé.

Les cotes z des atomes, indiquées sur cette figure montrent que l'environnement tétraédrique idéal du spinelle non distordu n'est plus respecté et les liaisons Cu-O se rapprochent de la configuration carrée plane. D'autre part, les quatre tétraèdres vides adjacents par un sommet à un tétraèdre plein tournent en sens inverse (*fig.* 3).

3. La déformation tétragonale est caractérisée par une discontinuité et un changement du sens de variation du volume de la maille ($V^{1/3}$ décroît de 8,32 à 8,28 Å). Cette déformation s'accompagne de la migration du

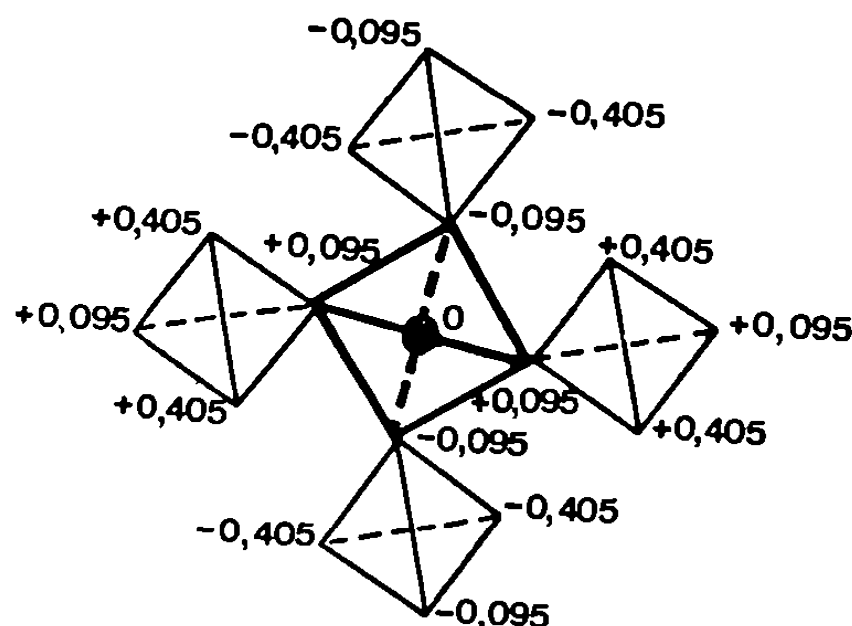


Fig. 3. — Positions et déformations des tétraèdres dans $CuCr_{1,7}Mn_{0,3}O_4$ suivant un plan perpendiculaire à l'axe *c*.

cuivre vers les sites tétraédriques, compensée par le passage du manganèse dans les octaèdres (*fig.* 2). Dans $CuCr_2O_4$ le cuivre se trouve entièrement dans les tétraèdres et à l'état d'oxydation 2^+. La substitution du chrome par le manganèse affaiblit la distorsion et une concentration d'environ 20 % de manganèse dans les octaèdres l'inhibe totalement.

Nous avons donc montré qu'en présence de chrome le manganèse influe considérablement sur l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} placé dans un environnement tétraédrique. La connaissance des états d'oxydation du cuivre et du manganèse devrait préciser ce résultat.

(*) Séance du 11 janvier 1971.
(1) Baffier et Huber, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1802.
(2) Baffier et Huber, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1956.
(3) Baffier et Huber, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2048.
(4) Miyahara, Muramori et Tokuda, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1490.
(5) Baffier et Huber, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521.
(6) Prince, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 554.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouvel oxyde ternaire de lithium-fer (III)* : Li_5FeO_4. Note (*) de MM. **Gilbert Demoisson**, **François Jeannot**, **Charles Gleitzer** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de Li_2O sur Fe_2O_3 ou $LiFeO_2$ entre 500 et 900°C, un composé de formule Li_5FeO_4 est préparé. Il a deux formes allotropiques avec un point de transition de 800°C. Ces deux variétés, isotypes de leurs homologues à l'aluminium et au gallium, sont orthorhombiques. Les mesures magnétiques montrent que les ions Fe^{3+} sont magnétiquement dilués. Le diagramme Fe-Li_2O-Fe_2O_3 est donné à 700°C.

Dans le cadre d'une étude des composés oxygènes du fer, nous avons entrepris l'action de l'oxyde de lithium sur l'oxyde ferrique sous une pression d'oxygène atteignant 300 bars.

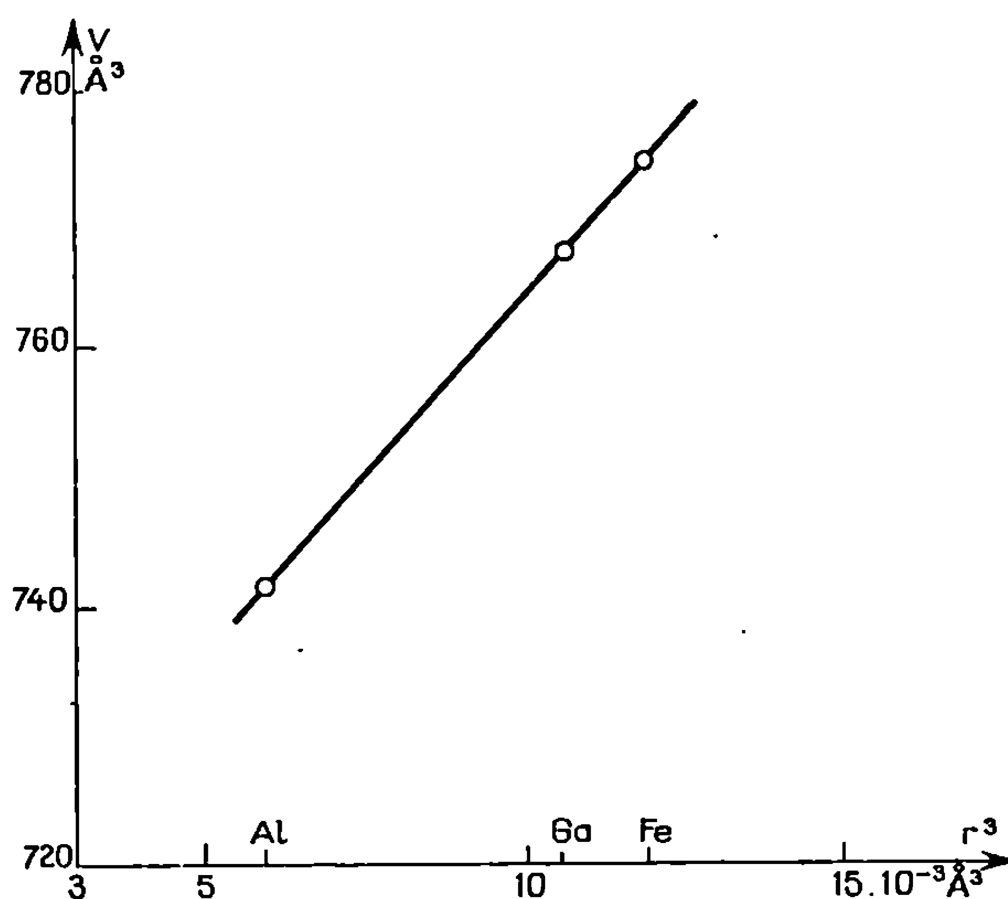


Fig. 1.

Vers 500°C on observe à côté de $LiFeO_2$, dont le paramètre a d'ailleurs diminué, une deuxième phase qui s'avère finalement être constituée de fer trivalent uniquement. On peut d'ailleurs l'obtenir par action de Li_2O sur Fe_2O_3 ou sur $LiFeO_2$ dans une atmosphère non oxydante (azote désoxygéné) et surtout soigneusement épurée de toute trace de vapeur d'eau. La nacelle employée est en argent ou en alumine.

Pour déterminer la composition chimique de l'oxyde ternaire obtenu, les rayons X et l'analyse chimique ont été employés. La première méthode situe la composition aux environs de la valeur 5 du rapport Li/Fe. La

α (basse température).					β (haute température).				
N°	d_{mes}.	I.	*h k l.*	d_{cacl}.	N°	d_{mes}.	I.	*h k l.*	d_{calc}.
1.....	5,33	3	1 1 1	5,30	1.....	4,62	10	1 1 0	4,58
2.....	4,12	8	1 0 2	4,11	2.....	3,79	10	1 0 1	3,77
3.....	3,77	10	2 1 1	3,76	3.....	3,26	4	1 1 1	3,26
4.....	2,79	2	1 1 3	2,77	4.....	3,24	0,5	2 0 0	3,24
5.....	2,77	0,5	1 3 1	2,76	5.....	3,23	0,5	0 2 0	3,23
6.....	2,65	10	2 2 2	2,65	6.....	2,67	9	2 0 1	2,66
7.....	2,56	2	0 2 3	2,55	7.....	2,47	7	2 1 1	2,46
8.....	2,55	1,5	2 3 0	2,54	8.....	2,07	2	1 1 2	2,07
9.....	2,46	4	2 1 3	2,46	9.....	2,05	1,5	3 1 0	2,05
10.....	2,45	2,5	1 3 2	2,45	10.....	1,968	3	0 3 1	1,956
11.....	2,11	1	1 3 3	2,10	11.....	1,873	1,5	1 3 1	1,872
12.....	2,07	1,5	4 0 2	2,06	12.....	1,820	0,5	2 1 2	1,810
13.....	2,01	1,5	1 2 4	2,00	13.....	1,810	0,5	1 2 2	1,809
14.....	1,993	1	1 4 2	1,997	14.....	1,697	1	3 2 1	1,675
15.....	1,964	4	3 3 2	1,957	15.....	1,683	1,5	2 3 1	1,674
16.....	1,806	1	4 1 3	1,805	16.....	1,641	5	2 2 2	1,628
17.....	1,708	3	4 2 3	1,707	17.....	1,629	2	4 0 0	1,620
18.....	1,683	1,5	5 1 2	1,681	18.....	1,627	2	0 4 0	1,618
19.....	1,630	4	4 0 4	1,627	19.....	1,542	1,5	0 4 1	1,528
20.....	1,626	7	4 4 0	1,622	20.....	1,497	1,5	1 0 3	1,503

α	β
$a = 9,191$ Å,	$a = 6,479$ Å
$b = 9,142$ Å,	$b = 6,472$ Å
$c = 9,215$ Å,	$c = 4,634$ Å
$v = 774,28$ Å^3,	$v = 194,49$ Å^3
$d_{calc} = 2,65$,	$d_{calc} = 2,64$
$d_{mes} = 2,60$.	$d_{mes} = 2,63$

seconde consiste à opérer avec un excès de lithium par rapport à la valeur 5 et à dissoudre l'oxyde de lithium excédentaire dans le méthanol anhydre. La solution obtenue est dosée, et, d'autre part, le résidu de l'attaque au méthanol est analysé. Le rapport Li/Fe ainsi obtenu est de l'ordre de 4,9. Compte tenu de l'imprécision de la méthode la valeur 5 est donc admise et la composition s'écrit Li_5FeO_4.

Du point de vue structural deux formes allotropiques sont manifestées par les rayons X, avec un point de transition de 805°C (déterminé par analyse thermique différentielle). Ces deux variétés sont isotypes de leurs homologues Li_5MO_4 avec M = Ga [1] ou Al [2]. Elles sont toutes deux orthorhombiques et peuvent, en première approximation, être considérées comme dérivant de la structure antifluorine de Li_2O. En particulier le fer est en coordinence 4 dans un tétraèdre déformé. Les paramètres des deux formes cristallines et les indexations sont données dans le tableau ci-dessus.

L'augmentation des paramètres quand on passe de l'aluminium au gallium puis au fer est due à l'accroissement de la taille des cations. En por-

tant le volume de la maille en fonction du cube du rayon du cation considéré on obtient bien une droite aux erreurs d'expérience près. La figure 1 représente cette droite pour la forme α seulement (pour β les données relatives au gallium manquent). Les rayons ioniques utilisés sont ceux que donnent R. D. Shannon et C. T. Prewitt ([3]) pour la coordinence 4 (Al : 0,39; Ga : 0,47; Fe : 0,49 Å).

Les mesures magnétiques ont été conduites par la méthode de Faraday jusqu'à la température de l'air liquide. Les deux variétés de Li_5FeO_4 s'avèrent paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss avec des tempé-

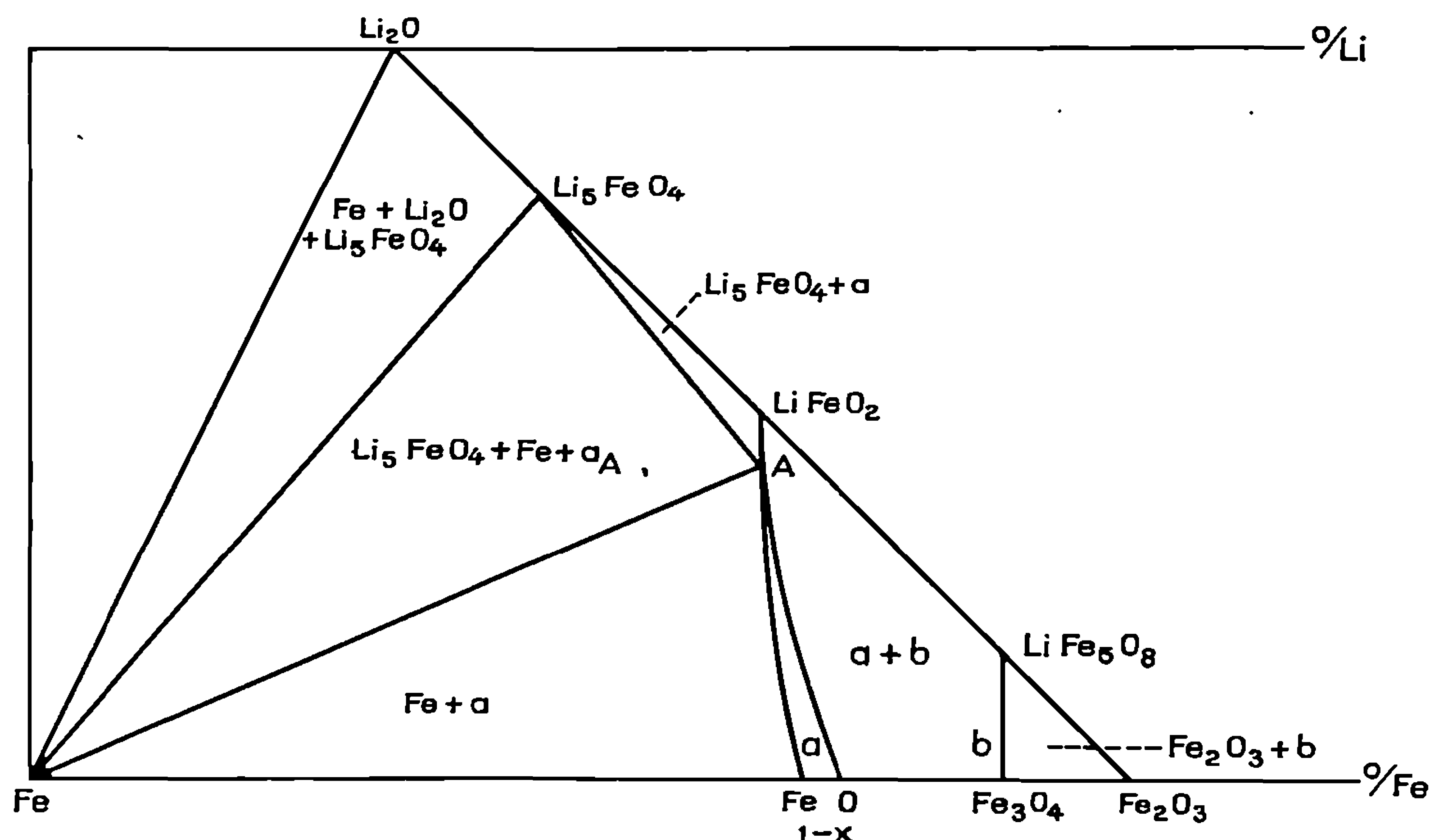


Fig. 2.

ratures de Curie peu différentes de 0°K, et des moments caractéristiques de l'ion Fe^{3+} (moment du spin seul) :

	Moment (μB).	θ
α.....................	5,80	— 8°K
β.....................	5,93	—11°K

Ces résultats correspondent à ce que l'on peut prévoir : les ions Fe^{3+} sont relativement dilués et donc sans interaction entre eux.

Le composé Li_5FeO_4 est de couleur ocre, il est hydrolysable et doit normalement être manipulé dans une boîte à gants à atmosphère sèche.

Le point de transformation allotropique diminue quand le rapport Li/Fe augmente au-delà de la valeur 5. Mais la réversibilité est alors mauvaise et, plutôt qu'à une dissolution de Li_2O dans Li_5FeO_4, il semble que ce soit dû à des retards à la transformation.

Ce composé nouveau Li_5FeO_4 vient donc modifier le diagramme ternaire Fe-Li-O tel que nous l'avions établi précédemment (4). En effet, un nouveau domaine triphasé Fe-Li_2O-Li_5FeO_4 existe aux températures de l'ordre de 700°C, comme l'établit l'expérience suivante : un mélange protoxyde de fer-oxyde de lithium donne la réaction de dismutation :



$$3\,Fe_{1-x}O + 5\,Li_2O = (1-3x)\,Fe + 2\,Li_5FeO_4$$

dès l'instant où la concentration en oxyde de lithium est supérieure ou égale à celle de l'équation ci-dessus. D'où le diagramme représentée par la figure 2, à la température de 700°C.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) G. Blasse, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 44.

(2) F. Stewner et R. Hoppe, *Naturwiss.*, 55, 1968, p. 297.

(3) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Trans. Amer. Cryst. Ass. U. S. A.*, 1969, p. 51.

(4) C. Gleitzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1636; J. Aubry, O. Evrard, C. Gleitzer, F. Jeannot, C. Offroy et P. Perrot, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 289.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,*
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

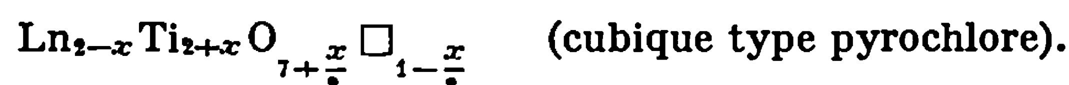
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction des phases type pyrochlore des systèmes* Ln_2O_3-TiO_2. Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Lejus**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction par l'hydrogène, à différentes températures, des phases type pyrochlore des systèmes Ln_2O_3-TiO_2 conduit, soit à la formation de phases pérovskite, soit à celle de phases plus complexes. Les propriétés des phases pérovskite ont été étudiées. Une comparaison entre les résultats obtenus pour tous les systèmes étudiés (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) montre que dans le système $Eu_2O_3TiO_2$, c'est l'ion Eu^{3+} qui subit la réduction.

Dans le domaine de composition compris entre o et 33 % moles Ln_2O_3, les systèmes Ln_2O_3-TiO_2 (1) (Ln = lanthanide) peuvent être classés en deux groupes selon la nature des phases présentes :

Groupe I (Ln = La, Nd) : deux composés stœchiométriques $Ln_4Ti_9O_{24}$ (structure inconnue) et $Ln_2Ti_2O_7$ (monoclinique) (2).

Groupe II (Ln = Sm...Lu) : une phase non stœchiométrique



$$Ln_{2-x}Ti_{2+x}O_{7+\frac{x}{2}}\square_{1-\frac{x}{2}}\quad \text{(cubique type pyrochlore).}$$

Dans une Note précédente (3) nous avons décrit les résultats obtenus dans l'étude des réactions de réduction des composés appartenant aux systèmes du groupe I. Nous nous proposons, dans cette Note, d'exposer ceux relatifs aux systèmes appartenant au groupe II (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Yb).

La réduction est effectuée, soit à haute température (à la fusion au voisinage de 2 000°C) dans un plasma d'argon hydrogéné (10 % H_2), soit à température moyenne (1150°C) dans l'hydrogène pur.

a. Résultats. — Nous avons groupé nos résultats, concernant les cinq systèmes étudiés, dans le tableau (page suivante).

P désigne la phase pyrochlore $Ln_{2-x}Ti_{2+x}O_{7+(x/2)}\square_{1-(x/2)}$;

per. désigne une phase pérovskite.

b. Propriétés des phases pérovskite mises en évidence. — La phase pérovskite mise en évidence par réduction des mélanges Sm_2O_3-TiO_2 est analogue aux phases pérovskite signalées lors de la réduction des composés du groupe I (3). Elle apparaît seule après réduction d'un mélange initial contenant 30 % moles Sm_2O_3. Elle possède une structure orthorhombique très déformée par rapport à ses homologues contenant du lanthane et du néodyme. Sa formule, confirmée par des mesures de densité, est voisine de $Sm_{0,8}\square_{0,2}Ti^{3+}_{0,45}Ti^{4+}_{0,55}O_3$. La réoxydation ménagée (argon oxygéné) de cette phase se produit à partir de 300°C. Elle se manifeste par un changement progressif de coloration (noir → gris → jaunâtre) et diverses modifications transitoires de la maille pérovskite dont nous n'avons pu déterminer la nature. Le terme final de

TABLEAU.

Ln.	Composition globale (Ln_2O_3 %).	Phases présentes.	Réduction. 1150°C.	Réduction. 2000°C.
O........	0	TiO_2	Ti_3O_5	$Ti_3O_5 + Ti_2O_3$
Sm.......	0-25	TiO_2 + P	Ti_3O_5 + P	Ti_3O_5 + P + per.
	25-30	P	P	Ti_3O_5 + per.
	30	P	P	per.
	33,3	$Sm_2Ti_2O_7$ (P)	$Sm_2Ti_2O_7$ (P)	Phase pérovskite complexe
Eu.......	25-30	P + TiO_2	$EuTiO_3 + Ti_3O_5$ (per.)	$EuTiO_3 + Ti_3O_5$
	30	P	$EuTiO_3$ + traces Ti_3O_5	$EuTiO_3 + \varepsilon Ti_3O_5$
	33,3	$Eu_2Ti_2O_7$ (P)	$EuTiO_3$	$EuTiO_3$
Gd.......	0-25	P + TiO_2	P + Ti_3O_5	Phase complexe + Ti_3O_5
	30	P	P	Phase complexe
	33,3	$Gd_2Ti_2O_7$ (P)	$Gd_2Ti_2O_7$ (P)	Phase très complexe
Dy.......	25	P + TiO_2	P + Ti_3O_5	Phase complexe + Ti_3O_5
	33,3	$Dy_2Ti_2O_7$ (P)	$Dy_2Ti_2O_7$ (P)	Phase très complexe
Yb.......	33,3	$Yb_2Ti_2O_7$ (P)	$Yb_2Ti_2O_7$ (P)	$Yb_2Ti_2O_7$ (P)

la réaction est constitué par un mélange pyrochlore-pérovskite. Au-dessus de 800°C, cette phase se détruit en donnant naissance au pyrochlore, seule forme stable. La cristallisation à l'air de coprécipités amorphes 30 % Sm_2O_3-TiO_2 conduit directement au pyrochlore (pic A. T. D. 850°C).

La phase pérovskite obtenue par réduction des mélanges Eu_2O_3-TiO_2 possède une structure cubique. Cette phase, bien connue, a pour formule $EuTiO_3$ [(4), (5)]. Sa réoxydation ménagée (argon oxygéné) commence vers 400°C. Elle se manifeste par la destruction brutale de l'état cristallin. Le produit reste amorphe jusqu'à 900°C. Au-dessus de 900°C, une nouvelle phase I cristallise, puis se détruit à une température supérieure à 1000°C en donnant naissance au pyrochlore $Eu_2Ti_2O_7$. La phase I possède également la formule $Eu_2Ti_2O_7$. Sa structure, non déterminée, semble s'apparenter à celle de la pérovskite. La cristallisation de la phase I peut être suivie par A. T. D. (pic à 885°C). La cristallisation d'un coprécipité amorphe de même composition (Eu_2O_3, $2TiO_2$) n'entraîne pas la formation de la phase I mais celle du pyrochlore, forme stable.

c. INTERPRÉTATION. — Après examen de tous nos résultats concernant les réductions des systèmes Ln_2O_3-TiO_2 (groupes I et II) nous constatons le comportement particulier du système Eu_2O_3-TiO_2. Ainsi :

1° Tandis que, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons jamais pu réduire les composés $Ln_2Ti_2O_7$ jusqu'au terme $LnTiO_3$, le pyrochlore $Eu_2Ti_2O_7$ se réduit très facilement en pérovskite $EuTiO_3$.

2° Dans les systèmes Ln_2O_3-TiO_2, la facilité d'obtention d'une phase pérovskite par réduction semble être fonction du rayon ionique de l'élément lanthanide [pérovskite obtenue à 1150°C avec La ($r_{La^{3+}}$ = 1,14 Å), à la fusion à 2 000°C avec Sm ($r_{Sm^{3+}}$ = 1 Å), plus de réduction avec Yb ($r_{Yb^{3+}}$ = 0,86 Å)]. La phase $EuTiO_3$ par contre s'obtient dès 1000°C ($r_{Eu^{2+}}$ = 0,97 Å).

3° Dans ces mêmes systèmes, la phase pérovskite ainsi obtenue est d'autant plus déformée par rapport à la pérovskite idéale que l'ion lanthanide est plus petit (cubique avec La, orthorhombique pseudocubique avec Nd, orthorhombique très déformée avec Sm, n'existe plus avec Gd). Cependant, dans le cas de Eu situé entre Sm et Gd, la pérovskite obtenue est cubique.

Le mécanisme de réduction peut expliquer l'anomalie de comportement de l'europium. Dans les systèmes Ln_2O_3-TiO_2 la réduction se manifeste par l'abaissement du degré d'oxydation du titane (inférieur à 4 +). Dans le système Eu_2O_3-TiO_2, le titane y conserve son degré d'oxydation (4 +) tandis que celui de l'europium passe de l'état 3 + à l'état 2 +. La pérovskite $Eu^{2+}Ti^{4+}O_3$ [6] est donc à rapprocher de ses homologues MO-TiO_2 [5].

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez y Jorba et J. C. Gilles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1141; J. B. Mac Chesney et H. A. Sauer, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, 1962, p. 416.

(2) F. Queyroux, M. Huber et R. Collongues, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.

(3) A. M. Lejus et F. Queyroux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 56.

(4) J. Brous, I. Fankuchen et E. Banks, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 67.

(5) H. Holzapfel et J. Sieler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 343, 1966, p. 174.

(6) G. J. Mc Carthy, W. B. White et R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 1395.

(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau nitrure ternaire* $CeLi_2N_2$. Note (*) de Mlle **Denise Halot** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

En chauffant à 700°C le nitrure de cérium CeN et le nitrure de lithium Li_3N en atmosphère d'azote soigneusement privée d'oxygène, on obtient un nitrure ternaire dérivé du cérium IV de formule $CeLi_2N_2$, hexagonal avec $a = 3,557$ Å, $c = 5,496$ Å, et de structure anti-Ce_2O_2S. Les positions atomiques ont été calculées à l'aide d'un programme d'affinement utilisant les intensités des raies de diffraction de rayons X.

Le nitrure de lithium forme quelques nitrures doubles avec les éléments de transition. On connaît les composés définis de formules Li_7MN_4 avec M = V, Nb, Ta ([2]), Li_6MN_5 avec M = Cr, Mo, W ([3]) et des solutions solides $Li_{3-x}M_xN$ avec M = Co, Ni, Cu ([1]). Mais aucune information n'a été publiée au sujet des nitrures doubles contenant des lanthanides.

Notre étude a été réalisée avec du nitrure de lithium commercial, livré en ampoules, et du nitrure de cérium obtenu par action de l'azote sur le cérium à 99,9 % de pureté en chauffant 24 h à 800°C puis 24 h à 900°C, en atmosphère statique sous une pression d'azote de 1 atm, suivant un procédé qui rappelle celui de Young et Ziegler ([4]).

La difficulté primordiale de cette préparation provient du caractère extrêmement corrosif du nitrure de lithium et de la grande réactivité à l'air de la phase ternaire formée. Il est, de plus, nécessaire d'avoir de l'azote très pur. Pour cela, après avoir utilisé l'azote provenant de la distillation de l'air liquide nous avons eu recours à la décomposition thermique de l'azoture de sodium.

Le nitrure ternaire $CeLi_2N_2$ est obtenu par action directe de Li_3N sur CeN sous atmosphère d'azote pur et sec en chauffant 48 h à 700°C un mélange équimoléculaire des deux nitrures suivant une technique qui sera décrite ultérieurement.

La réaction débute vers 600°C et devient rapide à 700°C. Il ne faut pas atteindre 900°C, car l'analyse radiocristallographique révèle alors uniquement dans le produit formé la présence de nitrure de cérium. Le nitrure de lithium s'est probablement vaporisé, soit en raison de la tension de dissociation élevée du composé ternaire, soit à la suite de sa décomposition péritectique.

Des mélanges en différentes proportions de Li_3N et de CeN ont montré qu'une seule combinaison ternaire existe dans le système CeN-Li_3N.

Le nitrure ternaire formé est brun rouge, il est particulièrement réactif à l'air et ne peut être manipulé qu'en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

Il est à signaler que les autres lanthanides — et en particulier le praséodyme — ne donnent pas ce type de composé avec le nitrure de lithium. Chauffés dans les mêmes conditions que précédemment, les spectres de rayons X des produits obtenus révèlent uniquement la présence des nitrures de terres rares et de nitrure de lithium.

Diffractogramme du composé $CeLi_2N_2$.

Distances interréticulaires (Å).	Indices.	$F_{obs} = \sqrt{\frac{I_{obs}}{LPn}}$.	F_{calc}.
5,43	0 0 1	90,2	95,9
3,066	1 0 0	80,5	80,8
2,720	0 0 2	94,3	70,6
2,669	1 0 1	101,2	73,4
2,038	1 0 2	98,1	90,7
1,817	0 0 3	78,2	82,1
1,773	1 1 0	107,0	109,7
1,686	1 1 1	75,4	84,8
1,565	1 0 3	78,9	77,8
1,535	2 0 0	62,7	65,1
1,486	1 1 2	62,9	66,0
1,363	0 0 4	60,1	74,6
1,337	2 0 2	72,9	67,9
1,270	1 1 3	71,8	76,2
1,247	1 0 4	69,0	55,1
1,174	2 0 3	64,0	52,6

Les raies du diagramme de rayons X de $CeLi_2N_2$ (tableau) s'interprètent dans un réseau hexagonal, de paramètres

$$a = 3{,}557 \text{ Å}, \quad c = 5{,}496 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{,}545.$$

La maille contient deux masses formulaires, et la masse spécifique est de 4,35 g/cm^3.

L'analogie de ce diagramme avec celui du composé Ce_2O_2S de même formule globale mais où les anions prennent la place des cations, nous a amenés à envisager l'identité des deux structures.

Un programme d'affinement utilisant les intensités des raies d'un diffractogramme, corrigées de l'absorption du faisceau de rayons X en fonction de l'angle de Bragg, suivant une méthode mise au point par G. Collin, nous a permis de calculer les positions des atomes. Nous avons obtenu une bonne concordance entre les intensités observées et les intensités expérimentales ($R = 0{,}11$) pour les positions suivantes des atomes (groupe spatial $P\bar{3}m$) :

$$\text{Ce}: \; 0\;0\;0;$$
$$\text{N}: \; \frac{1}{3}\;\frac{2}{3}\;u \quad \text{et} \quad \frac{2}{3}\;\frac{1}{3}\;\bar{u}$$

avec $u = 0{,}27$.

La position de l'atome de lithium ne peut être déterminée par voie cristallographique, en raison de son faible pouvoir de diffusion, et nous l'avons placé (comme l'oxygène de Ce_2O_2S) sur l'axe ternaire, de telle façon qu'il occupe le centre d'un tétraèdre d'azote. On a alors.

$$\text{Li}: \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,v \quad \text{et} \quad \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{v}$$

avec $v = 0{,}65$.

Dans cette structure, le cérium se trouve au centre d'un octaèdre déformé d'azote, avec des distances Ce-N (2,53 Å) très comparables à celles observées dans CeN (2,51 Å). Le lithium est à l'intérieur d'un tétraèdre aplati le long de l'axe ternaire, avec des distances Li-N = 2,10 Å. Rappelons que dans la structure proposée pour Li_3N, les atomes de lithium tricoordinés sont à 2,11 Å des atomes d'azote.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que, dans nos conditions expérimentales, des nitrures ternaires formés entre les éléments trivalents des terres rares et le lithium n'existent pas. Nous avons pu obtenir, par contre, un nitrure ternaire où le cérium est à l'état tétravalent, en conformité avec la tétravalence du cérium observée dans le nitrure CeN lui-même.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) W. Sachsze et R. Juza, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 1949, p. 278.
(2) R. Juza, W. Gieren et J. Haug, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 61.
(3) R. Suza et J. Haug, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 276.
(4) R. A. Young et W. T. Ziegler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5251.

*(Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques,
2 bis, boulevard Tonnellé,
37-Tours, Indre-et-Loire
et Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle série de composés : les sulfotellurures de terres rares* $(LS)_2Te$ *orthorhombiques et les domaines d'homogénéité* $(LS)_2Te_{1+x}$ (L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y). Note (*) de

Mlle **Geneviève Ghémard**, MM. **Charles Souleau** et **Jean Étienne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des phases orthorhombiques ont été formées par addition de tellure à plusieurs monosulfures des éléments lourds des terres rares; leurs compositions varient entre $(LS)_2Te$ et $(LS)_2Te_{1+x}$. Les paramètres des composés $(LS)_2Te$ pour L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y ont été mesurés et affinés par la méthode des moindres carrés. Leurs diagrammes de poudre ont été complètement interprétés. L'étude d'un monocristal de $(YS)_2Te$ permet d'attribuer à ces composés l'un des trois groupes spatiaux : *Imm*2, I 222 ou *Immm*. L'étendue des solutions solides $(LS)_2Te_{1+x}$ a été déterminée (L = Dy).

Nous avons précédemment étudié [1] les réactions observées entre les monosulfates de terres rares et certains éléments des groupes III_B, IV_B et V_B. Nous donnons dans cette Note des résultats obtenus avec le tellure (VI_B).

L'addition de tellure aux monosulfures LS des éléments lourds des terres rares conduit selon les températures de réaction et les proportions de tellure et de monosulfure mis à réagir à des mélanges de phases; parmi celles-ci nous avons retenu la phase orthorhombique formée lorsqu'un atome de tellure réagit sur deux molécules de monosulfure en ampoule de silice scellée sous vide, dès la température de 500°C. Cette phase, de composition $(LS)_2Te$, a été identifiée par son diagramme de poudre caractéristique, complètement interprété grâce à l'étude, décrite ci-dessous, d'un monocristal de $(YS)_2Te$. Les composés $(LS)_2Te$ (L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y) sont de couleur brun rouge. Leurs paramètres ont été calculés et affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des raies d'indices 260, 062, 091, 172 et 262. On voit sur le tableau la variation continue des paramètres *b* et *c* et du volume de la maille dans le sens de la contraction lanthanidique alors que le paramètre *a* reste pratiquement constant.

Paramètres des composés orthorhombiques $(LS)_2Te$.

Composition.	Paramètres orthorhombiques (Å). *a*.	*b*.	*c*.	Volume de la maille (Å³).	Masse spécifique (g/cm³) calculée.	mesurée.	Z.
$(TbS)_2Te$	5,32	13,68	4,18	304	5,57	–	2
$(DyS)_2Te$	5,31	13,57	4,16	300	5,72	5,82	2
$(HoS)_2Te$	5,33	13,42	4,14	296	5,85	–	2
$(ErS)_2Te$	5,31	13,34	4,12	292	5,98	–	2
$(TmS)_2Te$	5,26	13,28	4,10	286	6,15	–	2
$(YS)_2Te$	5,33	13,43	4,17	299	4,11	4,18	2

On peut également préparer les composés $(LS)_2Te$ en mettant à réagir le sesquisulfure L_2S_3 et le sesquitellurure L_2Te_3 à 750°C, en ampoule de silice scellée sous vide, dans les proportions indiquées par l'équation suivante :



$$2\,L_2S_3 + L_2Te_3 \rightarrow 3\,(LS)_2Te.$$

Cette méthode de préparation s'avère la plus commode car elle ne nécessite pas l'obtention préalable du monosulfure [2].

L'indexation complète des diagrammes de poudre n'a été possible qu'après l'étude de monocristaux de $(YS)_2Te$ obtenus par fusion à 1200°C du composé préparé en présence d'un excès de monosulfure YS. En effet, comme nous le montrerons plus bas, les composés $(LS)_2Te$ marquent la limite extrême des solutions solides $(LS)_2Te_{1+x}$. Un monocristal de $(YS)_2Te$ a été étudié sur une chambre de précession de Buerger. Cette étude montre l'existence d'une maille orthorhombique de paramètres

$$a = 5{,}33\ \text{Å}, \qquad b = 13{,}43\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}17\ \text{Å}$$

et des conditions systématiques de réflexion suivantes :

$h\,k\,l$	$h + k + l = 2n$
$0\,h\,l$	$(k + l) = 2n$
$h\,0\,l$	$(h + l) = 2n$
$h\,k\,0$	$(h + k) = 2n$
$0\,k\,0$	$(k) = 2n$
$0\,0\,l$	$(l) = 2n$

Ces conditions correspondent à trois groupes spatiaux possibles : I *mm* 2, I 222 et I *mmm*. La masse spécifique mesurée montre qu'il y a deux masses formulaires par maille.

Des phases orthorhombiques aux diagrammes de poudre comparables à ceux de $(LS)_2Te$ existent pour d'autres compositions.

En effet, si l'on fait varier la proportion de tellure dans les préparations précédentes, on voit une évolution des paramètres à partir de la composition $(LS)_2Te$ jusqu'aux compositions $(LS)_2T_{1+x}$, ce qui permet d'affirmer l'existence d'une solution solide. Nous l'avons mise en évidence pour plusieurs terres rares (L = Dy, Er, Ho, Tm). Pour L = Dy, nous obtenons les valeurs suivantes en angströms :

	a.	*b.*	*c.*
$(DyS)_2Te$	5,31	13,57	4,16
$(DyS)_2Te_{1,05}$	5,29	13,65	4,16
$(DyS)_2Te_{1,13}$	5,22	13,71	4,16

en deçà et au-delà de ces compositions les paramètres restent constants. Pour L = Dy, nous pouvons donc limiter le domaine d'homogénéité à $x = 0{,}13$. On observe que cette valeur reste la même dans des domaines de température compris entre 600 et 1100°C.

Pour L = Ho et Er, les variations de paramètres sont beaucoup plus importantes et les domaines d'homogénéité sont beaucoup plus étendus. Le paramètre *c* reste pratiquement constant alors que *a* et *b* varient, en sens inverse : il est remarquable de constater que le volume de la maille orthorhombique ne varie pas dans ces domaines d'homogénéité malgré ces importantes variations des paramètres.

Cette série de composés et de domaines d'homogénéité s'apparente certainement sur le plan structural avec les séries des halogénosulfures de terres rares (CeSI, SmSI) [(3), (4)] qui dérivent des types structuraux PbFCl et FeOCl. On aurait alors affaire à des structures où des couches de tétraèdres (L_4S) alternent avec des couches d'atomes de tellure.

A l'aide de cette hypothèse, nous entreprenons une étude structurale sur un monocristal de $(DyS)_2Te$. Les résultats de cette étude permettront de comprendre la nature particulière de la solution solide $(LS)_2Te_{1+x}$ et de déterminer si elle est due à une insertion de tellure à partir des composés $(LS)_2Te$ où à des lacunes de tellure à partir de composés hypothétiques (LS) Te.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) G. Ghémard et C. Souleau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 616.

(2) M. Guittard, *Comptes rendus*, 261, série C, 1965, p. 2109.

(3) J. Étienne, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, 1969, p. 134.

(4) C. Dagron et F. Thevet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 677.

(Laboratoire de Chimie minérale
Équipe Associée au C.N.R.S.
Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés oxobromooxalatoniobates V d'éthylènediammonium. Préparation et caractérisation.* Note (*) de MM. **Jean-François Dietsch**, **Maurice Muller** et **Jean Dehand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du Br^-, en milieu acide et en présence d'un excès d'éthylènediammonium, sur des solutions de peroxooxalatoniobate formé *in situ*, conduit à la formation de trois nouveaux composés cristallins. L'étude des spectres ultraviolet visible; infra-rouge et Raman ainsi que des tests chimiques : hydrolyse acide et remplacement du contre-action éthylènediammonium, indiquent qu'il s'agit vraisemblablement de trois isomères de l'anion octocoordiné $[NbO(C_2O_4)_3Br]^{4-}$.

Deux facteurs principaux semblent expliquer la stabilité des différents oxooxalatoniobates V alcalins reportés dans la littérature [(1), (2)] :

— l'effet chélate du coordinat bidenté oxalato, on obtient alors des espèces mononucléaires :


ex. : $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$ ou $[NbO(C_2O_4)_2H_2O]^-$;

— la condensation avec formation de complexes polynucléaires à pont oxo dès que le rapport $C_2O_4^=/Nb^V$ est inférieur à 2 (1,2).

En utilisant un contre-cation particulier l'éthylènediammonium, nous avons obtenu une extrastabilisation d'espèces mononucléaires dans un milieu acide (acide bromhydrique et iodhydrique) (3).

En ajoutant à froid (0 à 5°C) une solution d'éthylènediamine (en) dans HBr de manière à obtenir 100 ml de solution 0,1 M en Nb, 2 N en acide et de rapport en/Nb $\simeq$ 10 à 5 g d'oxalatoniobate d'ammonium (4) dissous dans 50 ml d'eau additionnée de 1 ml d'eau oxygénée 130 volumes, on obtient une solution rouge. Cette solution conservée à froid dépose des monocristaux rouges.

On isole, dans des conditions de préparation voisines trois composés nettement différenciés par leur cliché de poudre, et dont l'analyse semble correspondre à une même formule :

	Nb %.	Br %.	C %.	N %.	H %.
I trouvé................	11,8	29,8	15,2	7,3	3,2
II trouvé................	12,1	27,5	15,45	7,4	3,3
III trouvé................	12,0	29,6	15,5	7,4	3,4
Calculé..................	12,0	31,0	15,5	7,26	3,1

pour $C_{10}H_{24}N_4Br_3NbO_{16}$ ou $(en\ H_2)_2[NbO(C_2O_4)_3Br]Br_2$, $2\ H_2O$.

La formule proposée résulte d'une part de l'analyse, mais également de l'étude comparative des spectres infrarouges, Raman, ultraviolet visible des composés avec ceux de l'oxotrioxalatoniobate V d'ammonium, du complexe $Ni(en)_3Cl_2$, $2H_2O$, du bromhydrate d'éthylènediammonium et de données spectroscopiques de la littérature (5).

Spectre ultraviolet visible. — La spectroscopie ultraviolette visible permet de confirmer la formation de la liaison Nb—Br par l'apparition d'une bande de transfert de charge $p_\pi \rightarrow d_\pi$ (Br → Nb) spécifique à, 390 mμ (ε = 1460), située dans le domaine des bandes de transfert d'espèces bromo ou oxobromo de Nb^V [(6), (7)]. La présence du brome coordiné exalte de plus une bande de transfert 265 mμ (ε ≃ 10 000) que l'on retrouve sur le spectre de $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$ épaulement à 262 mμ (ε ≃ 2200).

Spectres infrarouge et Raman. — On observe sur les spectres des trois composés bromés les bandes propres au cation éthylènediammonium (3). En particulier, les bandes δ_{H-N-H} se situent à 1600 et 1505 cm^{-1} comme dans en H_2Cl_2 et non à 1615-1590 et 1460 comme dans Ni (en) $_3Cl_2$ ou

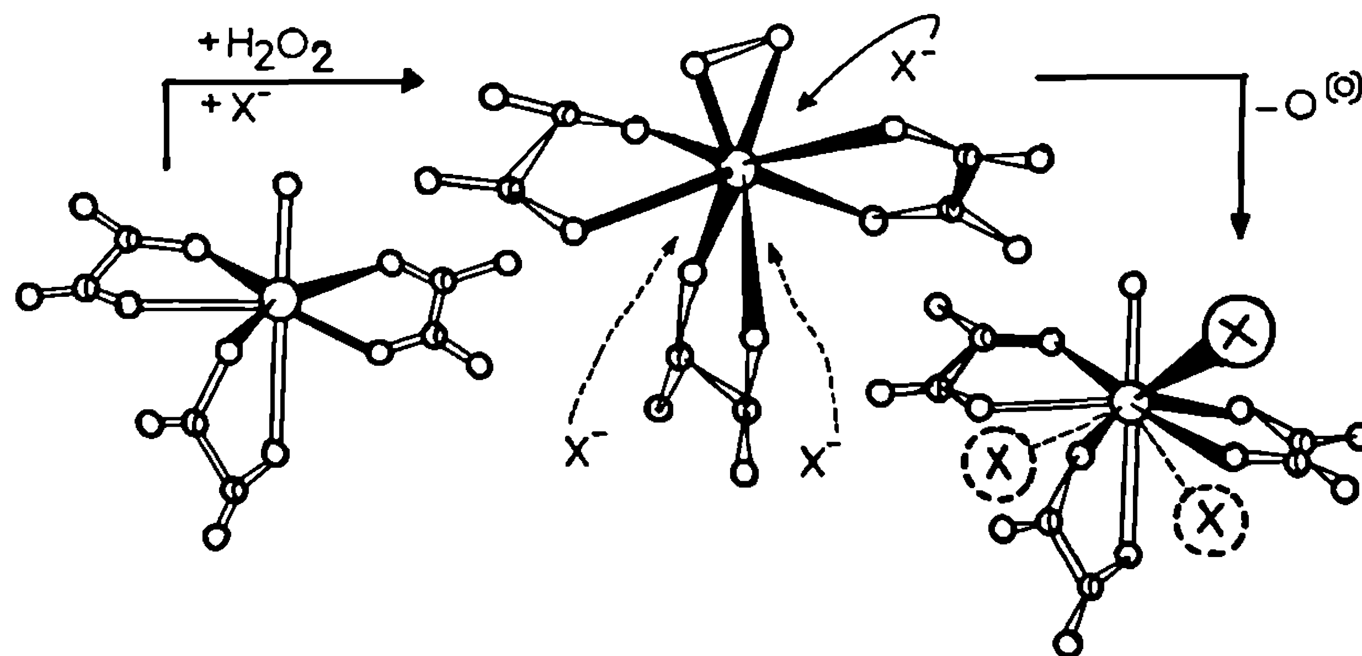
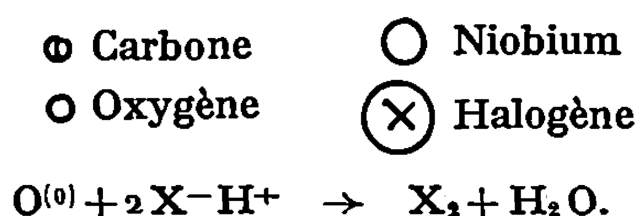


Fig. 1.



$$O^{(o)} + 2X^- H^+ \rightarrow X_2 + H_2O.$$

l'azote est coordiné. Ceci confirme que tout l'éthylènediamine, contenu dans le produit, sert de contre-cation.

L'assignement des bandes de vibrations des groupements oxalato de nombreux complexes tri et di-oxalato est reporté dans la littérature [(5), p. 244, 1]. Sur les spectres de nos produits n'apparaît aucune des bandes propres à l'oxalate libre (oxalate d'éthylènediammonium) les fréquences des groupements oxalato coordinés se situent dans chacun des composés bromés à : 1710, 1680, 1390, 1280, 1245, 900, 800, 792 et 335 cm^{-1}.

La bande à 900 cm^{-1} ($\delta_{O-C=O}$) présente un épaulement à 930 cm^{-1}, assigné au vibrateur Nb=O, que l'on retrouve plus intense sur le spectre de $[NbO(C_2O_4)_3]^{-1}$ (1,9; 3).

Les trois composés se différencient nettement dans la zone des vibrations de valence Nb—Br et de déformation $\delta_{O-Nb-Br}$ tant sur les spectres infrarouges et Raman. Les fréquences Raman sont les suivantes : 218 et 177 cm^{-1} (composé I), 228 et 179 (composé II), 234 et épaulement à 220 cm^{-1}

(composé III). La fréquence correspondante à la vibration de valence Nb—Br est de 241 cm^{-1} dans $[NbOBr_5]^{=}$ [8], 213cm^{-1} dans $[NbCl_5Br]^{-}$ [7]. La présence d'une raie Raman forte au voisinage de 220 cm^{-1} confirme la formation d'halogénoniobates. La fréquence la plus basse pourrait être assignée soit à une déformation hors du plan de Nb=O, soit à une déformation $\delta_{O-Nb-Br}$ [9].

Il résulte de ces observations que les composés sont vraisemblablement des espèces oxobromotrioxalato $[NbOBr(C_2O_4)_3]^{4-}$ stabilisées par le cation éthylènediammonium.

En effet, l'analyse donne 4 N/Nb et 10 C/Nb, comme il faut 4 C pour former l'éthylènediammonium, les six autres C forment trois groupements

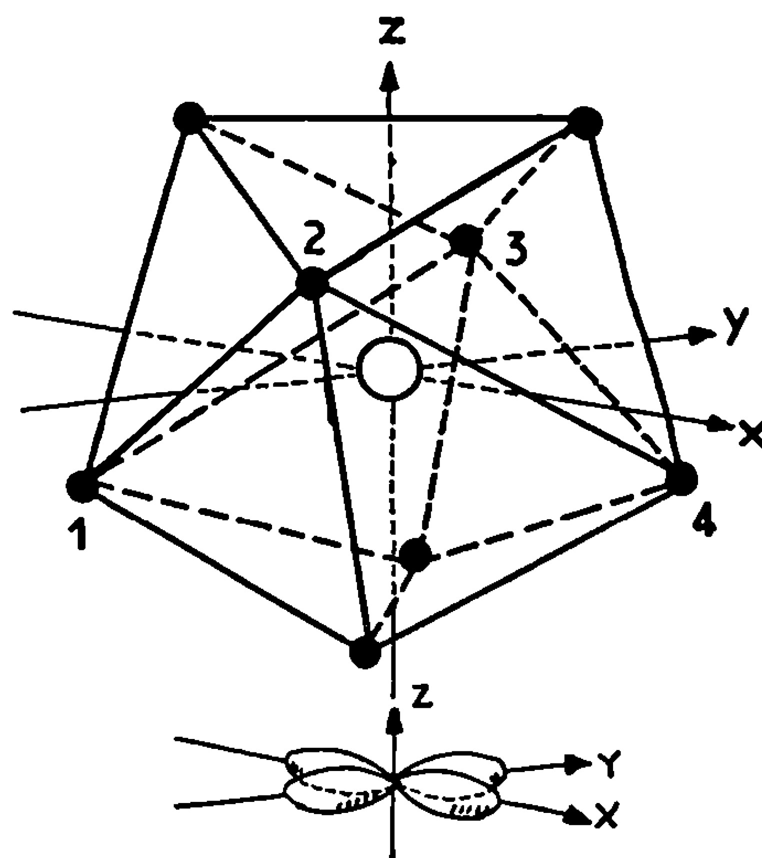
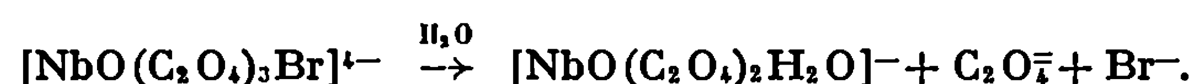


Fig. 2.

oxalato, qui d'après l'étude infrarouge et Raman sont tous coordinés. L'analyse donne également 3 Br/Nb. Or, si on effectue le dosage potentiométrique de Br^{-} sur la solution obtenue par dissolution du produit dans l'eau, on ne dose qu'un brome par niobium. Ceci semble résulter de l'hydrolyse de l'anion suivant :



$$[NbO(C_2O_4)_3Br]^{4-} \xrightarrow{H_2O} [NbO(C_2O_4)_2H_2O]^{-} + C_2O_4^{=} + Br^{-}.$$

Le sel d'éthylènediammonium correspondant à ce nouvel anion est étudié par ailleurs [3].

Si le dosage du brome est par contre effectué sur le filtrat après précipitation et séparation de Nb_2O_5 hydraté, on obtient $3Br^{-}/Nb$. Il est donc vraisemblable qu'une molécule de brome/Nb reste « piégée » dans le réseau cristallin. On en expliquerait la formation par le schéma de la figure 1, où l'espèce intermédiaire serait une espèce monoperoxo. La présence d'un peu d'eau oxygénée est en effet nécessaire pour obtenir les composés.

Ce schéma montre de plus que, suivant la position d'attaque de l'ion halogénure, on peut obtenir différents isomères géométriques expliquant les différences spectrales observées dans le domaine 220-175 cm^{-1}.

La présence d'une liaison Nb=O présentant un caractère de double liaison (930 cm^{-1}) dans un composé octocoordiné s'explique en langage des liaisons de valence ([10]) par le recouvrement d'une orbitale p de l'oxygène avec une orbitale $d_{x^2-y^2}$ de l'atome de niobium. En effet, l'hybridation $sp^3 d^4$ rendant compte d'une octocoordinence à symétrie dodécaédrale fournit les 8 liaisons σ pour les 7 oxygènes et le brome, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du niobium reste libre pour la liaison $\pi . p_\pi$ de l'oxygène $d_{x^2-y^2}$ du niobium. La figure 2 adaptée de ([10]) permet de visualiser ce fait :

On peut avoir différents isomères, compte tenu de l'équivalence des positions 1, 2, 3 et 4 ([10]) pour les atomes d'oxygène doublement liés et de brome.

Il est intéressant de confirmer la formation de ces espèces en utilisant d'autres cations et en remplaçant le brome par l'iode ([3]). Les essais de remplacement du contre-cation éthylènediammonium par Ba^{++} se sont révélés négatifs; par contre, en utilisant dans les mêmes conditions expérimentales la diéthylènetriamine (dien) à la place de l'éthylènediamine, on obtient des composés cristallins rouges, dont les spectres infrarouge et Raman présentent de grandes analogies avec ceux des composés étudiés. En particulier les fréquences ν_{Nb-Br} et $\delta_{Nb=O}$ sont relevées à 238 et 186 cm^{-1}. Les produits sont cependant moins stables, en raison de la charge + 3 du contre-cation diéthylènetriammonium (dien H_3^{+++}).

Ces faits permettent de souligner le rôle particulier du cation éthylènediammonium pour la stabilité des oxobromooxalatoniobates V étudiés ([1]).

(*) Séance du 25 janvier 1971.

([1]) M. Muller, *Thèse*, Strasbourg, 1969.
([2]) N. Brnicevic et Djordjevic, *Less. Common Metals*, 21, 1970, p. 469.
([3]) J. F. Dietsch, M. Muller et U. Dehand, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 471.
([4]) J. E. Guerchais, *Thèse*, Strasbourg, 1965.
([5]) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and Coordination compound*, 2e éd, John Wiley, New-York, 1970 ou Adams, *Metal ligand and related Vibration*, Edward Arnold, London, 1967.
([6]) C. Furlani et E. Zinato, *Z. anorg. Chem.*, 351, 1967, p. 210.
([7]) G. O. Ozin. G. W. A. Fowles, J. D. Tidmarch et B. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 642.
([8]) Sabatini et Bertini, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 205.
([9]) C. Djordjevic et Vuletic, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1864.
([10]) St. J. Lippard, *Progress in inorganic Chemistry* 8, p. 109.
([11]) F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 1968, p. 213.

Laboratoire de Chimie de coordination
et Laboratoire de Chimie minérale et structurale
associés au C. N. R. S., LA 134,
Institut d Chimie,
B. P nº 296/R8,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

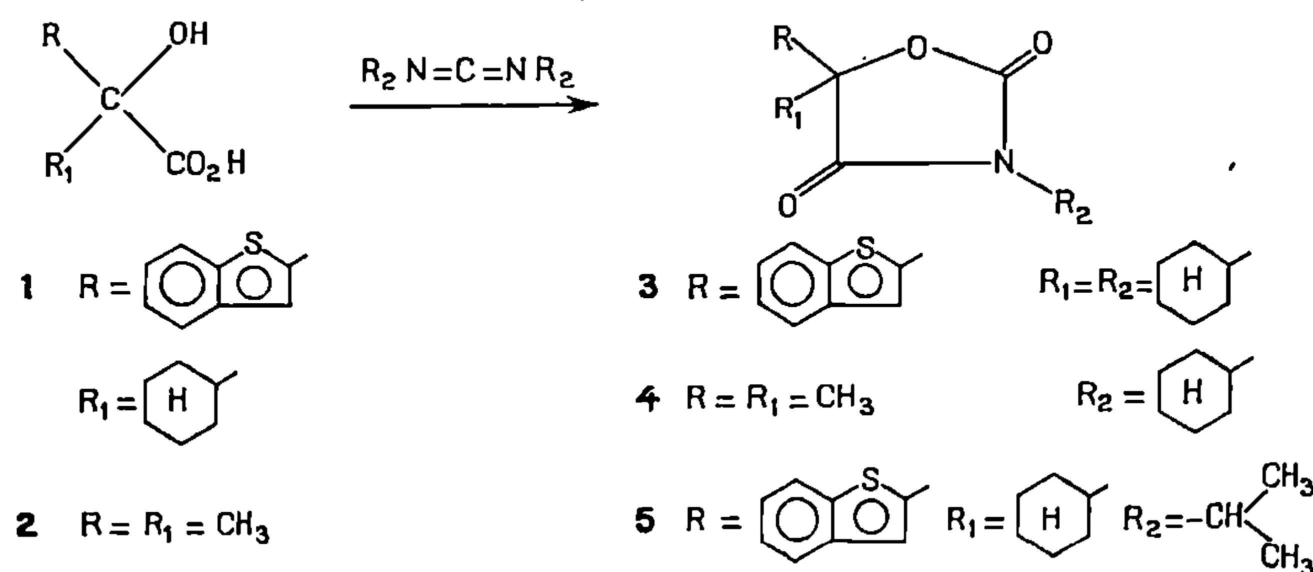
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la cyclisation des carbodiimides avec les acides α-hydroxycarboxyliques*. Note (*) de MM. **Max Robba** et **Daniel Maume**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hétérocyclisation bimoléculaire du N, N'-dicyclohexylcarbodiimide et du N, N'-diisopropylcarbodiimide avec des acides α-hydroxycarboxyliques conduit à des oxazolidine-diones-2.4. Un mécanisme de réaction est proposé.

Si les réactions des carbodiimides avec les acides carboxyliques ([1]) et avec les alcools ([2]) sont bien connues, il ne semble pas qu'il en soit de même pour les dérivés portant ces deux fonctions : nous n'avons relevé qu'une publication ([3]) ayant trait à l'action de carbodiimides aliphatiques sur des esters α-hydroxycarboxyliques.

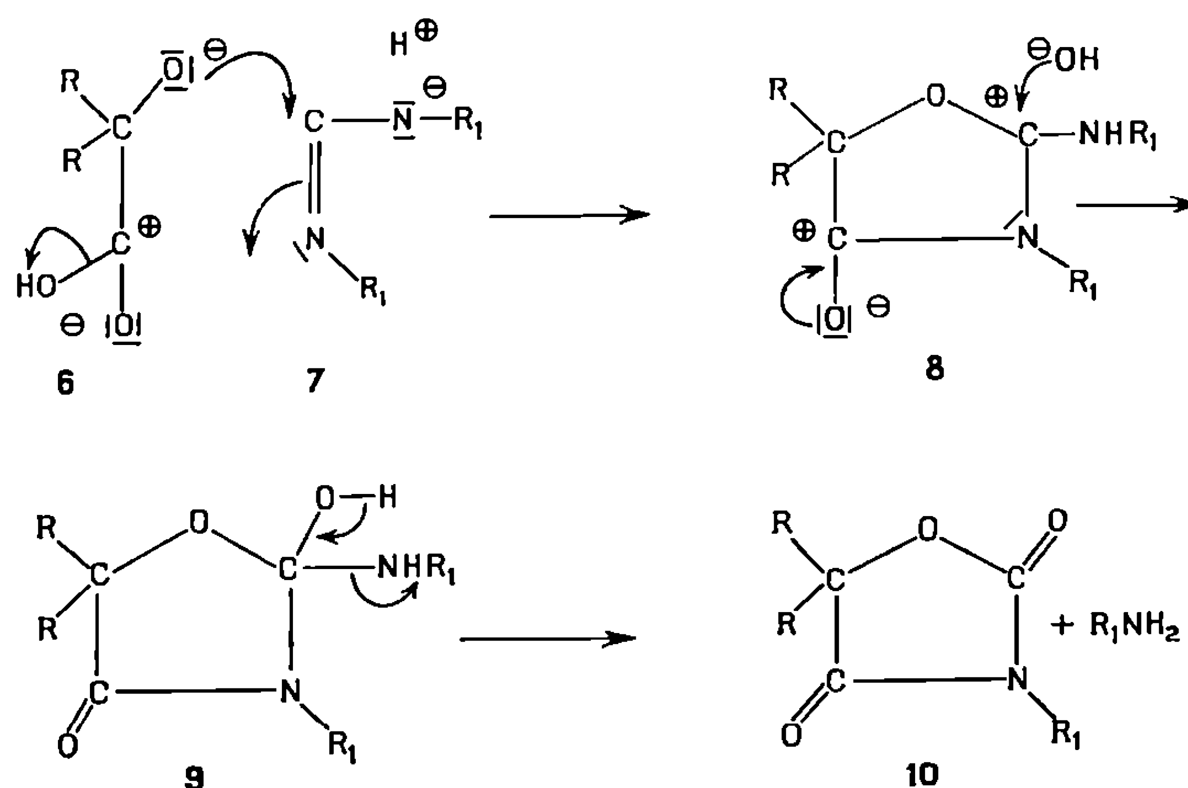
L'isolement inattendu d'une oxazolidine dione au cours d'une tentative d'estérification d'un acide α-hydroxylé avec un aminoalcool en présence de dicyclohexylcarbodiimide nous a amenés à l'étude des réactions des carbodiimides sur les acides-alcools.

L'essai d'estérification de l'acide α-cyclohexyl α-benzo-(*b*) thiényl-2 glycolique (1) avec le méthyl-1 pipéridinol-3 par chauffage à reflux dans la pyridine en présence de N, N'-dicyclohexylcarbodiimide n'a pas donné l'aminoester attendu, mais un dérivé de composition centésimale correspondant à la formule $C_{23}H_{27}NO_3S$ (poids moléculaire selon Rast : 394), F 184°, présentant en infrarouge deux bandes CO très fortes mais d'intensité inégale, l'une à 1730 cm^{-1} (la plus intense) et l'autre à 1805 cm^{-1}. Le spectre de RMN ($CDCl_3$) indiquant la présence d'un cycle benzo-(*b*) thiophénique (proton 3 à $7{,}42.10^{-6}$, protons 5 et 6 à $7{,}38.10^{-6}$, protons 4 et 7 à $7{,}75.10^{-6}$) et de deux noyaux cyclohexaniques (un massif de 22 protons à $1{,}61.10^{-6}$), nous avons attribué à ce dérivé la structure d'une dicyclohexyl-3.5 α-benzo-(*b*) thiényl-5 oxazolidine-dione-2.4 (3).



Dans le but de confirmer cette structure, nous avons essayé de reproduire la réaction sur un modèle plus simple d'acide glycolique et nous

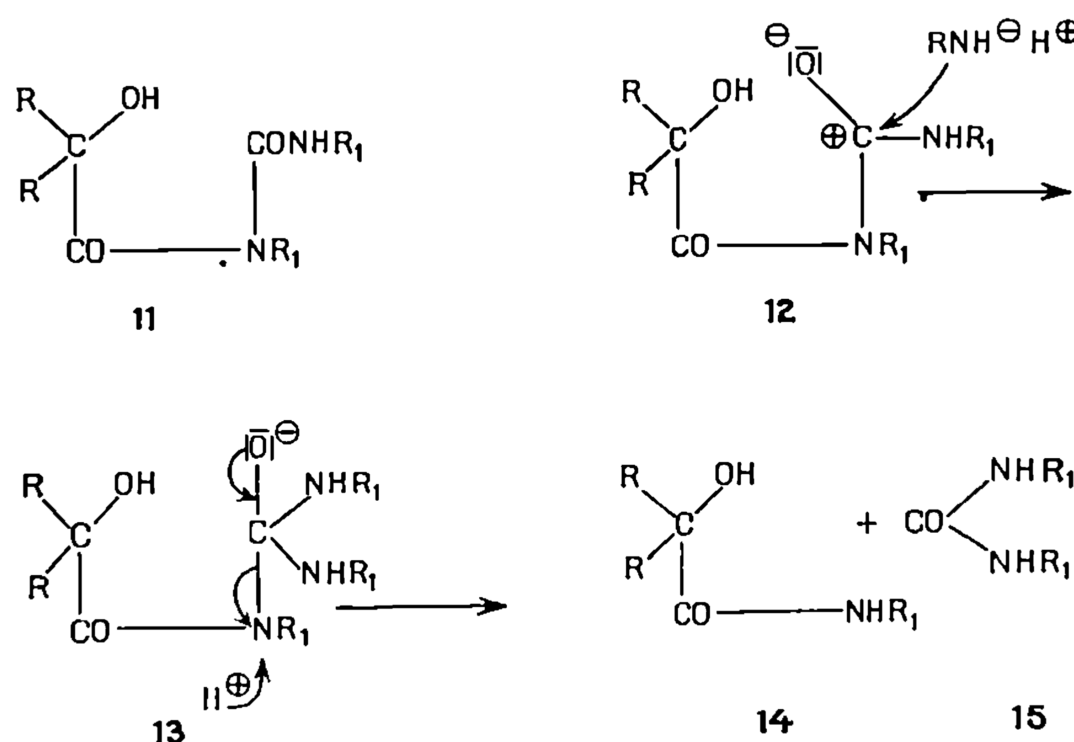
avons choisi l'acide hydroxy-2 isobutyrique (2), la diméthyl-5.5 cyclohexyl-3 oxazolidine dione-2.4 (4) attendue étant déjà connue et accessible par une méthode de synthèse univoque décrite par Shapiro et coll. ([4]). Par chauffage à reflux dans la pyridine, l'acide hydroxy-2 isobutyrique (2) et le dicyclohexylcarbodiimide conduisent aussi à une oxazolidine-dione, la diméthyl-5.5 cyclohexyl-3 oxazolidine-dione (4), F 76° dont le spectre infrarouge est identique (bandes CO fortes et d'intensité inégale à 1740 et 1810 cm^{-1}) à celui de l'oxazolidine-dione obtenue selon Shapiro ([4]) par cyclisation du phényluréthanne du N-cyclohexyl α-hydroxyisobutyramide après chauffage à reflux dans la diéthylcyclohexylamine. Essayée avec un autre carbodiimide, l'hétérocyclisation a également réussi : par chauffage à reflux dans la pyridine, l'acide cyclohexylbenzothiénylglycolique (1) et le N, N'-diisopropylcarbodiimide forment l'isopropyl-3 cyclohexyl-5 α-benzothiényl-5 oxazolidine-dione-2.4 (5), F 68° ν(CO) = 1740 et 1820 cm^{-1}.



Le mécanisme de cette hétérocyclisation bimoléculaire semble mettre en jeu un transfert électronique pentagonal concerté. Il y aurait attaque nucléophile de l'anion alcoolique (6) formé en présence de pyridine sur le carbocation du carbodiimide (7) accompagnée d'une attaque nucléophile d'un des azotes sur le carbocation issu de l'ionisation du carbonyle et d'un départ nucléofuge de l'ion hydroxyle. La réaction évoluerait ensuite par l'intermédiaire des formes (8) et (9) avec attaque du carbocation en 2 par l'ion hydroxyle, départ nucléofuge d'un anion amidure et formation d'une amine primaire, accompagnant l'oxazolidine-dione (10).

Cependant l'étude plus poussée des produits de réaction au cours de la synthèse de la diméthylcyclohexyloxazolidine-dione (4) met en évidence deux éléments qui, sans remettre en cause le mécanisme de la réaction principale, incitent à envisager une réaction secondaire. Il s'agit, en premier lieu, de l'absence, vérifiée par chromatographie en phase gazeuse,

de cyclohexylamine parmi les produits de réaction. Par ailleurs, on peut isoler de ces derniers de la N, N'-dicyclohexylurée.



Cette réaction secondaire met en jeu une N-acylurée (11) (N-α-hydroxy isobutyryl, N, N'-dicyclohexylurée par exemple). Ayant vérifié qu'elle ne pouvait se former par aminolyse de l'oxazolidine-dione, nous admettons qu'elle est issue d'une réaction initiale incomplète entre l'acide et le carbodiimide, limitée à l'attaque nucléophile de l'azote sur le carbocation issu de l'ionisation du carbonyle. Après attaque nucléophile du carbone uréïque de la forme (12) par l'amine issue de la réaction principale, la réaction évolue avec formation d'une urée N, N'-disubstituée (15) et d'un amide α-hydroxylé (14). Le mécanisme de cette réaction secondaire a été confirmé grâce à l'isolement par chromatographie sur colonne d'alumine suivie d'une chromatographie en phase gazeuse, de l'α-hydroxy N-cyclohexyl-isobutyramide (14, $R = CH_3$, $R_1 = C_6H_{11}$), F 85°, $\nu(CO) = 1640\ cm^{-1}$ (5). L'étude de cette réaction d'hétérocyclisation est poursuivie en vue de sa généralisation et de son extension aux acides α-mercapto et α-amino-carboxyliques.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) M. Smith, J. G. Moffatt et H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6204.
(2) H. G. Khorana, *Can. J. Chem.*, 32, 1954, p. 227 et 261.
(3) E. Schmidt et W. Carl, *Ann. Chem.*, 639, 1961, p. 24.
(4) S. L. Shapiro, I. M. Rose, F. C. Testa, E. Roskin et L. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6498.
(5) S. L. Shapiro, I. M. Rose, et L. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6322.

(*U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,*
1, rue Vaubénard,
14-Caen, Calvados.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques-1.5 disubstitués.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson**, **Daniel Humbert**, **Michel Dubsin** et **Henri Técher**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les imines résultant de la condensation des α-acylsuccinates d'éthyle et des amines aromatiques sont cyclisées, sous l'action des alcoolates alcalins, en aryl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 Δ_{4-5}-pyrrolines (III) dont l'hydrogénation catalytique conduit aux oxo-2 carbéthoxy-4 alkyl-5 pyrrolidines *cis* (IV). L'hydrolyse acide de ces dernières fournit les acides *cis* correspondants, les acides *trans* sont obtenus par saponification.

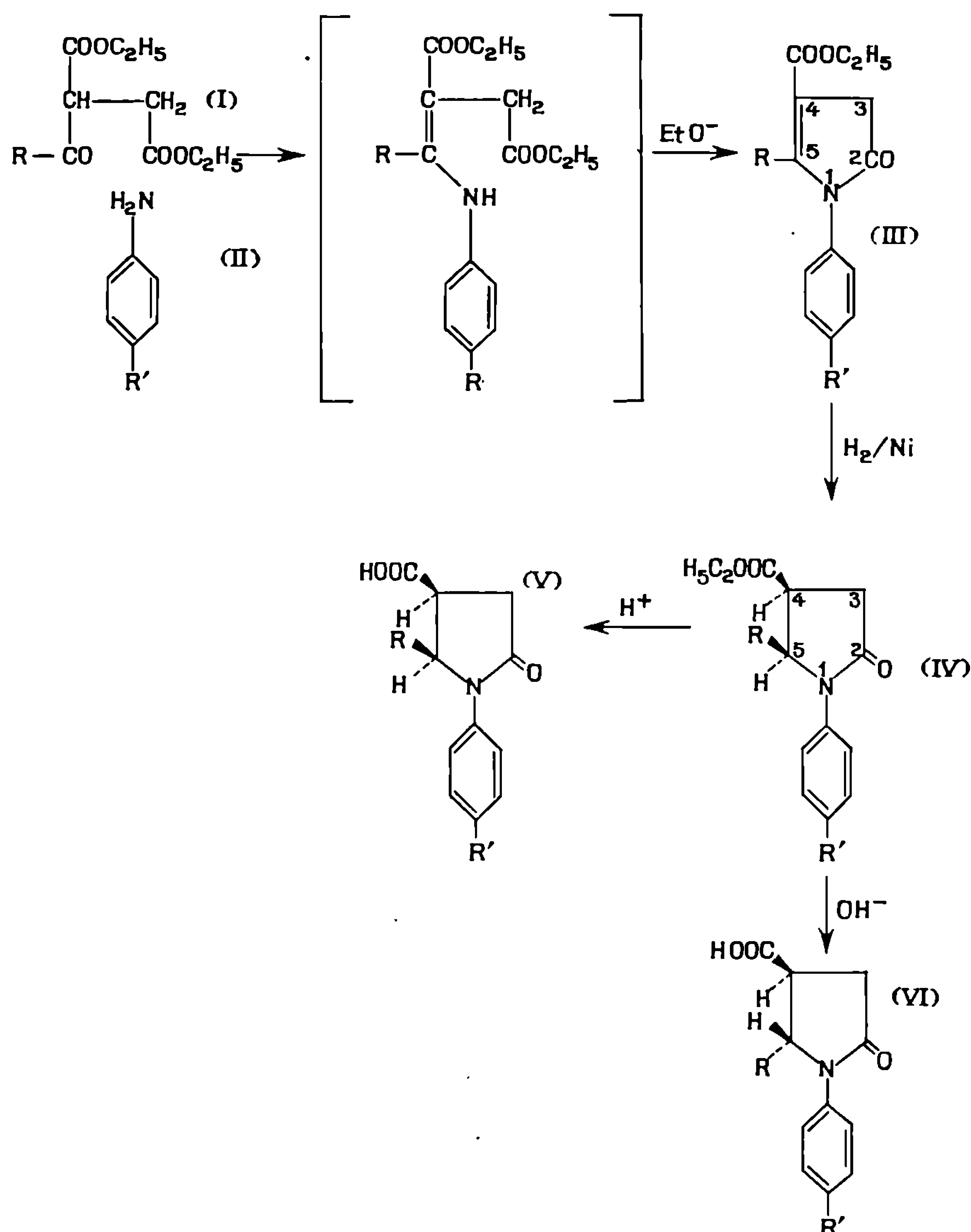
Au cours de travaux sur les propriétés pharmacologiques des dérivés des aryl-1 pyrrolidinones, nous avons été amenés à étudier la préparation d'acides aryl-1 oxo-2 alkyl-5 pyrrolidyl-4 carboxyliques. Ceux-ci, comportant deux atomes de carbones asymétriques, sont susceptibles d'exister sous deux formes stéréoisomères qui ont pu être obtenues à partir des esters éthyliques *cis*, eux-mêmes préparés par réduction catalytique des aryl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 alkyl-5, Δ_{4-5}-pyrrolines correspondantes.

Il est connu que l'action de NH_3 et des amines primaires sur l'acétylsuccinate d'éthyle conduit à des dérivés de l'α-aminoéthylidènesuccinate d'éthyle qui, par cyclisation thermique, donnent des dérivés de l'oxo-2 carbéthoxy-4 méthyl-5 Δ_{4-5}-pyrroline ([1]). De même, l'action des amines grasses ou aromatiques sur le formylsuccinate d'éthyle fournit des dérivés N-substitués de l'aminométhylènesuccinate d'éthyle [([2]), ([3])] dont la cyclisation par les alcoolates alcalins ([3]) conduit à des oxo-2 carbéthoxy-4, Δ-$_{4,5}$pyrrolines.

Nous avons effectué la condensation des amines aromatiques et de l'acétylsuccinate d'éthyle (I, R = CH_3) en chauffant les réactifs en proportions équimoléculaires, au reflux du benzène, en présence d'une petite quantité de chlorhydrate d'amine, l'eau formée dans la réaction étant entraînée par azéotropie. Les anilinocrotonates (II), difficilement purifiables, ont été cyclisés directement, à température ordinaire par une petite quantité d'éthylate de sodium (1/20 mole) en solution dans l'éthanol. Après lavage rapide à la soude diluée, puis à l'eau, la phase organique est séchée; l'évaporation laisse les esters (III) qui sont purifiés par recristallisation.

Ainsi, la *p*-phénétidine fournit la *p*-éthoxyphénol-1 oxo-2 carbéthoxy-4 méthyl-5 Δ_{4-5}-pyrroline (III_a, R = CH_3, R' = OC_2H_5), F 116° [([4]), ([5])]; spectre infrarouge (KBr) : $\nu(C=O)$, 1730 et 1682 cm^{-1}; $\nu(C=C)$, 1635 cm^{-1}; spectre de RMN ([6]), 4 protons aromatiques : massif à $\delta = 6,98.10^{-6}$, 2 $CH_2(O-CH_2CH_3)$, $\delta = 4,12.10^{-6}$, 1 $CH_2(3)$ quad.

δ 3,4.10⁻⁶, $CH_3(5)$ triplet δ 2,22.10⁻⁶, J $CH_3(5)—CH_2(3)$ = 2,4 Hz, $2CH_3(—O—CH_2—CH_3)$ quad. δ 1,36.10⁻⁶; l'aniline conduit à la phényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 méthyl-5 Δ_{4-5}-pyrroline (III_b, $R = CH_3$, $R' = H$), F 86°. Dans les mêmes conditions, la condensation du butyroylsuccinate



d'éthyle et de la phénétidine donne la *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 propyl-5 Δ_{4-5}-pyrroline (III_c, $R = C_3H_7$, $R' = —OC_2H_5$), $\acute{E}_{0,1}$ 170-175°, F 75°; spectre infrarouge (KBr), ν (C=O), 1732 et 1690 cm^{-1}; ν (C=C), 1630 cm^{-1}.

L'hydrogénation des esters (III), en milieu alcoolique, par le nickel de Raney fournit les esters (IV) *cis* : *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4

méthyl-5 pyrrolidine *cis* (IV_a, R=$-CH_3$, R'=$-OC_2H_5$), F 71-72°. Spectre infrarouge (KBr), ν(C=O), 1730 et 1695 cm^{-1}; phényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 méthyl-5 pyrrolidine *cis* (IV_b, R=CH_3, R'=H), F 76°; ν (C=O), 1730 et 1697 cm^{-1} (KBr); *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 propyl-5 pyrrolidine *cis* (IV_c, R = C_3H_7, R'= OC_2H_5), F 63°, ν(C=O), 1735 et 1702 cm^{-1}(KBr).

L'hydrolyse acide (reflux 4 h dans HCl 4 N) des esters (IV) conduit aux acides *cis* correspondants (V) : *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 méthyl-5 pyrrolidine *cis* (V_a, R=$-CH_3$, R'= OC_2H_5), F 168°; ν(C=O), 1720 et 1660 cm^{-1}(KBr), phényl-1 oxo-2 carboxy-4 méthyl-5 pyrrolidine *cis* (V_b, R=CH_3, R'=H), F 186°; ν(C=O), 1735 et 1660 cm^{-1} (KBr); *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carboxy-4 propyl-5 pyrrolidine *cis* (V_c, R=C_3H_7, R'=OC_2H_5), F 170°; ν(C=O), 1740 et 1660 cm^{-1}(KBr).

La saponification directe des esters (IV) par la potasse alcoolique conduit à des mélanges riches en acides *trans* (VI), aisément purifiables par recristallisation : *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carboxy-4 méthyl-5 pyrrolidine *trans* (VI_a, R = CH_3, R'= OC_2H_5), F 148°; ν(C=O), 1730 et 1645 cm^{-1}(KBr); phényl-1 oxo-2 carboxy-4 méthyl-5 pyrrolidine *trans* (VI_b, R = CH_3, R'=H), F 165-166°; ν(C=O), 1735 et 1655 cm^{-1}; *p*-éthoxyphényl-1 oxo-2 carboxy-4 propyl-5 pyrrolidine *trans* (VI_c, R = C_3H_7, R'= O—C_2H_5), F 136°.

L'estérification de l'acide *trans* (VI_a) par l'éthanol donne l'ester éthylique *trans* correspondant, F 73° [ν(C=O) 1745 et 1700 cm^{-1}, (KBr)], dont le point de fusion est fortement déprimé par mélange avec l'ester *cis*. L'estérification de l'acide *cis* (V_b) par le méthanol donne l'ester méthylique *cis* (VII), F 97°, l'ester méthylique (VIII) de l'acide *trans* (VI_b) est un liquide huileux, $É_{0,00}$ 136°.

Les structures *cis* et *trans* sont confirmées par l'étude des spectres de RMN des esters (VII) et (VIII) [6]. Pour l'ester *cis* (VII), les protons H_4 et H_5 donnent respectivement un multiplet, $\delta = 3{,}46.10^{-6}$ et un octuplet, $\delta=4{,}5.10^{-6}$; autres signaux : $CH^2(3)$ multiplet, $\delta= 2{,}72.10^{-6}$; CH_3(5) d., $\delta= 1{,}12.10^{-6}$; $COOCH_3$ s., $\delta=3{,}76.10^{-6}$, aromatiques : multiplet, $\delta= 7{,}42.10^{-6}$, JH_4-H_5 = 8 Hz; JCH_3-H_5 = 6,5 Hz. Pour l'ester *trans* $CH_2(3)$ et H_4 donnent un massif centré à $\delta=2{,}88.10^{-6}$; H_5 : oct., $\delta=4{,}42.10^{-6}$; CH_3(5) d., $\delta=1{,}12.10^{-6}$, $COOCH_3$ s., $\delta= 3{,}76.10^{-6}$; aromatiques : m., $\delta= 7{,}42.10^{-6}$, JH_4-H_5 = 2 Hz; J CH_3(5)-H_5 = 6,5 Hz.

Les constantes de couplage des protons H_4-H_5 sont en bon accord avec les données de la littérature [[7], [8], [9]] pour les isomères *cis-trans* d'autres dérivés de la pyrrolidine.

Par chauffage à reflux (2 à 3 h), en atmosphère d'azote, dans l'éthanol, en présence d'une petite quantité d'éthylate de sodium (0,1-0,2 mole), les esters *cis* (IV) sont isomérisés quantitativement en esters *trans* corres-

pondants dont la saponification *in situ* fournit, avec de bons rendements (70-90 %), les acides (VI).

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) W. O. EMERY, *Liebigs Ann. Chem.*, 260, 1890, p. 137.

(2) E. CARRIÈRE, *Annales de Chimie*, 17, 1922, p. 48.

(3) C. A. GROB et P. ANKLI, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 2010.

(4) Les composés décrits ont fourni des analyses centésimales en accord avec les structures proposées.

(5) Les points de fusion ont été déterminés au banc Kofler.

(6) Les spectres RMN sont déterminés dans $CDCl_3$, appareil « Varian » T 60.

(7) F. ZYMALKOWSKI et P. PACHALAY, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1137.

(8) P. PACHALAY, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 2176.

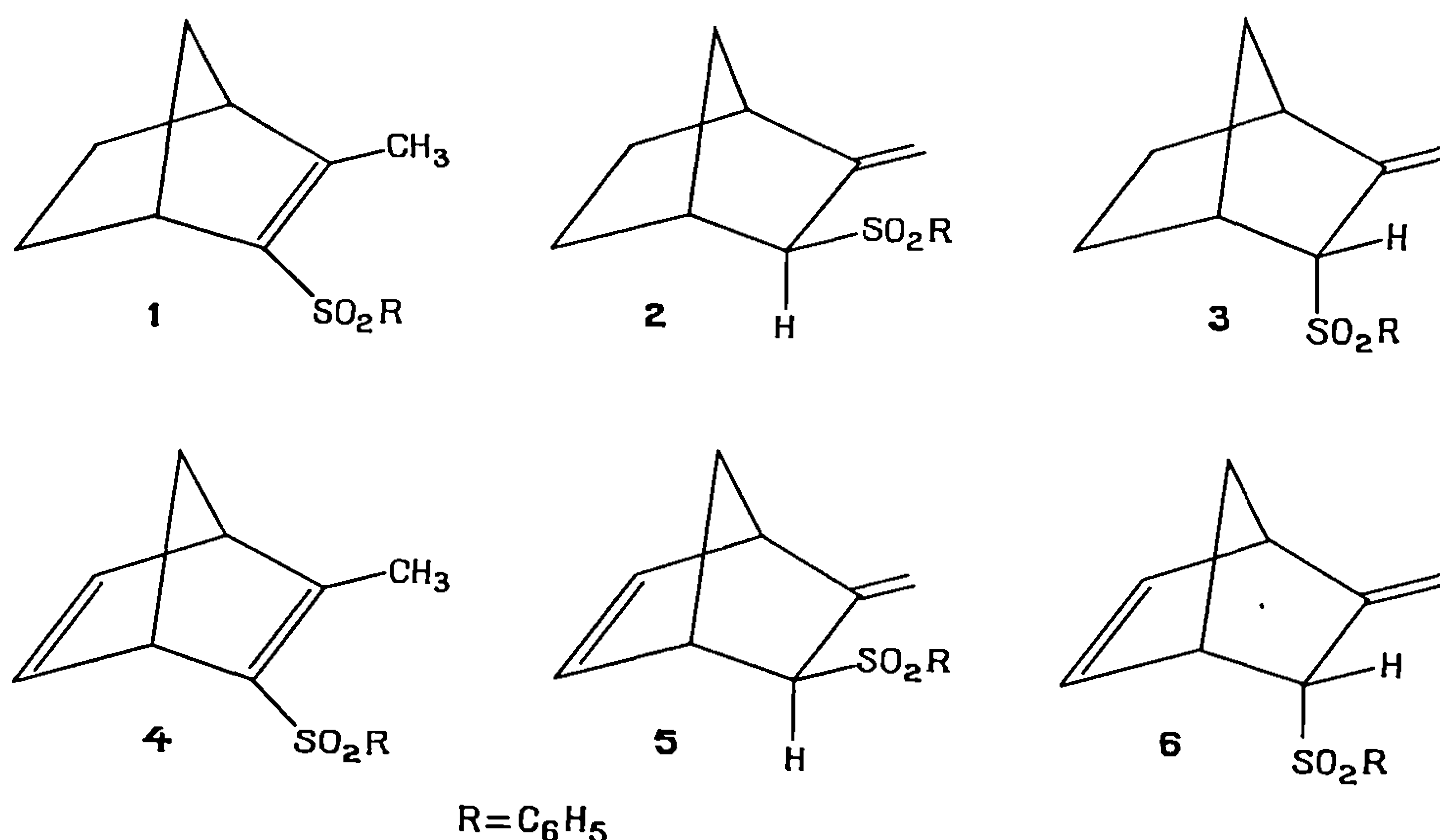
(9) N. CASTAGNOLI Jr, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3187.

(*Service de Recherches,*
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92 - *Neuilly - sur - Seine,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation prototropique dans les séries des phénylsulfonyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptène et heptadiène.* Note (*) de MM. **Louis Veniard, Jean Benaïm** et **Guy Pourcelot**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés 1, 2 et 3 dérivant du phénylsulfonyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptène et leurs analogues Δ_5 insaturés 4, 5 et 6 sont susceptibles de s'équilibrer en milieu basique. On observe à l'équilibre, quel que soit le composé de départ : en série bicyclohepténique les seuls isomères 1 et 2; en série bicycloheptadiénique les seuls isomères 5 et 6.

L'épimérisation du bis (phénylsulfonyl)-2.3 bicyclo-(2.2.1) heptène-5 de configuration *cis endo* en milieu basique a été observée par Montanari [1]. L'inversion sur le carbone-2 dans des structures analogues a été étudiée par Iloegeven [2] et Claisse [3]. L'isomérisation, en milieu basique, de l'acide méthyl-3 bicyclo-(2.2.1) heptadiène-2.5 oïque-2 en acide méthylène-3



bicyclo-(2.2.1) heptène-5 oïque-2 a été démontrée par Jones et Mansfield [4].

La présente Note se propose d'examiner les équilibres des sulfones insaturées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 dont la préparation a été décrite précédemment [5].

Les équilibrations ont été réalisées par une suspension de carbonate de sodium sec (environ 24 g/l) dans le méthanol redistillé; la concentration en sulfone est de 0,05 M.

Isomérisation des sulfones 1, 2, 3. — L'équilibre est atteint, au reflux du méthanol, au bout de 3 h et conduit toujours au même mélange 60 % de 1 et 40 % de 2, quel que soit l'isomère de départ.

Les figures 1 et 2 permettent de suivre l'évolution de la composition du mélange au cours de la réaction.

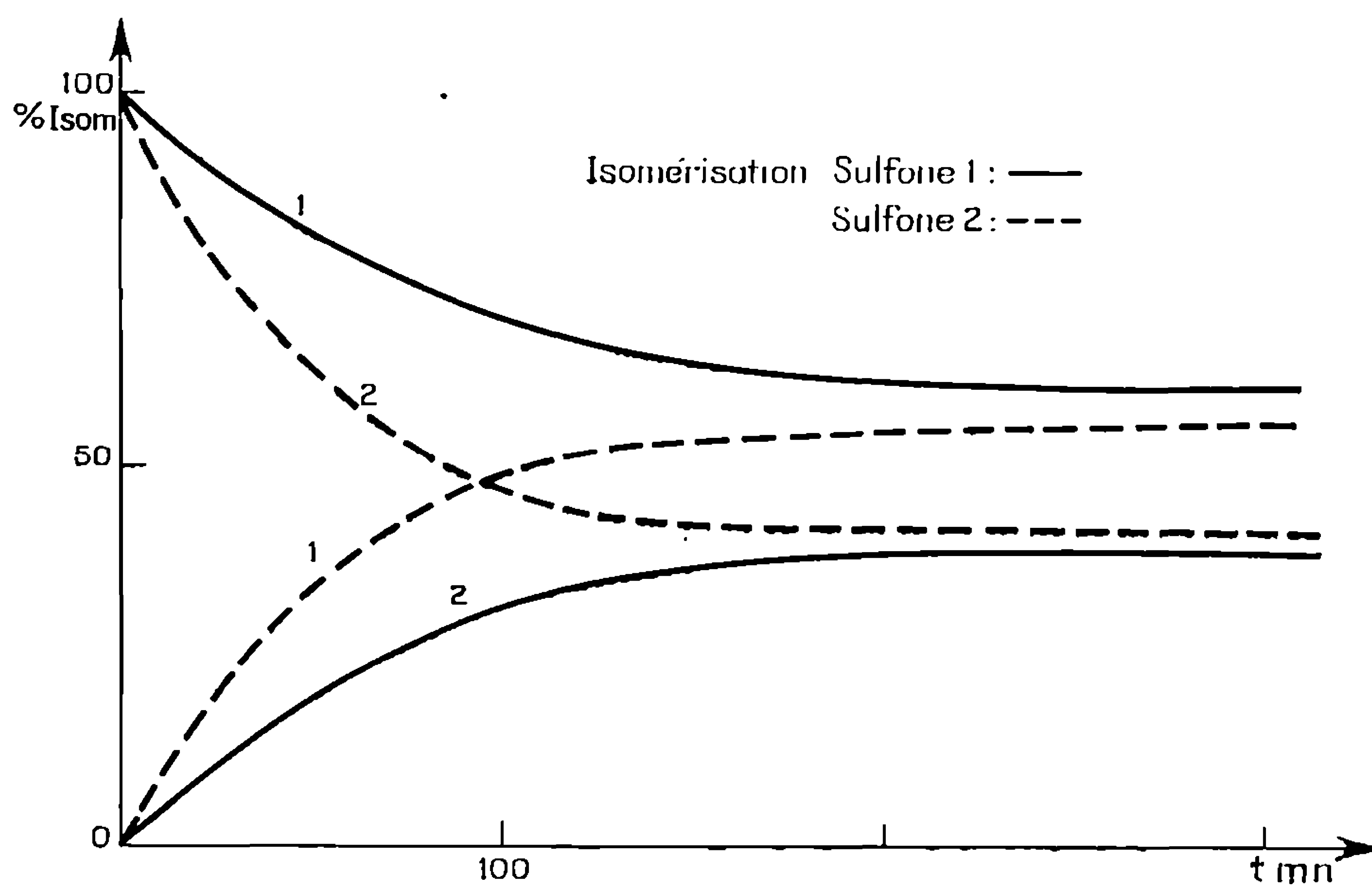


Fig. 1.

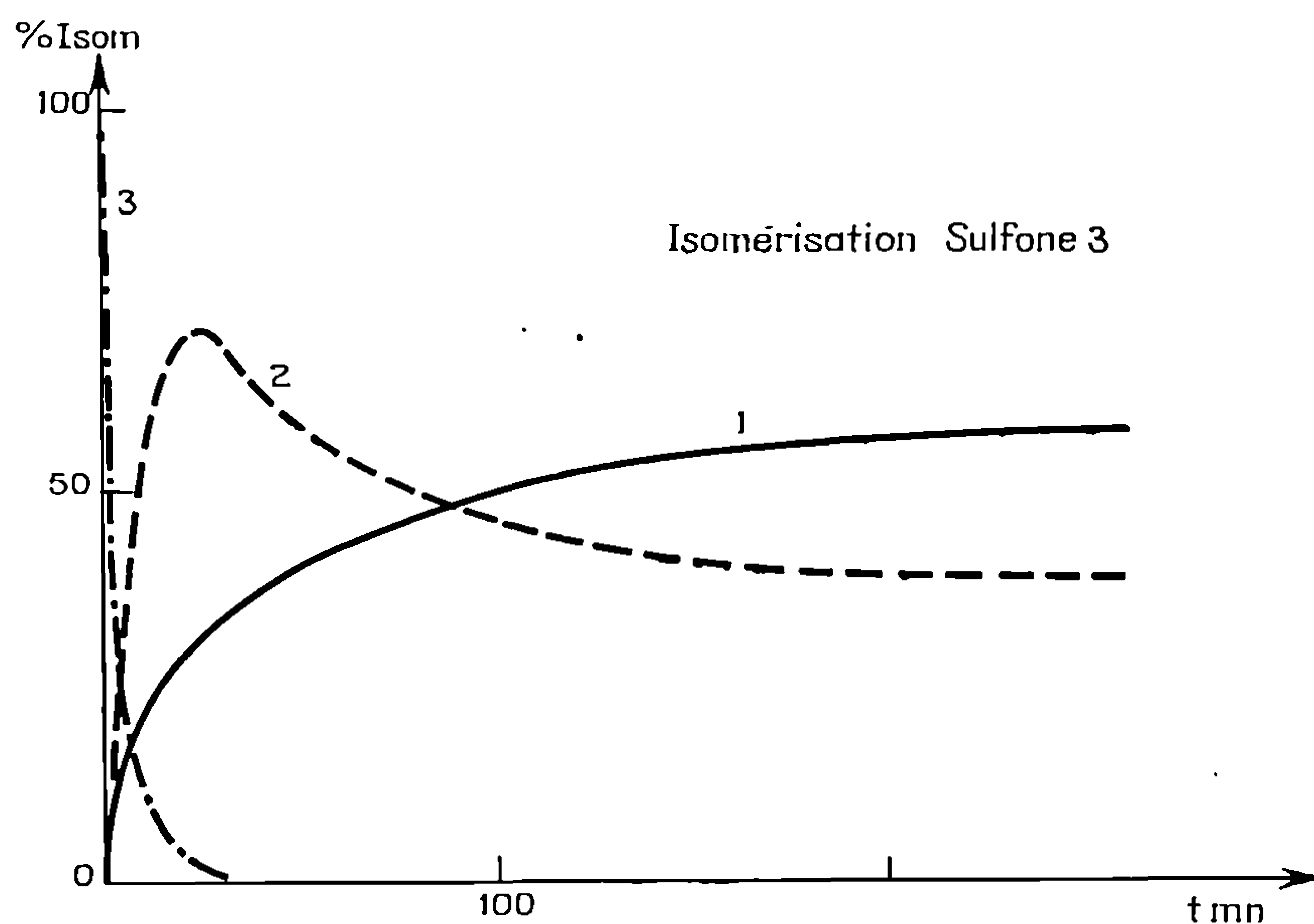


Fig. 2.

La figure 2 montre que la sulfone 3, prise comme produit de départ, s'élimine rapidement du milieu réactionnel et conduit, par une réaction parallèle, aux deux isomères 1 et 2. La figure 1 montre la transformation réciproque des sulfones 1 et 2 sans apparition de 3.

Dans l'intention de comparer les vitesses de formation des carbanions et celles de leur équilibration, la deutériation par simple échange isotopique et dans les conditions décrites précédemment (CH_3OD, Na_2CO_3) a été effectuée séparément sur les sulfones 2 et 3 et conduit aux résultats suivants.

Temps (mn).	Sulfone 2. Pourcentage D *endo*.	Sulfone 3. Pourcentage D *exo*.
2	30	100
10	90	100

La comparaison de ce résultat avec les pourcentages de l'isomérisation pendant le même temps (*voir* courbes 1 et 2) semble indiquer que la formation des carbanions 2′ et 3′ est un phénomène rapide par rapport à leur isomérisation. On peut alors penser que l'orbitale p de ces carbanions formés à partir des sulfones 2 et 3 présente un défaut de colinéarité avec l'orbitale π de la double liaison, ce qui entraîne un défaut de conjugaison. La mise en conjugaison nécessite une déformation du système et se trouve à l'origine de l'étape lente de la réaction.

L'interprétation des différents résultats suggère une suite de transformations que traduit le schéma de la figure 3.

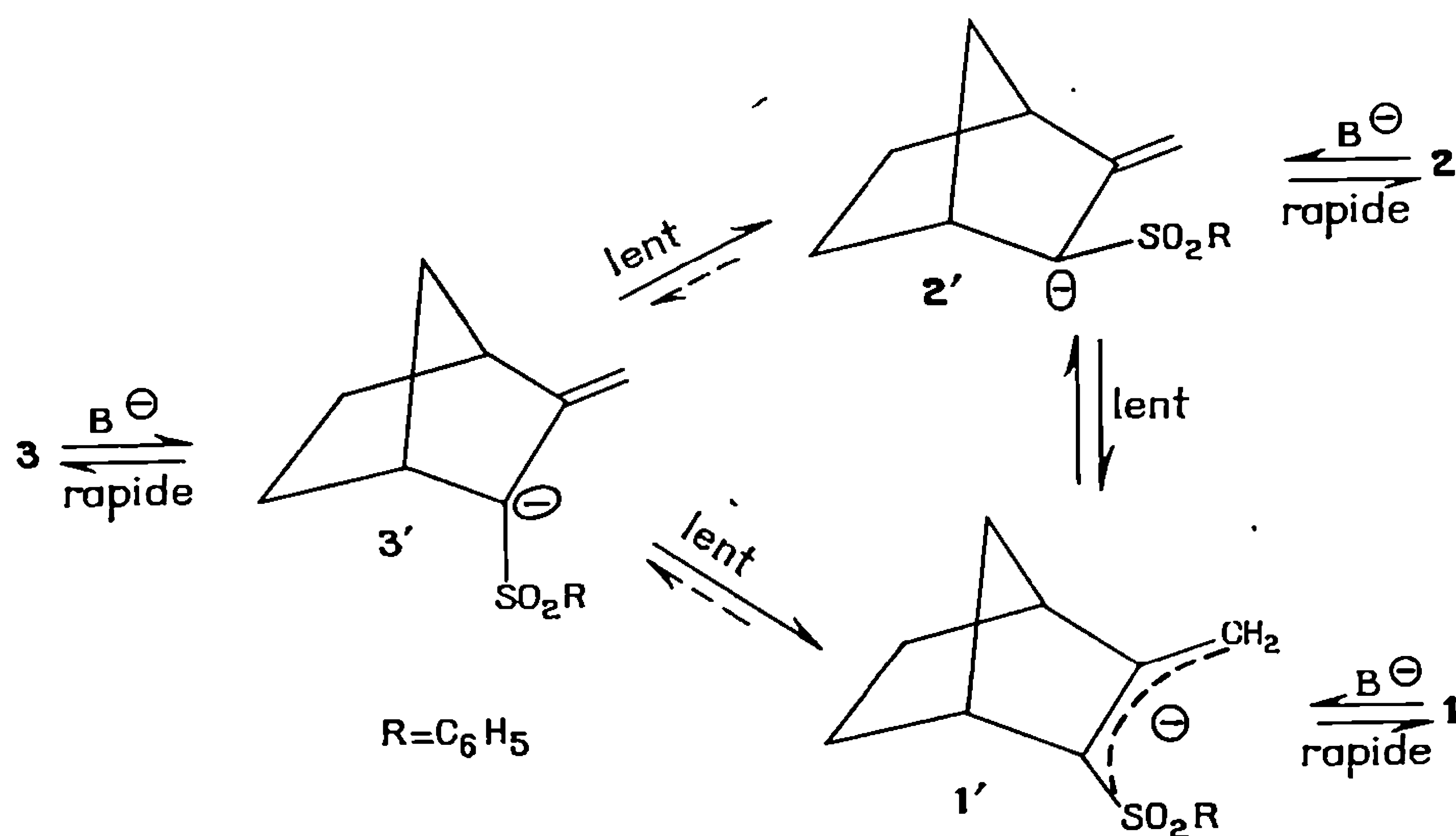


Fig. 3.

Isomérisation des sulfones 4, 5, 6. — Dans des conditions analogues à celles décrites précédemment (C_2H_5OH au reflux, Na_2CO_3), chacune des sulfones 4, 5, 6 conduit au même mélange en équilibre des formes 5 et 6 dans les pourcentages 75 et 25 %.

La disparition de la double liaison intracyclique C_2C_3 peut s'expliquer par la diminution de tension qui apparaît quand on passe du bicyclohexadiène au bicyclohexène.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) E. BERTOTTI et F. MONTANARI, *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 1959, p. 1554.
(2) H. HOOGEVEN et F. MONTANARI, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 965.
(3) J. CLAISSE et D. I. DAVIES, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1498.
(4) E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4073.
(5) L. VENIARD, J. BENAÏM et G. POURCELOT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1092.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition d'organométalliques « propargyliques » à des cétones α-méthoxylées.* Note (*) de Mme **Danielle Guillerm-Dron**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Une inversion de stéréochimie est observée lors de l'addition de l'organoaluminique obtenu à partir du bromure de propargyle, par rapport à celle de l'organomagnésien correspondant, sur les cétones α-méthoxylées acycliques. L'influence du métal et du solvant est discutée relativement aux états de transition proposés.

Ce travail concerne l'étude de l'influence du métal sur le cours stérique de l'addition d'organométalliques « propargyliques » à des cétones α-méthoxylées acycliques.

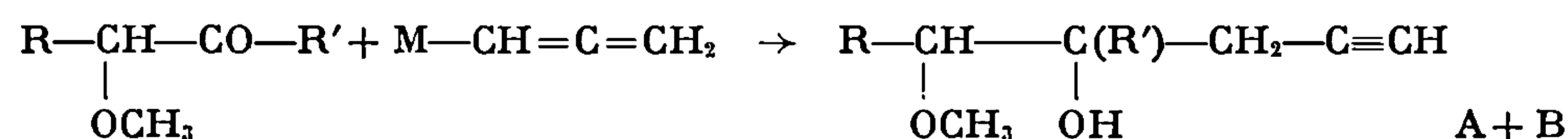
Le cours stérique de l'addition d'organométalliques à des cétones possédant en α un centre asymétrique porteur d'un hétéroatome a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études [(1) à (4)]. Les plus importantes sont celles de Cram concernant des cétones α-hydroxylées et α-méthoxylées.

Les modèles cyclique et dipolaire proposés comme états de transition possibles (1) permettent dans certains cas de justifier le déroulement stérique de la réaction d'addition. Cependant, beaucoup de résultats ne peuvent être interprétés par ces schémas [(4), (5)], de sorte que les prévisions demeurent incertaines.

Dans chaque cas, il serait nécessaire d'apprécier quantitativement l'importance relative des divers facteurs. Ces facteurs sont principalement : le métal, le type d'organométallique, le solvant, l'ordre d'introduction et les proportions des réactifs.

Les résultats obtenus avec les cétones α-méthoxylées acycliques, présentés et discutés ici, font partie d'un travail plus général (6). Ils sont réunis dans le tableau.

Les alcools obtenus selon l'équation ci-dessous possèdent tous une structure propargylique.



$$\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{R{-}CH}{-}CO{-}R' + M{-}CH{=}C{=}CH_2 \rightarrow \underset{\substack{|\\ OCH_3}}{R{-}CH}{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{C(R')}{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \qquad A+B$$

Remarques. — L'aluminique et le magnésien suivent un même sens d'addition sur des dérivés carbonylés ne comportant que des substituants hydrocarbonés (exemples nos 10 et 11).

L'aluminique et le magnésien ont un sens d'addition inverse, dans l'éther, sur les cétones α-méthoxylées. De plus, lorsque R croît, la stéréosélectivité du magnésien pour former A augmente, de même que celle de l'aluminique pour former B (exemples nos 1-7 et 2-9).

Dans le tétrahydrofuranne, l'aluminique s'additionne de manière analogue au magnésien (exemples nos 7 et 9).

TABLEAU.

N°	Cétone (*) R.	M.	Solvant.	A % (**).	B %
1.............	CH_3	MgBr	Éther	84	16
2.............	»	$Al_{2/3}Br$	»	44	56
3.............	»	{ $Al_{2/3}Br$ / $MgBr_2$ }	»	68	32
4.............	i-C_3H_7	MgBr	»	100	0
5.............	»	$Al_{2/3}Br$	»	43	57
6.............	»	MgBr	THF	100	0
7.............	t-C_4H_9	»	Éther	100	0
8.............	»	$Al_{2/3}Br$	»	25	75
9.............	»	»	THF	75	25
10.............	Phényl-3 butanone-2	MgBr	Éther	93	7
11.............	» »	$Al_{2/3}Br$	»	93	7

(*) $R' = CH_3$.

(**) Les proportions des diastéréoisomères ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur (colonne diéthylène-glycol-succinate).

Les configurations relatives des alcools A et B ont été données dans une publication antérieure [2].

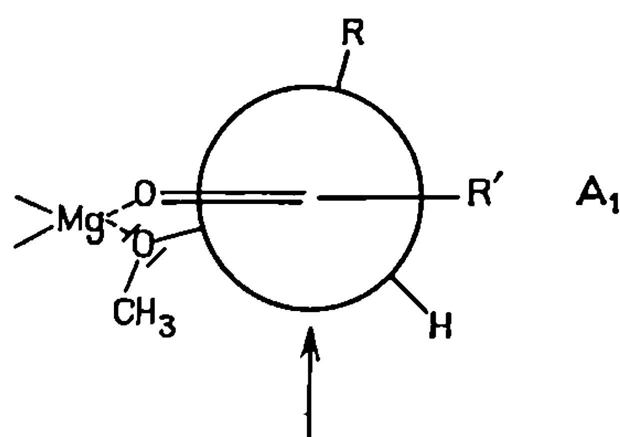
Les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions de température en utilisant deux moles d'organométallique par mole de cétone.

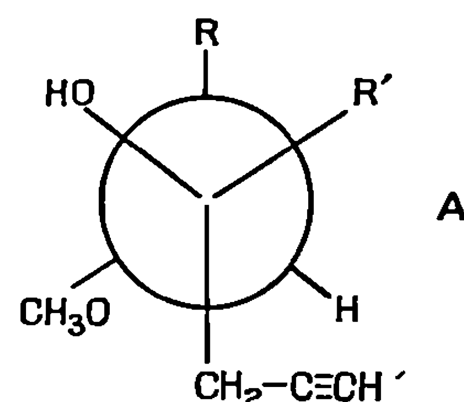
L'ordre d'introduction des réactifs n'a pas d'incidence notable sur la stéréosélectivité de la réaction.

L'aluminique dans l'éther s'additionne de façon semblable au magnésien sur une cétone méthoxylée préalablement traitée par du bromure de magnésium anhydre (exemples nos 1 et 3).

Discussion des résultats. — Il a été montré que les organomagnésiens et aluminiques issus du bromure de propargyle ont une structure allénique [7]. On peut admettre à la lumière de récents résultats [8] que le mécanisme d'addition de ces organométalliques sur les dérivés carbonylés est de type SE_2' comme celui des organomagnésiens allyliques [9]. D'autre part, le nombre de coordination classique du magnésien et de l'aluminium est 4. Ainsi, dans la plupart des cas, un organomagnésien peut se coordonner à deux groupes possédant un doublet libre, alors qu'un aluminique ne s'associera qu'à un seul groupe de ce type [10].

Ainsi, il est raisonnable d'admettre que le « magnésien propargylique » puisse former, dans l'éther, avec les cétones α-méthoxylées, un complexe intermédiaire cyclique A_1.

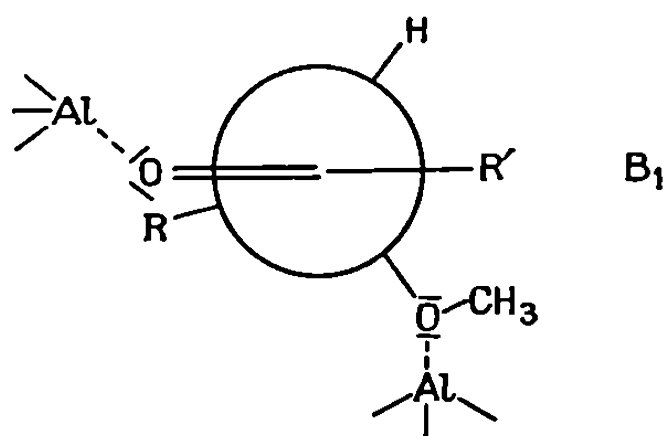


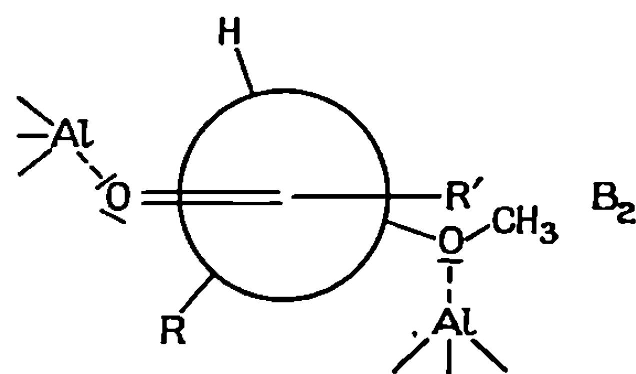


Le groupe entrant arrive du côté le moins encombré du carbonyle conduisant préférentiellement à l'alcool A.

Ce modèle permet bien d'interpréter l'accroissement de la stéréosélectivité lorsque R croît, les différences d'encombrement des faces du carbonyle s'accentuant.

L'aluminique peut également se coordonner à l'oxygène du groupe méthoxyle et à celui du carbonyle, sans toutefois former un modèle cyclique. Dès lors, la stéréosélectivité observée reflète l'état conformationnel de la cétone méthoxylée fortement complexée. L'examen des modèles moléculaires permet de voir que la conformation B_1 serait celle qui impliquerait le moins de contraintes stériques.





Lorsque R croît, B_1 pourrait évoluer vers B_2; cette dernière conformation, proche d'un modèle dipolaire, permettrait d'expliquer l'accroissement de la stéréosélectivité observée lorsque R croît.

Dans le tétrahydrofuranne, l'aluminique et le magnésien donnent des résultats semblables. Dans ce solvant plus complexant que l'éther, la cétone est moins associée à l'organométallique et la stéréosélectivité observée est explicable par les modèles proposés pour les cétones ne possédant pas d'hétéroatomes en α [([11]), ([12])].

La stéréosélectivité observée lors de l'addition de l'aluminique sur une cétone α-méthoxylée, préalablement traitée par un sel de magnésium, étaie la validité d'un modèle cyclique dans le cas du magnésien et l'absence de ce dernier dans le cas de l'aluminique.

Des phénomènes semblables ont été observés dans le cas de cyclanones α-méthoxylées de structure flexible ([13]).

Afin de préciser les états de transition de ces réactions, l'étude de cyclanones α-méthoxylées à géométrie stabilisée est en cours.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

([1]) D. J. CRAM et D. R. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.

([2]) D. DRON, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 673.

([3]) A. GASET, M. T. MAURETTE et A. LATTÈS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2002.

([4]) J. STOCKER, P. SIDISUNTHORN, BEN M. BENJAMIN et C. J. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3913.

([5]) YOSHIAKI ONGO, JUJI YOSHIMURA et TETSUO SATO, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 42, 1969, p. 728.

([6]) Travaux du laboratoire non publiés.

([7]) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, (13), 1, 1956, p. 161.

([8]) M. KARILA, M.L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 342.

([9]) Des variations de stéréochimie analogue ont été observées pour l'addition d'organomagnésiens et aluminiques allyliques sur ces cétones α-méthoxylées.

([10]) COATES et K. WADI, *Organometallic Compounds*, Methuen and Coltd, London, 1967, p. 304-306.

([11]) D. J. CRAM et F. A. ELHAFEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2293.

([12]) M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2199.

([14]) J. P. BATTIONI et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1556.

(Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 11, associée au Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation des glycols-α diéthyléniques par catalyse homogène en présence de palladium (II) dichloro bis-(triphénylphosphine).* Note (*) de M. **Yves-Louis Pascal** et Mme **Françoise Quetier**, présentée par M. Henri Normant.

Remplacement d'un des groupements OH par H dans des glycols-α diéthyléniques, conduisant aux alcools diéthyléniques correspondants, en présence de $[Pd\,Cl_2\,(PPh_3)_2]$ dans le formamide utilisé comme solvant.

La transformation de glycols-α diéthyléniques par catalyse homogène en présence de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ comme catalyseur, dépend de façon remarquable du solvant utilisé tant pour la nature des produits formés que pour les rendements. Dans cette Note, nous ne considérerons que les résultats de la réaction effectuée dans le formamide, intéressante par sa spécificité et la commodité de synthèse des composés résultants.

Le chauffage d'une solution de 0,3 mole de glycol et 1 g de catalyseur (1,4 m.moles, contenant 152 mg de palladium) dans 100 cm³ de formamide, avec barbotage d'azote, ne conduit jamais à de bons rendements en produits transformés. Mais si ceux-ci sont éliminés du mélange au fur et à mesure de leur formation, par distillation sous pression réduite — ce qui est rendu possible par la température d'ébullition relativement élevée du solvant —, on obtient essentiellement chaque fois les alcools biéthyléniques correspondant au remplacement d'un des hydroxyles du glycol-α initial par un atome d'hydrogène; il se dégage en outre une faible quantité (environ 5 %) d'un mélange complexe volatil où prédominent des hydrocarbures éthyléniques. Le résidu de distillation, lavé dans 2 l d'eau pour éliminer le solvant et extrait avec de l'éther, se compose exclusivement de glycol non transformé.

— Cas des glycols bisecondaires :



$$R_1CH{=}CR_2{-}CHOH{-}CHOH{-}CR_2{=}CHR_1.$$

(Distillation sous 15 mm de mercure des produits formés dans le mélange réactionnel maintenu à 100°; durée : 4 h) :

	R_1.	R_2.	% $R_1CH{=}CR_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CR_2{=}CHR_1$.
(1).............	H	H	40
(2).............	CH_3	H	19
(3).............	H	CH_3	31

Dans le cas (2), on obtient en outre un peu de cétones mono (2 %) et diéthyléniques (2,5 %).

— Cas des glycols secondaires-tertiaires :


$R_1CH=CR_2—CHOH—C(OH)CH_3—CH=CH_2$.

	R_1.	R_2.	(a).	(b).
(4)...............	H	H	39	7
(5)...............	CH_3	H	23	18 (*)
(6)...............	H	CH_3	16	16 (**)

(*) Accompagné de 10 % de $CH_3—CH=CH—C(COCH_3)=CH—CH_3$.
(**) Y compris 1,5 % de $CH_2=C(CH_3)—CHOH—C(CH_3)=CH—CH_3$.

(a) $\%R_1CH=CR_2—CH_2—C(OH)CH_3—CH=CH_2$;
(b) $\%R_1CH=CR_2—CHOH—CH(CH_3)—CH=CH_2$.

— Le glycol bitertiaire $CH_2=CH—C(OH)CH_3—C(OH)CH_3—CH=CH_2$ conduit à 51 % d'alcool $CH_2=CH—CH(CH_3)—C(OH)CH_3—CH=CH_2$.

Description des alcools diéthyléniques. — Les formules et la notation des protons utilisée pour les spectres de RMN sont données dans le tableau.

TABLEAU I.

(notation des protons : *a. b. c. d. e. f. g. h. i. j. k. l. m.*)

(I)......	$CH_2=CH—CH_2—CHOH—CH=CH_2$
(II).....	$CH_3—CH=CH—CH_2—CHOH—CH=CH—CH_3$
(III).....	$CH_2=C(CH_3)—CH_2—CHOH—C(CH_3)=CH_2$
(IV).....	$CH_2=CH—CH_2—COH(CH_3)—CH=CH_2$
(V)......	$CH_2=CH—CH(CH_3)—CHOH—CH=CH_2$
(VI).....	$CH_3—CH=CH—CH_2—COH(CH_3)—CH=CH_2$
(VII)....	$CH_2=CH—CH(CH_3)—CHOH—CH=CH—CH_3$
(VIII)...	$CH_2=C(CH_3)—CH_2—COH(CH_3)—CH=CH_2$
(IX).....	$CH_2=CH—CH(CH_3)—CHOH—C(CH_3)=CH_2$
(X).....	$CH_2=C(CH_3)—CHOH—C(CH_3)=CH—CH_3$
(XI).....	$CH_2=CH—CH(CH_3)—COH(CH_3)—CH=CH_2$

— Hexadiène-1.5 ol-3 (I); $É_{15}$ 42° [accord avec ([3])] :

RMN ([1]) : $\delta_e = 2,12$ (t, $J_{eg} \simeq J_{ce} \simeq 6,5$), $\delta_g = 4,08$ (q, $J_{gj} = J_{ge}$), $\delta_h = 2,65$ (s, mobile), δ_b et $\delta_l \simeq 5,10$ (2 m complexes enchevêtrés), $\delta_c \simeq \delta_j \simeq 5,75$ (2 m complexes enchevêtrés).

Infrarouge (IR) ([2]) : 3 333 F, 3 077 m, 1845 f, 1645 m, 990 F, 918 F, 755 f [accord avec ([3])].

— Octadiène-2,6 ol-4 (II); $É_{15}$ 78° [cité ([4])] :

RMN : $\delta_a \simeq \delta_m \simeq 1,65$ (2 q imbriqués), $\delta_e = 2,11$ (m), $\delta_g = 3,95$ (q, $J_{eg} \simeq J_{jg} \simeq 5,8$), $\delta_h = 2,80$ (s, mobile), $\delta_b \simeq \delta_g \simeq \delta_j \simeq \delta_l \simeq 5,40$ (m, relativement étroit).

IR : 3 360 F, 3 021 m, 1660 m, 973 F, 794 f, 763 tf.

— Diméthyl-2.5 hexadiène-1.5 ol-3 (III); $É_{15}$ 61° [connu ([5])] :

RMN : $\delta_d \simeq \delta_k \simeq 1,72$ (2 m imbriqués), $\delta_e = 2,18$ (d, $J_{eg} = 6,7$), $\delta_g = 4,08$ (t), $\delta_h = 2,60$ (s, mobile), δ_b et δ_l = doublet de multiplets (3 protons à $4,75.10^{-6}$, 1 proton à $4,90.10^{-6}$).

IR : 3 380 F, 3 077 m, 1802 f, 1650 m, 893 F, 815 tf, 756 f.

— Méthyl-3 hexadiène-1.5 ol-3 (IV); $É_{45}$ 60° [accord avec (3), (5) et (6)] :

RMN : $\delta_i = 1{,}20$ (s), $\delta_e = 2{,}22$ (d, $J_{ce} = 7$, $J_{be} = 1$), $\delta_h = 1{,}90$ (s, mobile), $\delta_c \simeq \delta_j \simeq 5{,}10$ (2 m enchevêtrés), $\delta_b \simeq \delta_l \simeq 5{,}80$ (2 m enchevêtrés), $J_{bc} = 10{,}25$, $J_{b'c} = 17{,}25$.

IR : 3 400 F, 3 086 F, 3 012 F, 1845 tf, 1645 m, 992 tF, 920 F, 876 f, 764 f, 695 tf.

— Méthyl-3 hexadiène-1.5 ol-4 (V); $É_{45}$ 65° [accord avec (3), (5) et (7)] :

RMN : $\delta_f = 0{,}95$ (*d*, $J_{cf} = 6{,}9$), $\delta_e = 2{,}25$ (sextuplet), $\delta_h = 2{,}70$ (s, mobile), $\delta_g = 3{,}90$ (q, $J_{jg} = 4{,}9$), δ_c et δ_j = m entre 5,5 et $6{,}2.10^{-6}$, δ_b et δ_l = m entre 4,8 et $5{,}4.10^{-6}$.

Les diastéréoisomères possibles ne sont pas décelés par RMN, ni par chromatographie en phase vapeur.

IR : 3 380 F, 3 087 m, 1848 f, 1642 m, 993 F, 918 tF, 724 tf.

— Méthyl-3 heptadiène-1.5 ol-3 (VI); $É_{10}$ 49° :

RMN : $\delta_i = 1{,}09$ (s), $\delta_a = 1{,}68$ (d, $J_{ab} = 4{,}5$), $\delta_e = 2{,}15$ (d, $J_{ce} = 4{,}8$), $\delta_h = 1{,}72$ (s, mobile); les protons *j* et *l* donnent un système ABC, $\delta_j = 5{,}72$ (q, $J_{jl} = 10{,}2$, $J_{jl'} = 17{,}2$), les protons *b*, *c*, *l* donnent un massif complexe entre 4,8 et $5{,}6.10^{-6}$.

IR : 3 472 F, 3 561 f, 3 610 f, 3 086 f, 3 030 m, 1852 tf, 1673 f, 1639 f, 996 F, 972 F, 909 tF, 863 f, 756 tf, 684 tf.

— Méthyl-3 heptadiène-1,5 ol-4 (VII) $É_{10}$ 58° :

RMN : $\delta_e = 0{,}97$ (d, $J_{fe} = 6{,}8$), $\delta_m = 1{,}68$ (d, $J_{lm} = 4{,}7$), $\delta_g = 3{,}80$ (t, $J_{jg} \simeq J_{eg} = 4{,}7$), $\delta_e = 2{,}16$ (m), $\delta_h = 2{,}95$ (s, mobile). Les protons éthyléniques donnent un massif complexe entre 4,80 et $6{,}10.10^{-6}$.

Le dédoublement de la plupart des raies, en particulier celles du méthyle f, montre la présence des deux diastéréoisomères dans le rapport 3/1.

IR : 3 623 f, 3 571 f, 3 425 F, 3 086 f, 1838 f, 1673 f, 1639 m, 996 tF, 965 F, 911 tF, 862 tf, 752 tf.

— Diméthyl-2.4 hexadiène-1.5 ol-4 (VIII); $É_{18}$ 55° [connu (5), (8)] :

RMN : $\delta_i = 1{,}20$ (s), $\delta_d = 1{,}75$ (q, $J_{bd} = 1{,}7$, $J_{b'd} = 0{,}9$), $\delta_e = 2{,}22$ (d, $J_{be} = 0{,}9$) $\delta_h = 2{,}15$ (s, mobile), $\delta_b \simeq 4{,}71$ (m), $\delta_l = 5{,}15$ (q), $\delta_{l'} = 4{,}92$ (q, $J_{ll'} = 2$), $\delta_j = 5{,}85$ (q, $J_{jl} = 17$, $J_{jl'} = 10$).

IR : 3 400 m, 3 077 f, 3 012 f, 1845 tf, 1644 f, 997 F, 921 F, 892 F, 756 tf.

— Diméthyl-2.4 hexadiène-1.5 ol-3 (IX); $É_{18}$ 64°; mélange de deux diastéréoisomères dont l'un est prépondérant (80 %) :

RMN : isomère le plus abondant : $\delta_f = 0{,}97$ (d, $J_{cf} = 7{,}5$), $\delta_k = 1{,}65$ (m), $\delta_h = 2{,}15$ (s, mobile), $\delta_g = 3{,}80$ (d, $J_{ge} = 6{,}2$), $\delta_e = 2{,}30$ (m); les protons *b* et *l* donnent un massif entre 4,70 et $5{,}20.10^{-6}$, *c* un massif entre 5,45 et $6{,}05.10^{-6}$.

Deuxième isomère : $\delta_f = 0{,}91$ (d, $J_{ef} = 7{,}5$), $\delta_k = 1{,}65$ (m), $\delta_g = 3{,}70$ (d, $J_{ge} = 7{,}4$).

IR : 3 413 m, 3 086 f, 1825 tf, 1650 f, 994 F, 902 tF.

— Diméthyl-2.4 hexadiène-1.4 ol-3 (X); $É_{18}$ 80° :

RMN : les méthyles donnent trois multiplets étroits, avec vraisemblablement $\delta_d = 1{,}56$, $\delta_k = 1{,}48$ et $\delta_m = 1{,}65$ (couplages), $\delta_b = 5{,}01$ (m), $\delta_{b'} = 4{,}84$ (m), $\delta_l = 5{,}52$ (q, $J_{lm} = 7{,}1$; $J_{kl} = 1{,}3$), $\delta_g = 4{,}30$ (s), $\delta_h = 2$ (s, mobile).

IR : 3 400 m, 3 050 f, 1805 tf, 1651 f, 901 F, 818 F, 776 f.

— Diméthyl-3.4 hexadiène-1.5 ol-3 (XI); $É_{30}$ 84° :

RMN : $\delta_f = 0{,}97$ (d, $J_{ef} = 6{,}8$), $\delta_i = 1{,}17$ (s), $\delta_e = 2{,}16$ (m), $\delta_g = 1{,}82$ (s, mobile), les protons *b* et *l* résonnent entre 4,8 et $5{,}6.10^{-6}$, *c* et *j* entre 5,6 et $6{,}2.10^{-6}$.

Les deux diastéréoisomères existent en quantités approximativement égales (dédoublement des pics des méthyles, chromatographie en phase vapeur sur carbowax).

IR : 3 472 m, 3 106 f, 3 030 f, 1852 f, 1647 m, 993 F, 917 tF, 760 tf, 698 tf.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) Abréviations utilisées : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. Spectre pris à 10 % dans CCl_4 avec du TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en millionièmes, les couplages en hertz.

(2) Fréquences infrarouges données en cm^{-1}. Abréviations : F, fort; f, faible; m, moyen; t, très. Seules les fréquences caractéristiques des groupes sont données.

(3) C. Prévost et P. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 704.

(4) I. G. Farbenind A. G. (inventeur Angelo Knorr), Allemagne, n° 544.388 du 27 septembre 1930, d'après *Chem. Abstr.*, 26, p. 2467[1].

(5) A. Viola, E. J. Ioro, K. K. Chen, G. M. Glover, U. Nayak et P. J. Kocienski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3462.

(6) O. Kuin-Hono, *Ann. Chim.*, 13, 1940, p. 175.

(7) H. Fleischhaker et G. F. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3436.

(8) G. F. Woods et A. Viola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4380.

(Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Bât. F, *75-Paris,* 5e.)

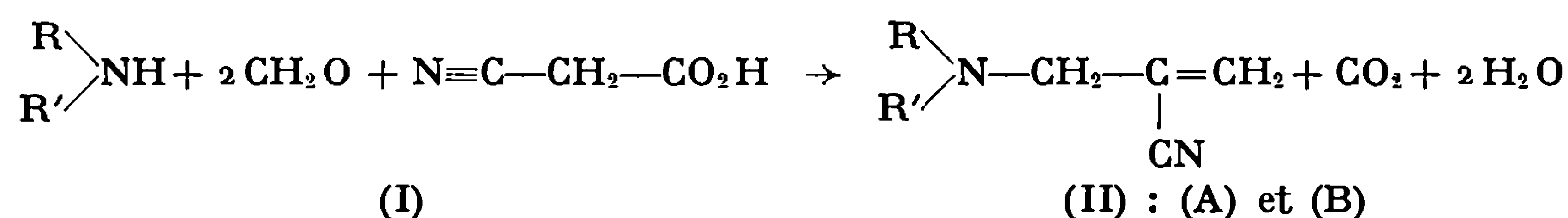
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aminonitriles éthyléniques par la réaction de Mannich.* Note (*) de M. **Guy Adrian**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de deux amines secondaires sur l'acide cyanacétique en présence de formaldéhyde nous a permis d'obtenir deux dialcoylaminométhyl-2 propènenitriles avec des rendements élevés.

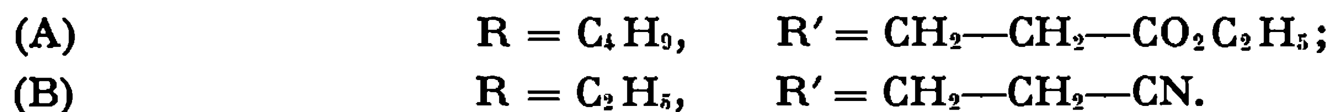
Mannich et Ganz [1] ont étudié la condensation de la diméthylamine en solution aqueuse avec l'acide cyanacétique en présence de formaldéhyde, ces trois produits étant pris en proportions équimoléculaires. Le diméthylamino-3 propanenitrile obtenu a été transformé par l'acide chlorhydrique concentré en acide acrylique.

Nous avons repris cette préparation en utilisant deux amines secondaires : le N-butylamino-3 propanoate d'éthyle et le N-éthylamino-3 propanenitrile, pour obtenir les composés N-cyanoéthylés correspondants et comparer les rendements avec ceux de l'addition directe sur l'acrylonitrile.

Dans ces deux cas, nous n'avons pas obtenu les β-aminonitriles saturés attendus mais des β-aminonitriles α-éthyléniques (II).



avec

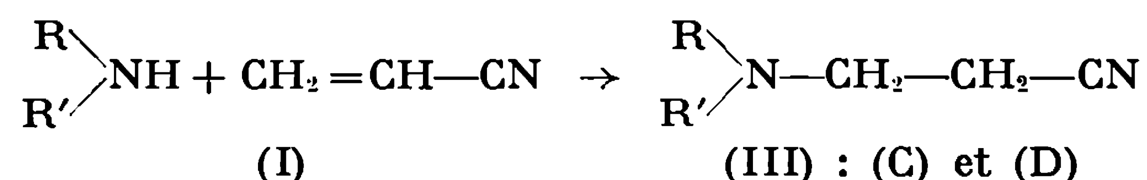


La réaction est effectuée à température ambiante par action de formaline commerciale à 30 % sur une solution dioxannique d'acide cyanacétique et d'amine secondaire. Un dégagement abondant de gaz carbonique commence après 15 mn de réaction, il est terminé après 3 h. On sature le milieu par du carbonate de potassium, extrait et distille. La réaction a été mise au point en utilisant le N-butyl-amino-3 propanoate d'éthyle.

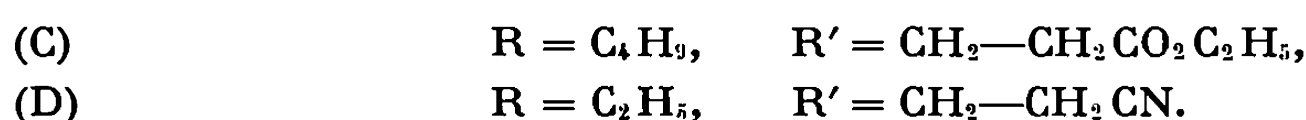
Acide cyanacétique (moles).	N-butyl-amino-3 propanoate d'éthyle (moles).	Formol à 30 % (moles).	Rdt A/amine départ (%).	Rdt A/amine transformée (%).
0,1	0,1	0,12	43,7	67
0,15	0,1	0,12	9,2	55
0,1	0,1	0,2	91	91
0,2	0,2	0,45	89,5	89,5

La formation de nitrile α-éthylénique (II) n'est complète que lorsqu'on utilise au départ 2 moles de formaldéhyde par mole d'acide cyanacétique et d'amine mises en réaction; une quantité plus importante n'améliore pas le rendement final. Dans ces conditions, le (N-éthyl, N-cyano-2 éthyl) aminométhyl-2 propène nitrile (B) est obtenu avec un rendement de 80 %.

Les deux dialcoylaminométhyl-2 propène nitriles ainsi préparés sont des liquides distillables sous pression réduite. Leurs spectres infrarouges présentent une fréquence 2 235 cm^{-1} caractéristique des nitriles α-éthyléniques, pour (B) une fréquence 2 255 cm^{-1} bien distincte est attribuée à la fonction nitrile saturée. Les fréquences de la fonction éthylénique terminale disubstituée sont observées à 1625 et 945 cm^{-1}.

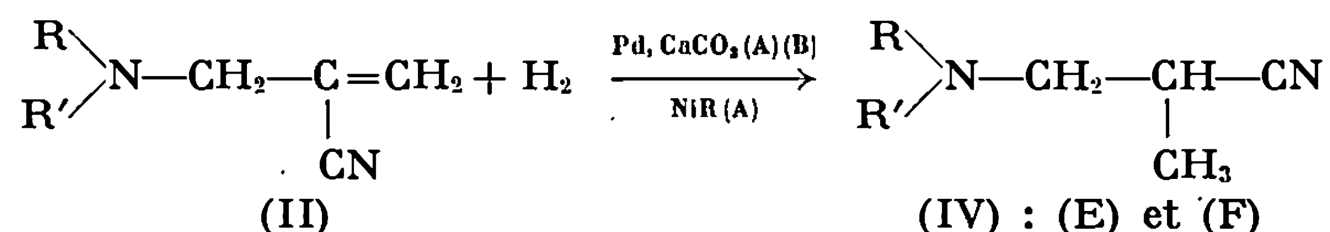


avec

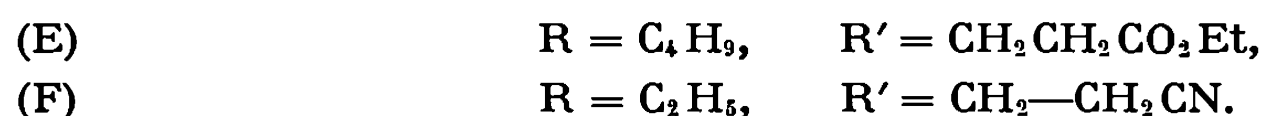


Les β-aminonitriles (III) normalement attendus ont été préparés en chauffant à 100° les amines secondaires correspondantes en milieu aqueux en présence d'acrylonitrile pendant 20 h, Rdt 93 %. La comparaison des propriétés physiques et des spectres infrarouges de (C) et (D) avec ceux de (A) et (B) montre bien la présence dans ces derniers d'une fonction nitrile α-éthylénique. De plus, le formol en solution n'agit pas sur (C) et (D).

(A) et (B) ont été hydrogénés à température et pression ordinaire en dialcoylamino-3 méthyl-2 propanenitriles (IV) à l'aide de palladium sur carbonate de calcium ou de nickel de Raney en milieu basique pour (A). Les dérivés saturés présentent une absorption —CN infrarouge normale à 2 255 cm^{-1}



avec



Les amines secondaires ou primaires aliphatiques simples réagissent de la même façon que le N-butylamino-3 propane nitrile ou le N-éthylamino-3 propane nitrile, la réaction de condensation des amines primaires et secondaires avec le formaldéhyde et l'acide cyanacétique est donc générale. Les propriétés des composés obtenus et la vérification de leurs structures seront prochainement décrites dans un autre périodique.

(A) [N-*butyl*, N-(*carboxyéthyl*-2 *éthyl*)] *aminométhyl*-2 *propène nitrile*, $C_{13}H_{22}N_2O_2$: Rdt 91 % à partir du butylamino-3 propanoate d'éthyle préparé selon (2); $É_{0,8}$ 109°; n_D^{23} 1,4565; d_4^{23} 0,963; R. M. 67,44 (calculé 67,50). N aminé % : calculé, 5,88; trouvé, 5,87 (par protométrie à l'aide d'acide perchlorique en solution acétique).

Styphnate, $C_{19}H_{25}N_5O_{10}$: Rdt 85 %, de l'éthanol; F 113°. N aminé % : calculé 2,90; trouvé, 2,92 (protométrie).

(B) [N-*éthyl*, N-(*cyano*-2 *éthyl*)] *aminométhyl*-2 *propène nitrile*, $C_9H_{13}N_3$: Rdt 79,8 % à partir de l'éthylamino-3 propane nitrile préparé selon (3); $É_{0,8}$ 118°, n_D^{21} 1,4704; d_4^{21} 0,970; R. M. 47,45 (calculé 47,16). N aminé % : calculé, 8,58; trouvé, 8,60.

Picrate, $C_{15}H_{16}N_6O_7$: Rdt 72 %, de l'éthanol; F 123°,5. N aminé % : calculé, 3,57; trouvé, 3,56.

(C) [N-*butyl*, N-(*cyano*-2 *éthyl*)] *amino*-3 *propanoate d'éthyle*, $C_{12}H_{22}N_2O_2$: Rdt 93 %; $É_{0,7}$ 118°; $n_D^{22,3}$ 1,4488; $d_4^{22,3}$ 0,965; R. M. 63,29 (calculé 62,90). N aminé % : calculé, 6,19; trouvé, 6,15.

(D) Di-[N-(*cyano*-2 *éthyl*)] *éthylamine* : Rdt 93 %; $É_{10}$ 172-173°; n_D^{20} 1,4582; picrate F 170° en accord avec (3).

(E) [N-*butyl*, N-(*cyano*-2 *propyl*)] *amino*-3 *propanoate d'éthyle*, $C_{13}H_{24}N_2O_2$: Rdt 63,3 % par hydrogénation de (A) sur palladium-carbonate de calcium dans l'éthanol. Rdt 77,7 % en utilisant le nickel de Raney en milieu alcoolique N/4 en potasse. $É_{0,7}$ 117°; $n_D^{21,8}$ 1,4461; $d_4^{21,8}$ 0,949; R. M. 68,14 (calculé 67,53). N aminé % : calculé, 5,83; trouvé, 5,78.

Styphnate, $C_{19}H_{27}N_5O_{10}$: Rdt 100 %, de l'éthanol; F 112°. N aminé % : calculé, 2,89; trouvé, 2,87.

(F) *Méthyl*-2 [N-*éthyl*, N-(*cyano*-2 *éthyl*)] *amino*-3 *propane nitrile*, $C_9H_{15}N_3$: Rdt 58,7 % par hydrogénation sur palladium-carbonate de calcium, à côté de 37,7 % d'éthylamino-3 propane nitrile d'hydrogénolyse. $É_{0,7}$ 119°; $n_D^{19,8}$ 1,4564; $d_4^{19,8}$ 0,953. R. M. 47,16 (calculé 47,18). N aminé % : calculé, 8,48; trouvé, 8,45.

Picrate, $C_{15}H_{18}N_6O_7$: Rdt 94 %, de l'éthanol; F 114-115°. N aminé % : calculé, 3,55; trouvé, 3,54.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) C. MANNICH et E. GANZ, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 3503.

(2) N. J. LEONARD, F. E. FISCHER, E. BARTHEL, J. FIGUERAS et W. C. WILDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2371.

(3) F. C. WHITMORE, H. S. MOSHER, R. R. ADAMS, R. B. TAYLOR, E. C. CHAPIN, C. WEISEL et W. YANKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 725.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse des α, α-dichloro et des α, α, α-trichloro toluènes para-substitués, en milieu eau-acétone à 50 %.* Note (*) de MM. **Francis Quemeneur**, **Bernard Bariou** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude porte sur l'hydrolyse neutre, acide et basique; les substituants en para sont : $—OCH_3$, $—CH_3$, —H, —Cl, $—NO_2$. En milieu neutre ou acide, dans le cas des trihalogénés, on est conduit à admettre un mécanisme par carbocation; pour les dihalogénés, on conclut que la réaction évolue d'un mécanisme par carbocation à un mécanisme bimoléculaire lorsque la substitution passe d'un caractère donneur à un caractère attracteur. En milieu basique, on n'observe pas de catalyse.

L'hydrolyse des halogénures de benzyle para-substitués a déjà été étudiée dans différents milieux, notamment les chlorures de benzyle en milieu eau-acétone à 50 % [(1), (2)]. Mais l'hydrolyse des halogénures de benzylidène et des α, α, α-trihalogéno toluènes n'avait à notre connaissance jamais été étudiée de façon systématique. Notre choix s'est d'abord porté sur la série des α, α-dichloro toluènes et α, α, α-trichloro toluènes para-substitués, en milieu eau-acétone, à 50 % en volume, à 25°C.

Les constantes de vitesse ont été mesurées à 25°C par la méthode des fioles simultanées, à des stades d'avancement de la réaction variant généralement de 10 à 30 %, sauf pour le composé NO_2-4 $C_6H_4CHCl_2$ (3 % au bout de 9 mois). Dans le cas du CH_3O-4 $C_6H_4CCl_3$, nous avons déduit la valeur de $\log k$ à 25°C par extrapolation de mesures faites à basses températures.

Le chlorure libéré par hydrolyse a été dosé par la méthode de Charpentier-Volhard après deux extractions successives, à l'éther pur glacé, du composé chloré n'ayant pas été hydrolysé.

L'eau étant en concentration pratiquement constante, nous avons calculé la pseudo-constante du 1er ordre

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$$

(a est la concentration initiale du substrat, de l'ordre de 10^{-2} mole/l, et x la concentration en produit hydrolysé au temps t).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Cas des trihalogénés. — Si, dans un plan, on porte le logarithme de la constante de vitesse en fonction des σ^+ de Brown et Okamoto (3), on obtient une relation linéaire $\log k = \rho\sigma^+$ avec $\rho = -4,65$. D'après Yukawa et Tsuno (4), cela signifie que l'état de transition de cette réaction est analogue à celui de la solvolyse des chlorures d'α-cumène; cette dernière réaction étant supposée procéder par carbocation, l'état de transition, lors de l'hydrolyse des α, α, α-trichloro toluènes para-substitués, serait donc le cation X-4 $C_6H_4CCl_2^+$, quel que soit le substituant X.

TABLEAU.

Hydrolyse en milieu eau-acétone à 25°C.

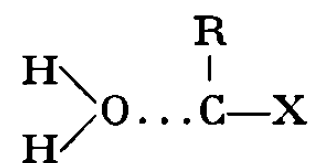
$\log k_1$ (k_1 en mn^{-1}).

Substituants.		Y-4 $C_6H_4CHCl_2$.			Y-4 $C_6H_4CCl_3$.		
Y.	σ^+ de Brown-Okamoto.	Milieu neutre.	H_2SO_4 0,1 N.	NaOH 0,1 N.	Milieu neutre.	H_2SO_4 0,1 N.	NaOH 0,1 N.
CH_3O.....	—0,778	-	-	-	(+1,25)	-	-
CH_3......	—0,311	—2,07	—2,06	—2,07	—0,72	—0,71	—0,71
H.......	0	—3,93	—3,93	—3,92	—2,20	—2,18	—2,17
Cl........	+0,114	—4,57	—4,57	—4,56	—2,52	—2,51	—2,53
NO_2......	+0,790	(—7,1)	(—7,1)	(*)	—5,82	—5,82	(*)

(*) La solution se colore en jaune brun dès le départ (réactions secondaires complexes).

N. B. — La précision sur les constantes de vitesse est de l'ordre de 5 %, sauf en ce qui concerne NO_2-4 $C_6H_4CHCl_2$ et CH_3O-4$C_6H_4CCl_3$ pour lesquels nous n'avons qu'un ordre de grandeur (les valeurs correspondantes de $\log k_1$ sont mises entre parenthèses).

Cas des dihalogénés. — Si, dans un plan, on porte le logarithme de la constante de vitesse en fonction des σ de Hammet, ou des σ^+ de Brown-Okamoto, on obtient une courbe, et il n'est pas possible de trouver une valeur r telle que $\log k = f[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$ soit une droite. On observe d'ailleurs le même phénomène lors de la solvolyse des chlorures de benzyle [(1), (2)]. On l'interprète généralement comme une évolution d'un mécanisme de type bimoléculaire vers un mécanisme par carbocation lorsqu'on passe des substituants attracteurs aux substituants donneurs : dans le cas des substituants attracteurs, la formation de la nouvelle liaison



intervient dans l'état de transition; au fur et à mesure que les substituants deviennent donneurs, la rupture de l'ancienne liaison C—X prend de plus en plus d'importance dans l'état de transition; avec certains substituants, la solvolyse peut éventuellement procéder, soit par carbocation, soit par un mécanisme bimoléculaire, suivant l'état énergétique initial des molécules, et on peut enfin atteindre un mécanisme par carbocation seul pour les substituants les plus donneurs.

Kohnstam et coll. (6) ont étudié l'hydrolyse des chlorures de benzyle para-substitués dans le mélange eau-acétone à 50 %, à 50°C, et l'hydrolyse de CH_3-4$C_6H_4CHCl_2$ et $C_6H_5CHCl_2$ dans le même milieu à différentes températures. En mesurant le rapport

$$\frac{\Delta C^{++}}{\Delta S^{++}} = \frac{\text{chaleur spécifique d'activation}}{\text{entropie d'activation}},$$

ils ont conclu que l'hydrolyse des deux composés dichlorés se faisait par carbocation, alors que, dans le cas des monochlorés, on n'atteignait pas un mécanisme par carbocation seul avec les mêmes substituants.

En s'appuyant sur ces travaux de Kohnstam, on peut donc proposer pour ces différentes réactions le mécanisme suivant :

— Dans le cas de l'hydrolyse des α-chlorotoluènes para-substitués, il y a évolution d'un mécanisme bimoléculaire vers un mécanisme par carbocation lorsqu'on passe du substituant NO_2 au substituant CH_3, mais avec ce dernier substituant, la réaction ne procède pas rigoureusement par carbocation.

— Dans le cas de l'hydrolyse des α, α-dichloro toluènes para-substitués, il y a aussi évolution d'un mécanisme bimoléculaire vers un mécanisme par carbocation, mais pour les substituants H et CH_3 l'état de transition est déjà l'ion X-4 $C_6H_4CHCl^+$.

— Enfin dans le cas de l'hydrolyse des α, α, α-trichloro toluènes para-substitués, le mécanisme est unique pour toute la série, l'état de transition est l'ion X-4 $C_6H_4CCl_2^+$.

Préparation des composés chlorés. — Les composés gem-dichlorés portant les substitutions CH_3-4 [6], NO_2-4, et Cl-4 [7], ont été préparés par action de PCl_5 à froid, sur les aldéhydes correspondants.

Quant aux produits trichlorés, ils ont été obtenus par des voies différentes suivant la substitution : pour les dérivés CH_3-4 et CH_3O-4, partant des bromobenzènes para-substitués, on prépare les dithioesters correspondants [8] qui sont soumis à l'action de PCl_5 [9].

Pour parvenir au composé para-nitré, on part de l'α, α-dibromo toluène substitué [10], qui est oxydé par l'hypobromite de sodium en tribromé [11]; ce dernier, traité par le trifluorure d'antimoine, fournit le trifluoré correspondant [12], et l'action du chlorure d'aluminium dans le chlorure d'acétyle conduit à l'α, α, α-trichloro nitro-4 toluène [13].

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) S. C. J. Olivier et A. Ph. Weber, *Rec. Trav. Chim.*, 41, 1922, p. 301 et 646.
(2) G. M. Bennett et B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1815.
(3) H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1913; 80, 1958, p. 4979.
(4) Y. Yukawa et Y. Tsuno, *Bull. Soc. Chim. Japon*, 32, 1959, p. 965.
(5) *a.* G. Kohnstam, *The Transition State* (Chem. Soc. special publication, n° 16, 1962, p. 179); *b.* E. F. Brittain, G. Kohnstam, A. Queen et B. Shillaker, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2045.
(6) Auswers et Keil, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 1861.
(7) S. C. J. Olivier et A. Ph. Weber, *Rec. Trav. Chim.*, 53, 1934, p. 869.
(8) R. W. Bost et W. J. Mattox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 332.
(9) R. Mayer et S. Scheithauer, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 838.
(10) M. Kerfanto, *Thèses*, série B, n° 12, Rennes, 1962, p. 36.
(11) C. H. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2469.
(12) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2346.
(13) L. M. Yagupol'skii, *Ukr. Khim. Zh.*, 32, 1966, p. 849.

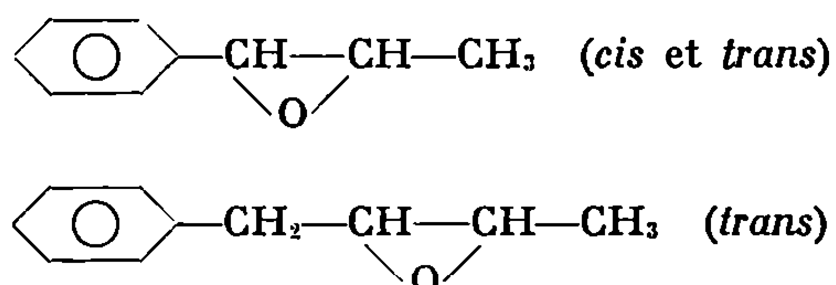
(*Laboratoire de Chimie,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de l'ouverture des phényl-1 époxy-1.2 propane* (cis *et* trans) *et du phényl-1 époxy-2.3 butane* (trans) *par les trialcoylaluminiums.* Note (*) de M. **Jean-Louis Namy**, présentée par M. Henri Normant.

Ces époxydes ont été amenés à réagir avec les triéthyl- et triméthyl-aluminiums dans l'hexane. L'ouverture des époxydes se fait avec rétention de configuration prédominante ou exclusive, contrairement à ce qu'on constate généralement dans les réactions d'organométalliques sur les époxydes.

Dans des travaux antérieurs [(1) à (4)] nous avons étudié l'action de trialcoylaluminiums dans un hydrocarbure vis-à-vis de l'oxyde de styrène et vis-à-vis du phényl-1 époxy-2.3 propane. Nous avons pu montrer que lorsque le rapport aluminique/époxyde est égal à 2, on obtient quantitativement, l'alcool résultant de l'attaque de l'organoaluminique sur le carbone le plus encombré du cycle époxydique.

Nous nous sommes proposés de déterminer la stéréochimie de ces réactions sur les époxydes



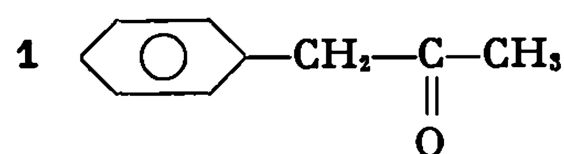
Notons que dans un très récent travail, Lundeen et Oehlschlager ont étudié la stéréochimie de l'ouverture des 2.3-époxy-butane *cis* et *trans* et ont montré que cette dernière se fait avec inversion de configuration (5). Dans le cas des phényl-1 époxy-1.2 propane nous obtenons les résultats suivants (*voir* tableau).

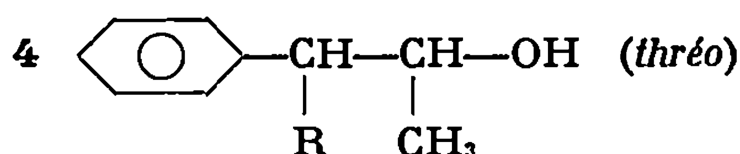
Nous constatons que la réaction se fait avec rétention de configuration prédominante dans le cas de l'époxyde *trans* et quasi exclusive dans le cas de l'époxyde *cis*. Ce résultat est différent de celui obtenu avec d'autres organométalliques (magnésiens symétriques, allyliques ou saturés) qui donnent au contraire exclusivement l'ouverture des époxydes avec inversion totale (6).

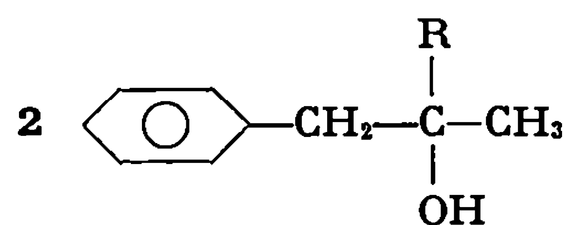
On remarque également qu'il se forme parfois des produits correspondants à une isomérisation des époxydes et aussi, quand on utilise le triéthylaluminium, du phényl-1 propanol-2 pouvant résulter d'une réduction des époxydes.

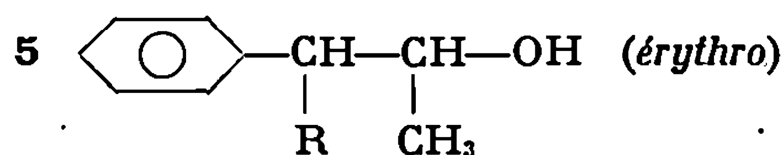
TABLEAU.

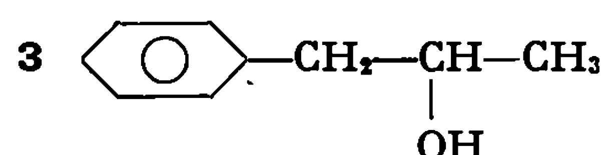
	cis. Rdt %.					trans. Rdt %.				
R_3Al..........	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
R = CH_3........	8	9	0	77	6	0	0	0	37	63
R = C_2H_5........	12	3	17	61	7	2	1	31	19	47







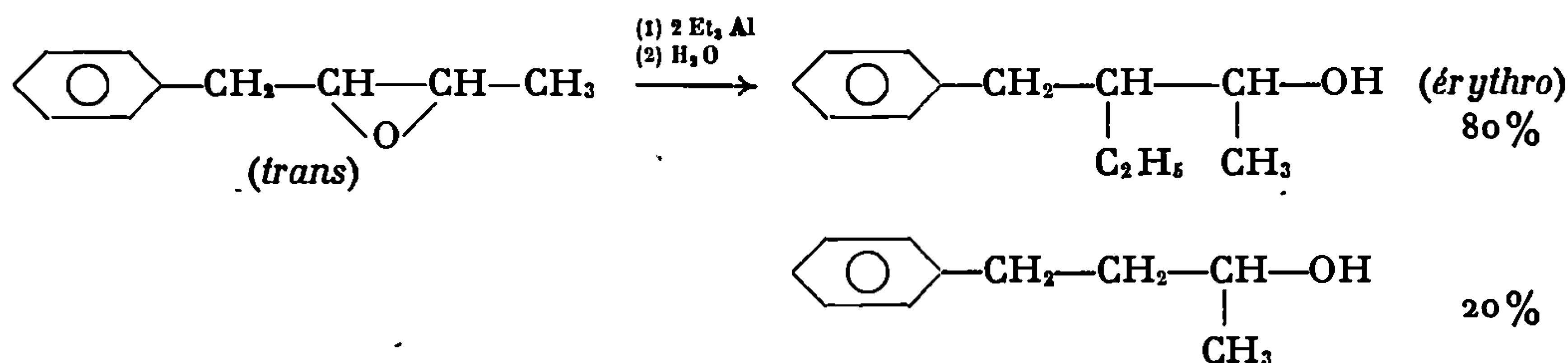




(R_3Al) = 0,5 M; température : 0°C; temps : 4 h.

Solvant : hexane; aluminique/époxyde = 2.

Dans le cas du phényl-1 époxy-2.3 butane *trans*, que nous avons fait réagir avec le triéthylaluminium, nous obtenons les résultats suivants :



Solvant : hexane; température : 35°C; temps : 24 h; (R_3Al) = 1 M; aluminique/époxyde = 2.

L'ouverture de cet époxyde se fait avec rétention de configuration totale. On obtient également l'alcool qui pourrait résulter d'une réduction de l'époxyde.

La stéréochimie de ces réactions est donc tout à fait différente de celle obtenue dans le cas des 2.3-époxy-butanes ([5]). Rappelons que nous avons pu montrer que la réaction d'un trialcoylaluminium sur le phényl-1 époxy-2.3 propane se fait par attaque d'une autre molécule d'aluminique sur un complexe époxyde-aluminique et qu'il y a probablement, lors de l'ouverture du cycle, apparition d'un carbocation [([3]), ([4])].

On peut penser qu'avec les époxydes, que nous avons étudiés, le carbocation se forme parce qu'il est susceptible d'être stabilisé soit par résonance, soit par participation du noyau phényle. On peut penser que dans le cas d'époxydes tels que les 2.3-époxybutane, où un carbocation serait beaucoup moins stabilisé, la réaction se fait par un autre mécanisme.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J. L. NAMY, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2249.

(2) G. BOIREAU, J. L. NAMY, D. ABENHAÏM, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1565.

(3) J. L. NAMY, *Thèse de* 3e *cycle* Orsay, 1970.

(4) G. BOIREAU, J. L. NAMY et E. HENRY-BASCH, Communication orale aux Journées de Chimie d'Orsay, septembre 1970.

(5) A. J. LUNDEEN et A. C. DEHLSCHLAGER, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 337.

(6) D. ABENHAÏM, J. L. NAMY, E. HENRY-BASCH, Communication orale aux Journée, de Chimie d'Orsay, septembre 1970.

(*Laboratoire de Chimie organométallique,*
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay, Bat. 411,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *γ-olides α-substitués : précisions sur le mode d'obtention et la structure du bromo-2 méthyl-4 γ butanolide et du dibromo-2.2 méthyl-4 γ-butanolide.* Note (*) de MM. **Christian Daremon**, **René Rambaud** et Mlle **Madeleine Verniette**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action du brome sur le méthyl-4 γ-butanolide, en présence de tribromure de phosphore, conduit essentiellement au bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide et au dibromo-2.2, méthyl-4 γ-butanolide. Le premier est en fait constitué par un mélange des deux isomères *cis* et *trans*; la RMN permet de déterminer avec précision la structure du second.

Désireux d'étudier les isomères éventuels du γ-butanolide disubstitué en 2-4, nous avons fait réagir du brome sur le méthyl-4 γ-butanolide dans des conditions analogues à celles qui nous ont permis d'obtenir, à partir du γ-butanolide, les bromo-2 et dibromo-2.2 γ-butanolides [1].

A. Obtention de l'olide monobrome. — Si l'action du brome est effectuée dans des conditions convenables, elle conduit à un mélange d'olides α-bromés stéréoisomères :

On introduit, dans un ballon, 50 g (M/2) de méthyl-4 γ-butanolide fraîchement distillé et 1 ml de tribromure de phosphore. Le mélange, agité, est porté à 120° et l'on y ajoute alors, goutte à goutte, 80 g (M/2) de brome. Durant toute l'addition, la température du milieu réactionnel est maintenue à 120-125°. Après un ultime chauffage de 1 h à 125°, le mélange, soumis à entraînement rapide, conduit, après trois tours de distillation et avec un rendement de l'ordre de 80 %, à l'olide monobromé attendu.

Celui-ci se présente sous la forme d'un liquide incolore, jaunissant rapidement à l'air, susceptible de conservation sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière.

La chromatographie en phase vapeur de l'échantillon montre qu'il s'agit du mélange de deux produits que la RMN nous permet de décrire comme étant les isomères dans lesquels le substituant et l'halogène se trouvent, soit du même côté, soit de part et d'autre du plan constitué par le cycle lactonique. En effet, l'on peut considérer que ce cycle est, en moyenne, plan, le passage de l'une de ses conformations à l'autre, étant assez rapide, à température ambiante, pour autoriser cette hypothèse. Il nous a été impossible de procéder à la séparation de ces isomères, que ce soit par distillation, par chromatographie sur colonne ou en phase vapeur préparative. Les constantes mesurées et les spectres réalisés, l'ont donc été sur le mélange, dont la composition semble invariable (75 % de l'isomère *trans* et 25 % de l'isomère *cis*) :

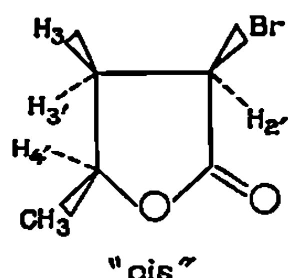
$É_{12}$ 124-125°; d_4^{24} 1,593; n_D^{24} 1,4892; R. M. mes. = 32,44 (calc. 32,50).

Analyse : $C_5H_7BrO_2$, calculé %, C 33,54; H 3,94; Br 44,64; O 17,87; mesuré %, C 33,00; H 4,11; Br 44,51; O 18,35.

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

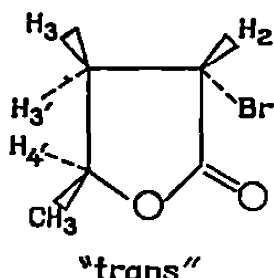
1773 cm^{-1}..................	ν (C=O) lactonique
1185 cm^{-1}..................	ν (C—O) lactonique

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : Il confirme la présence des deux isomères et permet de désigner comme *trans* le plus abondant dans leur mélange. En effet, il a été démontré (2) que, pour un certain nombre de butyrolactones, la présence d'un substituant en position 2 déplace vers les champs faibles le signal du méthyle, en position 4, situé du même côté que lui par rapport au plan du cycle. Les indications de notre spectre de RMN doivent donc être interprétées comme suit :



"cis"

CH_3	:	doublet centré à $1{,}53.10^{-6}$ (3H),	$J_{CH_3-H_{4'}} = 6{,}3$ Hz;
H_3-$H_{3'}$	:	multiplet à $2{,}2$-$3{,}2.10^{-6}$ (2H);	
$H_{2'}$-$H_{4'}$	:	multiplet à $4{,}4$-$4{,}7.10^{-6}$ (2H).	



"trans"

CH_3	:	doublet centré à $1{,}49.10^{-6}$ (3H),	$J_{CH_3-H_{4'}} = 6$ Hz;
H_3-$H_{3'}$	:	multiplet à $2{,}2$-$3{,}2.10^{-6}$ (2H);	
H_2-$H_{4'}$	:	multiplet à $4{,}6$-$5{,}1.10^{-6}$ (2H).	

Deux auteurs [(3), (4)] ont accédé au bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide mais les constantes qu'ils en donnent sont incomplètes et aucun d'entre eux ne fait mention de la présence simultanée de deux isomères dans le produit obtenu.

B. Obtention de l'olide dibromé. — Elle est possible, à condition d'augmenter à la fois la quantité de brome mise en jeu et la température à laquelle s'effectue la réaction. On obtient alors en général un mélange d'olide monobromé et dibromé à partir duquel la séparation du dernier est difficilement réalisable, mais possible.

On introduit, dans un ballon, 50 g (M/2) de méthyl-4 γ-butanolide fraîchement distillé et 1 ml de tribromure de phosphore. Le mélange, agité, est porté à 190° et l'on y ajoute, goutte à goutte, 160 g (M) de brome. Durant l'addition, la température est maintenue à 190-200°. Après un ultime chauffage de 1 h à 200°, le mélange, soumis à entraînement rapide, conduit, après 6 tours de distillation et avec un rendement de l'ordre de 40 %, à l'olide dibromé.

Ce dernier forme un liquide légèrement jaunâtre, difficilement conservable même sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière.

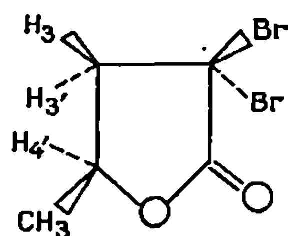
É$_{12}$ 133-135°; $d_4^{20} = 1{,}978$; n_D^{20} 1,5324; R. M. mes. = 40,43 (calc. 40,27).

Analyse : $C_5H_6Br_2O_2$, calculé %, C 23,28; H 2,34; Br 61,97; O 12,41; mesuré %, C 23,05; H 2,42; Br 61,85; O 12,70.

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

1785 cm^{-1}..................	ν (C=O) lactonique
1186 cm^{-1}..................	ν (C—O) lactonique

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :



CH_3 : doublet centré à $1{,}89 \cdot 10^{-6}$ (3 H), $J_{CH_3-H_{4'}} = 6{,}3$ Hz.

L'ensemble H_3-$H_{3'}$-$H_{4'}$ constitue un spectre ABX à partir duquel il est possible d'obtenir les résultats suivants, d'après la méthode de Garbisch (5) :

H_3 : $2{,}90 \cdot 10^{-6}$ (1 H), $J_{3-3'} = 14{,}3$, $J_{3-4'} = 9{,}4$ Hz;
$H_{3'}$: $3{,}40 \cdot 10^{-6}$ (1 H), $J_{3-3'} = 14{,}3$, $J_{3'-4'} = 4{,}6$ Hz;
$H_{4'}$: environ $4{,}78 \cdot 10^{-6}$ (1 H), $J_{4'-3'} = 4{,}6$, $J_{4'-3} = 9{,}4$, $J_{4'-CH_3} = 6{,}3$ Hz.

On constatera que le groupement méthyle, comparable en cela à plusieurs autres groupements (2) dévie vers les champs forts le proton du méthylène vicinal situé du même côté que lui par rapport au plan du cycle, et vers les champs faibles celui situé du côté opposé, résultat en accord avec celui signalé par (6).

Les deux olides bromés faisant l'objet de la présente Note sont actuellement soumis à des réactions analogues à celles effectuées sur les bromo-2 et dibromo-2.2 γ-butanolides [(1), (7)].

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil « Varian A 60 » avec du tétraméthylsilane comme référence interne, les spectres infrarouges sur un spectrographe « Beckman IR 8 », la chromatographie en phase vapeur préparative sur un chromatographe « Aerograph A 700 » (colonne aux fluoro-silicones).

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) C. Daremon et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 2028.
(2) D. Savostianoff et M. Pfau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4162.
(3) J. C. Vander Weele, Brevet U. S. n° 2.530.348 du 14 novembre 1950.
(4) R. Sudo, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 924.
(5) E. W. Garbisch Jr, *J. Chem. Educ.*, 45, n° 6, 1968, p. 402.
(6) Varian Associates, *N. M. R. Spectra Catalog*, 2, nos 438 et 439, 1962.
(7) C. Daremon et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 858.

(Laboratoire de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
Groupe de Recherches
sur la réactivité des systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène.* Note (*) de MM. **Henri Orzalesi**, **Robert Granger**, **Pierre Joyeux** et **Alain Dubus** (1), transmise par M. Max Mousseron.

Le méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène a été soumis à l'action du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium dans diverses conditions expérimentales. Les produits de la réaction ont été identifiés. Le rôle du solvant dans cette réaction de Friedel et Crafts est important; le nitrobenzène, contrairement aux autres solvants, oriente « anormalement » la substitution sur le noyau benzénique.

Des travaux concernant l'acétylation du triméthyl-1.2.3 benzène qui mettaient en évidence une orientation « anormale » de la substitution dans une réaction de Friedel et Crafts [(2), (3), (4)], nous ont amenés à étudier le comportement du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène.

Cette étude a été entreprise en utilisant le chlorure d'acétyle et, comme catalyseur, le chlorure d'aluminium. Nous avons, en outre, modifié les facteurs de la réaction : ordre d'introduction des réactifs, température, durée de contact et nature du solvant.

La mise en contact des réactifs peut être réalisée différemment suivant leur ordre d'introduction : addition du mélange chlorure d'acétyle-hydrocarbure au chlorure d'aluminium (5), addition du complexe chlorure d'acétyle-chlorure d'aluminium à l'hydrocarbure (2), addition enfin de l'hydrocarbure au complexe (6).

L'emploi de ces diverses techniques n'a pas fait apparaître des différences importantes dans la répartition des isomères. Cependant, pour pallier les possibilités de déméthylation, nous avons préféré ajouter l'hydrocarbure au complexe.

Les modifications de la température apportées pour chaque solvant (0°, 20°, *t*° d'ébullition) ainsi que la durée de contact (30 mn, 1 h, 6 h, 24 h) n'ont pas d'incidence notable sur les proportions d'isomères obtenus.

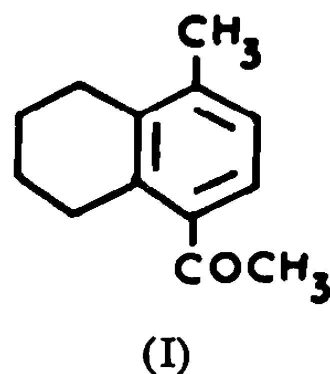
Tableau.

Solvants.	Pourcentage des surfaces relatives des pics obtenus en CPV. A.	B.	C.
Dichloro-1.2 éthane, Éther de pétrole	60-65	30-35	5-10
Nitrobenzène	17	13	70

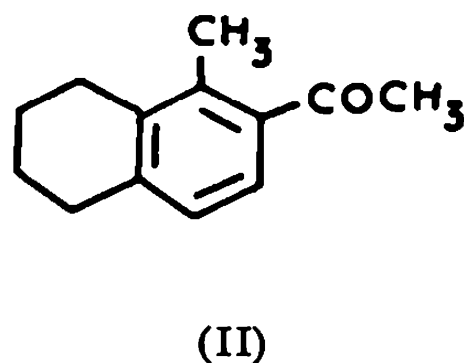
Par contre, nous avons constaté que la nature du solvant influençait considérablement l'orientation de la réaction. En effet, lorsque la réaction d'acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène est effectuée

dans le dichloro-1.2 éthane, le chlorure de méthylène, le chloroforme ou l'éther de pétrole, l'analyse chromatographique révèle la présence de trois produits (A, B, C) qui s'avèrent être des dérivés monoacétylés dont les surfaces relatives sont mentionnées dans le tableau. Dans le nitrobenzène, les résultats sont totalement modifiés puisque le produit (C) est prédominant.

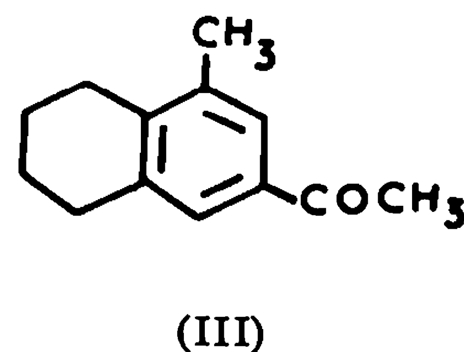
1. IDENTIFICATION DE L'ACÉTYL-1 MÉTHYL-4 TÉTRAHYDRO-5.6.7.8 NAPHTALÈNE ET DE L'ACÉTYL-2 MÉTHYL-1 TÉTRAHYDRO-5.6.7.8 NAPHTALÈNE. — La réaction d'acétylation peut avoir lieu sur les trois sommets aromatiques libres et conduire à la formation des acétyl-1 méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (I), acétyl-2 méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (II) et acétyl-2 méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (III).



(I)



(II)



(III)

Nous avons identifié les cétones (I) et (II) par deux voies :

1° Par oxydation du mélange d'acétyl méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènes formés en milieu dichloro-1.2 éthane. Du mélange d'acides correspondants obtenus, nous avons isolé les acides méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènecarboxylique-1, F 191-192° [7] et méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènecarboxylique-2, F 175° [8].

2° Par surcharge en CPV à l'aide d'échantillons de référence dont la synthèse est indiquée ci-après :

a. La synthèse de la cétone (I), $É_1$ 130°, DNP, F 209° a été réalisée par action de l'iodure de méthyllithium sur l'acide méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènecarboxylique-1. Cet acide provient de l'hydrogénation sélective de l'acide méthyl-4 naphtalènecarboxylique-1 résultant de transformations successives à partir du chlorométhyl-1 méthyl-4 naphtalène.

La structure de la cétone (I) est confirmée par l'analyse spectrale de RMN : singulet à $\delta = 2{,}18.10^{-6}$ (CH_3), à $\delta = 2{,}40.10^{-6}$ ($COCH_3$), deux doublets pour les signaux des protons H_3 et H_2 du noyau aromatique centrés à $\delta = 6{,}89$ et $7{,}30.10^{-6}$ (J = 8 Hz). Par ailleurs, le déblindage des protons du groupe CH_2 en 8 (massif centré à $\delta = 2{,}90.10^{-6}$) par rapport à ceux de CH_2 en 5 (massif centré à $\delta = 2{,}60.10^{-6}$) établit la position de $COCH_3$ en 1, en « para » du groupe CH_3.

La surcharge en CPV du mélange d'acétyl méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènes par l'acétyl-1 méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène montre que cette cétone s'identifie au produit (A) correspondant au premier pic des mélanges dans lequel elle représente 60-65 % lorsque la réaction d'acétylation est effectuée dans le dichloro-1.2 éthane et 17 % dans le nitrobenzène.

b. La synthèse de la cétone (II), F 34° a été réalisée en suivant la technique décrite par Gabard ([8]).

Dans le spectre de RMN de cette cétone qui présente un groupe CH_3 et un groupe $COCH_3$ sur deux carbones voisins, nous avons observé le déblindage des protons du CH_3 en 1 (singulet à $\delta = 2{,}26.10^{-6}$) sous l'influence du groupe $COCH_3$ (singulet à $\delta = 2{,}42.10^{-6}$). Les signaux des protons H_4 et H_3 du noyau aromatique apparaissent sous forme de doublets centrés à $\delta = 6{,}89$ et $7{,}30.10^{-6}$ ($J = 8$ Hz) tandis que ceux des protons des CH_2 en 5 et 8 donnent un massif centré à $\delta = 2{,}70.10^{-6}$.

Par surcharge du mélange d'acétyl méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènes, l'acétyl-2 méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène s'identifie en CPV au produit (B) correspondant au deuxième pic des mélanges (30-35 % ou 13 % selon le solvant utilisé).

2. Identification de l'acétyl-2 méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène. — La cétone (III), F 41°, DNP, F 226° a été séparée par CPV préparative à partir du mélange d'acétyl méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènes obtenus en utilisant le nitrobenzène comme solvant, mélange dans lequel elle représente 70 % (C).

L'analyse spectrale de RMN est en accord avec la structure proposée : singulet à $\delta = 2{,}20.10^{-6}$ (CH_3), à $\delta = 2{,}42.10^{-6}$ ($COCH_3$) et singulet pour le signal des deux protons H_1 et H_3 du noyau aromatique à $\delta = 7{,}40.10^{-6}$.

3. Conclusion. — En milieu dichloro-1.2 éthane, chlorure de méthylène, chloroforme, éther de pétrole, l'acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène a lieu préférentiellement selon les règles d'orientation « normales » sur les sommets 4 et 2 du noyau aromatique. Par contre, l'acétylation dans le nitrobenzène s'effectue « anormalement » de façon prépondérante en position 3.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

([1]) Avec la collaboration technique de M. A. Chabaud.

([2]) G. Marino et H. C Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5929.

([3]) N. P. Buu-Hoï, P. Jacquignon et O. Roussel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 322.

([4]) L. Friedman et R. J. Honour, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6344.

([5]) W. Scharwin, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 2511.

([6]) G. Perrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1903, p. 859.

([7]) G. L. Buchanan, A. Mc Killop et R. A. Raphaël, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 833.

([8]) J. Gabard, M. Dvolaitzky et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 27.

(Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 115, Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut de Pharmacie industrielle, 15, avenue Charles-Flahault, 34-Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cristallochimique de l'hydroxychromate de cuivre* $Cu_2(OH)_2CrO_4$. Note (*) de MM. **Amédée Riou** et **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydroxychromate de cuivre $Cu_2(OH)_2CrO_4$ existe sous deux formes allotropiques : l'une, orthorhombique, est métastable par rapport à l'autre, monoclinique. L'existence d'une troisième variété, non stœchiométrique, est très probable.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué les conditions de préparation des hydroxychromates $M_2(OH)_2CrO_4$ de magnésium, de nickel et de zinc. L'étude d'un monocristal a montré que $Zn_2(OH)_2CrO_4$ est rhomboédrique, $Mg_2(OH)_2CrO_4$ et $Ni_2(OH)_2CrO_4$ sont isotypes, ces trois composés présentent des écarts à la stœchiométrie.

A notre connaissance deux Mémoires [[2], [3]] traitent de $Cu_2(OH)_2CrO_4$, mais ils ne contiennent aucune donnée cristallographique. Cette Note expose les résultats de l'étude de cet hydroxychromate.

Sa préparation a été réalisée à 80°C, en tubes scellés, à partir de mélanges composés de 10^{-2} mole de CrO_3, 10^{-2} mole de CuO, 10 cm³ d'eau. L'oxyde cuivrique a été préparé à partir de solutions de nitrate de cuivre et d'ammoniaque selon la méthode de Campbell et Lemaire [3]. Cet oxyde a été utilisé tantôt tel quel, tantôt après calcination à 1000°C pendant 12 h. Les mélanges réactionnels conduisent toujours à un solide et une solution. La nature du solide dépend du temps de réaction et de l'oxyde de cuivre de départ. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Essai.	Oxyde cuivrique de départ.	Temps de réaction.	Température (°C).	Solide obtenu.
A......	CuO non calciné	7 jours	80	Phase α
B......	CuO calciné	7 »	80	$Cu_2(OH)_2CrO_4\beta$
C......	» »	1 mois	80	$Cu_2(OH)_2CrO_4\gamma$

La phase α se présente comme une poudre jaune brun microcristalline, alors que les phases β et γ apparaissent sous forme de cristaux rouge sombre. $Cu_2(OH)_2CrO_4\beta$ commence à transformer *in situ*, en $Cu_2(OH)_2CrO_4\gamma$ au bout de 10 jours, la transformation est totale en 20 jours. La phase α donne naissance après plusieurs semaines à $Cu_2(OH)_2CrO_4\gamma$ mais nous n'avons jamais observé de transformation totale.

Les résultats des analyses chimiques des phases β et γ sont consignés dans le tableau II. Les taux de chromate ont été déterminés par oxydo-réduction, ceux de cuivre par spectrophotométrie du complexe cupri tétramine $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Notons toutefois que la phase β est toujours accompagnée d'une très petite quantité, de l'ordre de 1 %, d'oxyde de cuivre résiduel, mais que cet oxyde ne perturbe pas l'analyse car il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique N/10 qui dissout rapidement à froid la phase β.

TABLEAU II.

	CrO_4 %.	Cu %.
$Cu_2(OH)_2CrO_4$ calc	41,88	45,85
Phase β	41,6	46,7
» γ	41,9	45,9

Les études de monocristaux des variétés β et γ, effectuées à l'aide de diagrammes de Lauë et de Weissenberg, montrent que les mailles sont respectivement orthorhombique et monoclinique, les règles d'existence observées pour les diverses taches sont :

$$\text{Variété } \beta \left\{ \begin{array}{ll} h\,k\,l: & h+k=2n, \\ h\,0\,l: & l=2n; \end{array} \right.$$

$$\text{Variété } \gamma \left\{ \begin{array}{ll} h\,0\,l: & l=2n, \\ 0\,k\,0: & k=2n. \end{array} \right.$$

Les résultats cristallographiques relatifs à ces deux composés sont donnés dans le tableau III. Dans les deux cas, les densités observées sont en bon accord avec les densités calculées pour quatre motifs par maille.

TABLEAU III.

	Groupe spatial.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	d_{calc}.	d_{obs}.
Variété β	Cmcm ou $Cmc2_1$	5,880	9,210	8,459	–	4,02	4,09
» γ	$P2_1/c$	5,908	5,154	14,97	104°8	4,16	4,14

Le mode de préparation de la phase α ne nous a pas permis d'obtenir des monocristaux. Son diagramme de poudre présente une incontestable analogie avec celui de $Zn_2(OH)_2CrO_4$ puisque, par isotypie avec ce composé toutes les raies ont été indexées, à l'exception d'une seule. La composition de cette phase α (35 % de CrO_4 et 46,8 % de Cu) s'écarte notablement de celle calculée pour $Cu_2(OH)_2CrO_4$, mais l'écart à la stœchiométrie de $Zn_2(OH)_2CrO_4$ est du même ordre de grandeur [1]. L'ensemble des résultats expérimentaux nous incline à penser que la phase α est une

autre variété allotropique de $Cu_2(OH)_2CrO_4$ dont la structure serait voisine de celle de $Zn_2(OH)_2CrO_4$.

Il ressort de cette étude que $Cu_2(OH)_2CrO_4$ apparaît sous diverses formes allotropiques dont la mise en évidence est liée à des facteurs cinétiques. Les variétés β et γ sont stœchiométriques, β est métastable par rapport à γ. L'existence d'une variété α métastable et non stœchiométrique est très probable.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

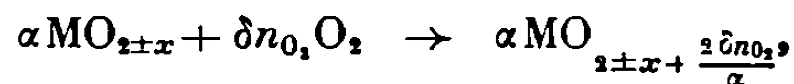
(1) Riou et Lecerf, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1109.
(2) Hayek, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 216, 1934, p. 315.
(3) Campbell et Lemaire, *Can. J. Research*, 25, sec. B, 1947, p. 243.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Métallurgie de l'I. N. S. A.,*
B. P. n° 14 A,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Mesure directe à 1100°C des enthalpies molaires partielles de mélange de l'oxygène dans* PuO_{2-x} *et* $(U, Pu)O_{2\pm x}$, *à l'aide d'un microcalorimètre à haute température du type Tian-Calvet.* Note (*) de MM. **Pierre Chereau**, **Guy Dean** et **Paul Gerdanian**, présentée par M. Francis Perrin.

Des mesures directes de l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans le système Pu-O mettent en évidence un brusque changement de pente autour de $O/Pu \sim 1,70$. Dans le système U-Pu-O, on trouve une variation brutale pour $O/U + Pu = 2,00$.

Nous avons effectué des mesures directes de $h^M_{O_2}$, l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans les oxydes de plutonium PuO_{2-x} et dans les oxydes mixtes $(U, Pu)O_{2\pm x}$ à 1100°C, à l'aide d'un microcalorimètre du type Tian-Calvet, suivant une méthode décrite antérieurement [1]. Rappelons brièvement que l'on envoie de petites quantités d'oxygène δn_{O_2} sur une masse de α mole d'oxyde $MO_{2\pm x}$ placée dans le calorimètre et que l'on mesure les quantités de chaleur δq dégagées. Si on démontre que chaque δq mesuré est très peu différent du δq_v correspondant à la réaction



$$\alpha MO_{2\pm x} + \delta n_{O_2} O_2 \rightarrow \alpha MO_{2\pm x + \frac{2\delta n_{O_2}}{\alpha}},$$

il sera possible de calculer $h^M_{O_2}$ par la relation

$$h^M_{O_2} = -\frac{\delta q}{\delta n_{O_2}} - RT.$$

Les échantillons d'oxyde de forme cylindrique, d'environ 6 mm de diamètre sont obtenus par frittage entre 1600 et 1750°C. Leur teneur en impuretés reste toujours inférieure à $2\,000 \cdot 10^{-6}$ et leur densité est comprise entre 90 et 95 % de la valeur théorique.

A cause de la nocivité du plutonium, les échantillons sont scellés dans une capsule de platine comportant un fond poreux.

Les quantités d'oxygène δn_{O_2} correspondent à des variations de composition δx voisines de $5 \cdot 10^{-3}$. Les réactions sont rapides : 90 % de l'oxygène est consommé en 3 mn environ, le reste dans les 30 mn suivantes, et l'appareil ne détecte plus aucun effet thermique après 45 mn.

Le microcalorimètre opère à la sensibilité de $5 \cdot 10^{-5}$ cal/s.mm pour laquelle il conserve une bonne stabilité de son zéro. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à l'aide de la réaction $Th + O_2 \rightarrow ThO_2$, dans des conditions identiques à celles des expériences décrites plus bas, avec une précision de $\pm 0,7$ % à 1100°C.

Pour évaluer la différence entre δq et δq_v, il faudrait disposer des coefficients de diffusion chimique pour les oxydes étudiés. Ces coefficients ne sont pas connus et nous ne les avons pas mesurés. Cependant on peut remarquer que le seul cas où $\varepsilon = \delta q - \delta q_v$ ne serait pas négligeable devant δq_v est celui où l'oxydation s'effectuerait en deux étapes :

1° une première étape brève durant laquelle tout l'oxygène envoyé serait consommé par l'échantillon pour former des couches superficielles plus oxydées que le cœur et à laquelle correspondrait la quantité de chaleur mesurée δq;

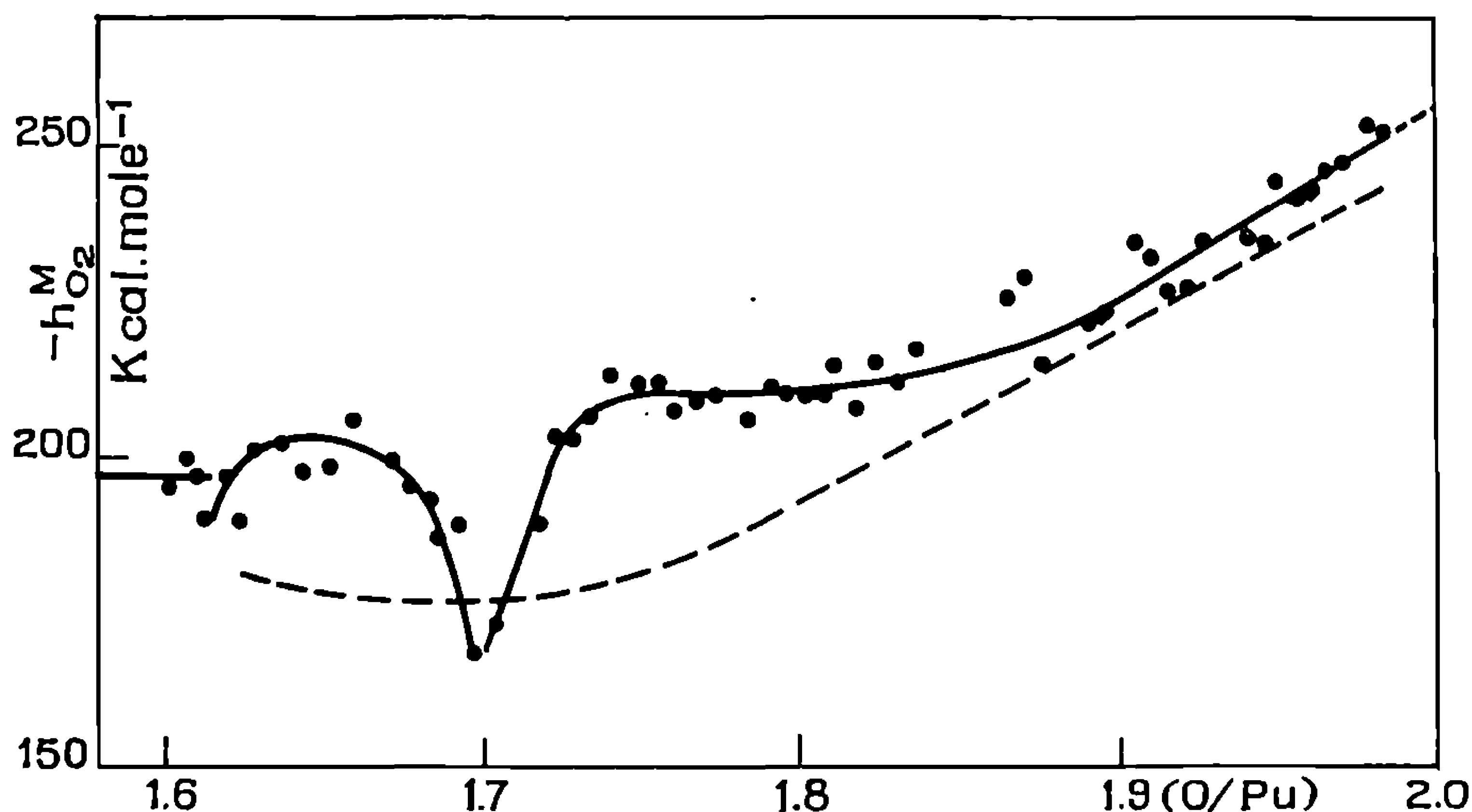


Fig. 1.

——— Nos résultats;
— — Résultats de Markin.

2° une deuxième étape d'homogénéisation par diffusion de l'oxygène qui serait trop lente pour produire un flux de chaleur détectable par le microcalorimètre mais dont la durée serait suffisamment importante pour que la quantité de chaleur correspondante, ε, ne soit pas négligeable.

Remarquons que si l'oxydation s'effectuait ainsi, la courbe $\delta q/\delta n_0$, ne présenterait aucun relief, contrairement aux isothermes que nous présentons plus bas. Par ailleurs, nous disposons d'un certain nombre d'observations permettant de conclure que nous ne nous trouvons pas dans ce cas défavorable.

1° Nous avons oxydé à la température de 1000°C, à l'aide de mélanges CO-CO_2, des cylindres d'oxydes $(U, Pu)O_{2+x}$, préparés suivant la méthode indiquée plus haut, de diamètre 5 mm, de rapport $Pu/U + Pu = 20$ % et de composition (O/M) variant entre 2 et 2,10. Nous avons constaté que la variation de leur résistance électrique atteint 99 % de la variation totale après 30 mn de réaction.

2° Nous avons oxydé à 1080°C à l'aide de mélange $CO-CO_2$ des plaquettes d'oxyde de cérium CeO_{2-x} fritté dont on sait que le comportement est très voisin de celui des oxydes PuO_{2-x}. Ces échantillons n'ont pas de porosités ouvertes, leur épaisseur est de 2,8 mm et leur composition varie de $(O/Ce) = 1,7$ à $(O/Ce) = 2$. Nous avons observé que l'augmentation

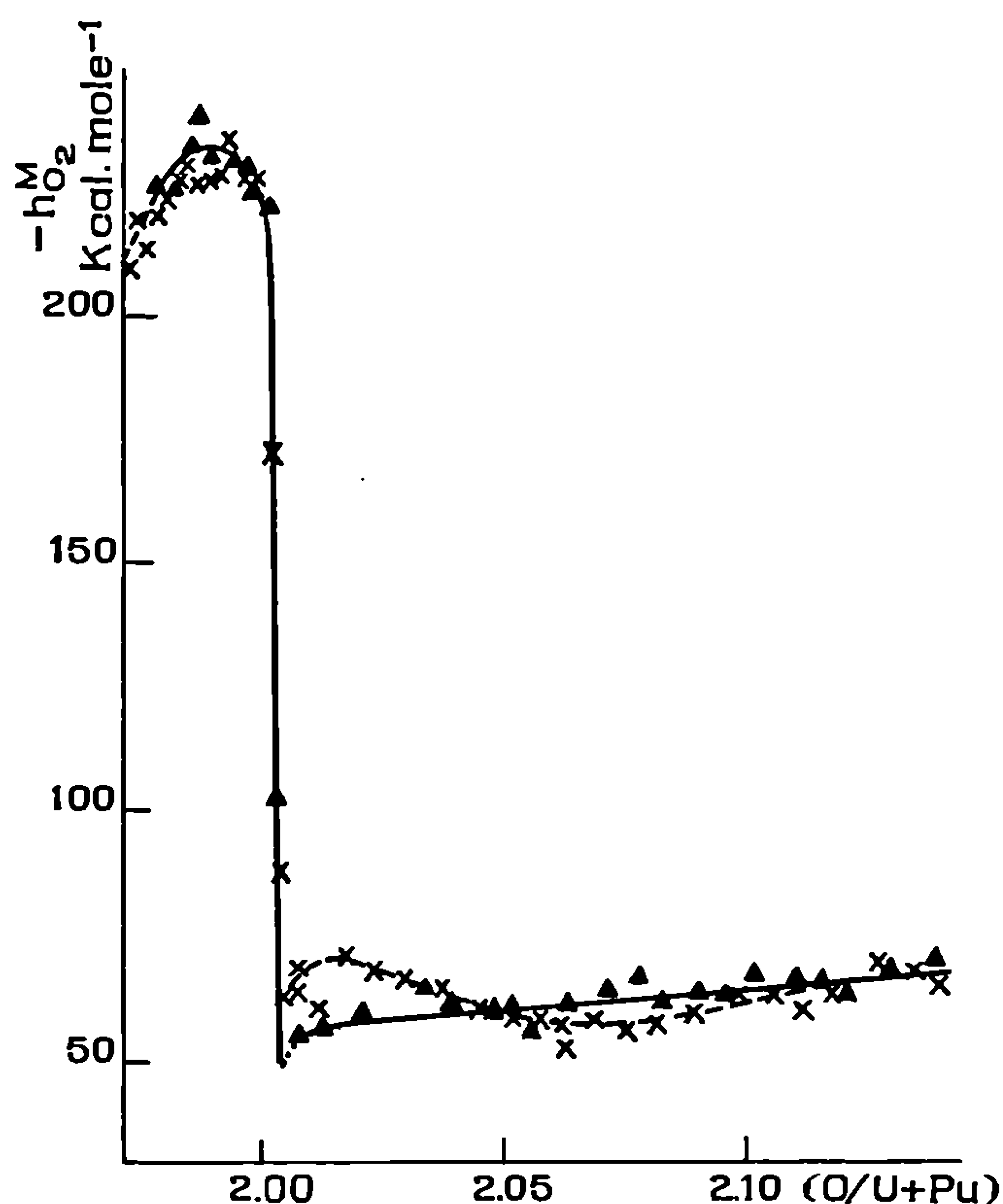


Fig. 2.

▲ $Pu/U + Pu = 10$ %;
× $Pu/U + Pu = 15$ %.

de poids M_t après 1 h de réaction est toujours supérieure à 98 % de l'augmentation de poids finale M_∞.

Ces mesures permettent de calculer un coefficient de diffusion chimique qui peut être appliqué au cas de l'oxydation par l'oxygène; dans ce cas, les couches superficielles de l'échantillon sont suroxydées par rapport à la composition finale d'équilibre, mais l'analyse des profils de concentration d'oxygène montre que l'on peut trouver une borne supérieure à ε et que, dans ce cas :

$$\left|\frac{\varepsilon}{\delta q_\nu}\right| < 10^{-3} \quad [(^1), (^4)].$$

Nos résultats concernant les oxydes PuO_{2-x} sont indiqués sur la figure 1. Ils diffèrent considérablement des valeurs obtenues par Markin (5) par la

méthode habituelle de différentiation de $g_{O_2}^{M}(O/Pu)$, surtout pour la zone de composition $1,6 < O/Pu < 1,8$, où des divergences apparaissent entre les différents diagrammes de phase du système Pu-O actuellement proposés [(6), (7)]. Nos résultats sont compatibles avec le diagramme de Blank, qui présente un étroit domaine à deux phases, $\alpha + \gamma$, au voisinage de la composition $(O/Pu) = 1,7$.

Nos résultats pour les oxydes mixtes de rapport $Pu/U + Pu = 10$ et 15 % sont portés sur la figure 2. Les courbes présentent deux parties distinctes :

a. pour $(O/M) < 2$, nous retrouvons les fortes valeurs de $h_{O_2}^{M}$ que nous avons mesurées pour les oxydes PuO_{2-x} de compositions proches de $(O/Pu) = 2$;

b. pour $(O/M) > 2$, l'allure de la courbe est semblable à celle obtenue avec les oxydes UO_{2+x} (1), avec en particulier la forte chute de $-h_{O_2}^{M}(O/M)$ pour $(O/M) \neq 2$, suivie d'un minimum.

Nous exploitons actuellement nos mesures directes de $h_{O_2}^{M}$ pour vérifier la validité du modèle d'Atlas (8) qui constitue la tentative la plus récente de représentation des oxydes non stœchiométriques par un modèle de thermodynamique statistique.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) P. Gerdanian et M. Dodé, *Thermodynamics of nuclear materials*, I. A. E. A., Vienne, 1967, p. 41-54.
(2) G. Dean, *Plutonium* 1965, Chapman et Hall, Londres, 1967, p. 806-827.
(3) Technical Reports, Séries n° 79, I. A. E. A., Vienne, 1967.
(4) J. F. Marucco, P. Gerdanian et M. Dodé, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 5, 1970, p. 906-913.
(5) T. L. Markin, E. J. Mac Iver, *Plutonium* 1965, Chapman et Hall, Londres, 1967, p. 845.
(6) E. R. Gardner, T. L. Markin et R. S. Street, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 541.
(7) C. Sari, U. Benedict et H. Blank, *Thermodynamics of nuclear materials*, I. A. E. A., Vienne, 1967, p. 587.
(8) L. M. Atlas, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 91.

(P. C. et G. D. :
C. E. N. - F. A. R., B. P. n° 6,
92-*Fontenay-aux-Roses*,
Hauts-de-Seine;
P. G. :
Faculté des Sciences d'Orsay,
Laboratoire de Chimie thermodynamique,
91-*Orsay, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Introduction des isotopes de l'hydrogène dans les métaux à l'aide d'une cellule de chargement cathodique miniaturisée.*
Note (*) de MM. **Lucien Bretin**, **Robert Broudeur**, **Jean-Pierre Fidelle** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Nous avons réalisé une cellule miniaturisée pour chargement cathodique en hydrogène, deutérium et tritium. Les premiers essais réalisés avec de l'hydrogène et du deutérium ont donné des résultats satisfaisants malgré les conditions sévères imposées par l'emploi projeté du tritium.

Les travaux de Wood (1) ont montré que les effets isotopiques observés lors de chargements en hydrogène et en deutérium présentaient un grand intérêt pour l'étude de l'introduction de l'hydrogène dans les métaux et de leur fragilisation. Le deutérium présente, en outre, l'intérêt de pouvoir être distingué de l'hydrogène résiduel d'élaboration.

L'emploi de l'isotope tritium permet de franchir une nouvelle étape dans la connaissance du comportement de l'hydrogène dans les métaux car sa radioactivité permet, par autoradiographie, une analyse topologique de sa répartition dans le métal en relation avec la microstructure. C'est pourquoi nous avons réalisé une cellule de chargement cathodique destinée à permettre aussi bien des chargements en hydrogène qu'en deutérium ou en tritium.

Les caractéristiques de la cellule résultent des spécifications sévères imposées par la toxicité (2) et la cherté des produits tritiés.

La miniaturisation de l'ensemble de la cellule, en réduisant la quantité de l'électrolyte utilisé, en diminuant les distances entre électrodes et en conduisant à l'emploi de barreau de plus faible diamètre, a nécessité une nouvelle mise au point du mode opératoire utilisé normalement (3).

Le volume de l'électrolyte contenu dans une mini-cellule a pu être réduit à 35 cm^3; mais pour éviter la pollution de cette petite quantité d'électrolyte par les gaz dégagés à la cathode et à l'anode, il a été nécessaire d'interposer un tube poreux entre l'anode constituée par une électrode cylindrique en platine et la cathode constituée par l'échantillon; ce tube poreux laisse passer les ions, mais s'oppose à l'échange des gaz dégagés qui auraient pour conséquence une réduction de l'efficacité du chargement et une corrosion de l'éprouvette. Un balayage à l'argon de la partie supérieure des deux demi-cellules ainsi constituées évacue ensuite les gaz.

Nous avons retenu comme électrolyte l'acide sulfurique ordinaire, deutérié ou tritié.

Si l'utilisation de l'électrolyte hydrogéné ne pose pas de problème particulier, des précautions doivent être prises pour la préparation et l'emploi des électrolytes deutérié et tritié, afin d'éviter les échanges gazeux :

— vers l'extérieur, donnant lieu à une pollution par suite d'une fuite de gaz tritié;

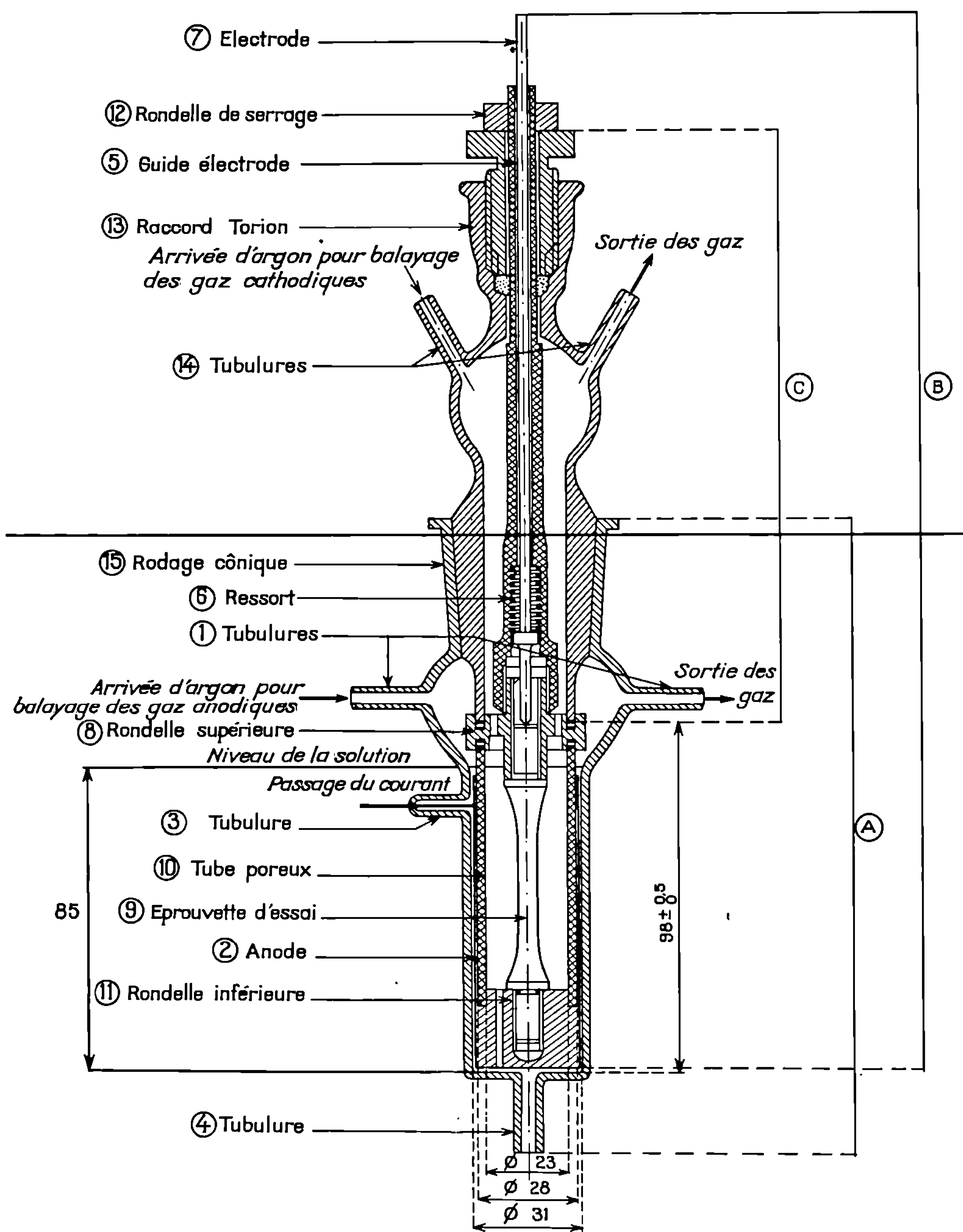


Fig. 1. — Cellule de chargement cathodique.

— dans la cellule, par une contamination de l'électrolyte deutérié par de la vapeur d'eau extérieure;

— l'électrolyte deutérié est préparé en diluant de l'acide dideutéro-sulfurique à 96-98 % par de l'eau lourde. Cette dilution a lieu dans une boîte à gants étanche mise sous une atmosphère d'argon dans laquelle la teneur en eau est très faible pour minimiser la formation supplémentaire de H_2SO_4 dans l'électrolyte;

— l'électrolyte tritié est préparé en diluant l'acide sulfurique ordinaire par de l'eau tritiée ; il est en effet inutile de chercher à éviter, lors de la réalisation de cet électrolyte, la formation de SO_4H_2 puisque l'eau tritiée utilisée contient une forte proportion « d'eau légère ».

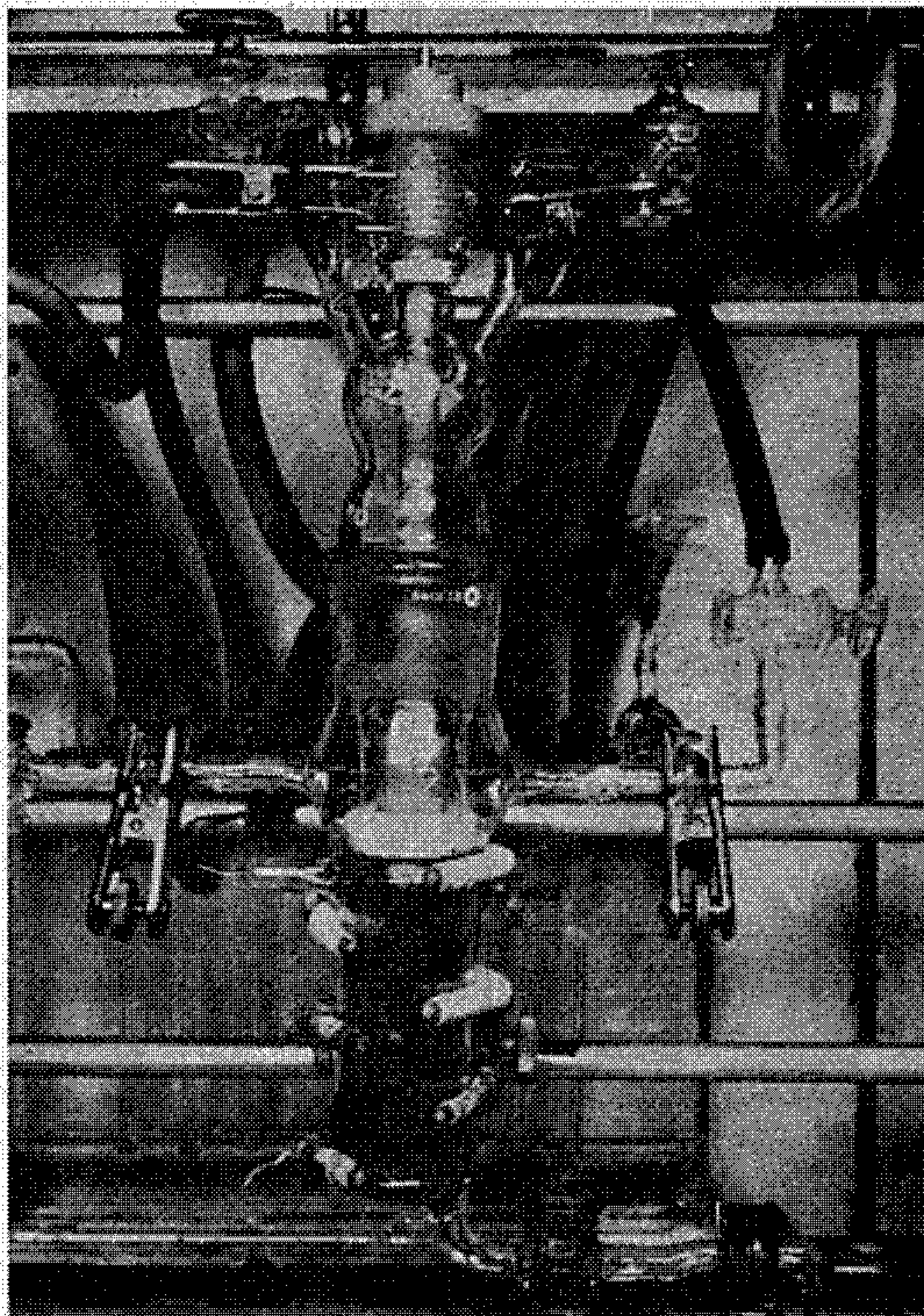


Fig. 2. — Mini-cellule. Cl. B 3961. (G × 1/3.)

Comme précédemment, cette dilution a lieu en boîte à gants étanche, balayée sous air ou gaz neutre, mais dans ce cas c'est seulement pour éviter les problèmes de contamination radioactive due aux produits tritiés.

L'analyse par spectrométrie de masse du gaz introduit lors d'un chargement en milieu deutérié montre qu'il se compose de 95 % de deutérium et de 5 % d'hydrogène, ce faible pourcentage correspond à l'hydrogène résiduel contenu dans l'échantillon et à l'hydrogène fourni par le faible pourcentage de H_2SO_4 contenu dans l'électrolyte.

Les éprouvettes destinées au chargement sont des éprouvettes de traction de 3 à 5 mm de diamètre utile, polies électrolytiquement.

Nous donnons, ci-inclus, le plan et la photographie de cette mini-cellule dans les figures 1 et 2.

Au cours de nos premiers essais, nous avons constaté une certaine altération de la surface de l'échantillon accompagnée d'un faible chargement en hydrogène; nous avons également remarqué l'apparition d'un voile noir très mince sur les éprouvettes; d'après Galland (3), ce dépôt noir serait dû à la présence d'une réaction anodique de dissolution du fer $Fe \rightarrow Fe^{++}$ accompagnée de la réaction cathodique de dépôt de fer $Fe^{++} \rightarrow Fe$, simultanée avec le dépôt d'hydrogène. Par ailleurs, nous avons remarqué que la teneur en hydrogène introduite était plus faible que celle attendue; d'après la même étude de Galland, ce phénomène devait être rattaché aux dimensions de l'éprouvette. Nous avons résolu les deux problèmes en limitant le temps de chargement électrolytique à 6 h (et non à 48 h comme on le pratique habituellement) (4).

Il importe non seulement de pouvoir réaliser dans des conditions comparables, des chargements en H^+, D^+ et T^+, mais il faut également que les essais avec de l'hydrogène donnent des résultats analogues à ceux obtenus au cours des essais effectués avec une cellule normale. C'est pourquoi nous avons vérifié le bon fonctionnement de la cellule miniaturisée par comparaison avec des essais déjà réalisés à l'aide de cellules normales.

Les premiers essais, réalisés sur des aciers du type 0,4 % C, 0,3 % Mn, 0,9 % Si, 5 % Cr, 1,3 % Mo, 0,45 % V et 0,35 % C, 0,4 % Mn, 0,3 % Si, 4 % Ni, 1,8 % Cr, 0,4 % Mo, traités à des niveaux de résistance allant de 100 à 180 hbar, ont montré, pour chaque acier, que les chargements obtenus avec la cellule miniaturisée étaient pratiquement identiques et que les indices de fragilisation obtenus étaient du même ordre de grandeur. Ces résultats sont dus à la taille plus faible des éprouvettes malgré le temps de chargement réduit.

On note également lors de ces premiers essais que les quantités d'hydrogène et de deutérium introduites sont du même ordre de grandeur et qu'il en est de même pour les fragilisations qui en résultent.

Cependant l'étude précise d'un éventuel effet isotopique hydrogène-deutérium fera l'objet de nos prochains essais ainsi que les chargements cathodiques en tritium.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) G. B. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 867.
(2) R. Broudeur, J. P. Fidelle et M. Rapin, *Installation de perméamétrie des métaux au tritium sous pression* (Colloque « L'hydrogène dans les métaux », Centre d'Études de 91-Bruyères-le-Châtel, 1969, p. 324).
(3) J. Galland, *Absorption de l'hydrogène par les aciers; Pénétration cathodique et conséquences mécaniques* (*Thèse*, 1969).
(4) L. Bretin et M. Toitot, *Fragilisation par l'hydrogène de deux aciers à structure martensitique; Méthodes d'essai; Résultats* (*Ibid.*, p. 64).

(L. B., P. B. :
Laboratoire Central du Creusot de la Société Creusot-Loire;
R. B., J.-P. F. :
Centre d'Études de Bruyères-le-Châtel, Service de Métallurgie Appliquée,
C. E. A., B. P. n° 61,
92-*Montrouge, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par fluage anisotherme d'un état structural superductile au cours de la recristallisation de l'uranium α.* Note (*) de MM. **Jean Collot** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mis en évidence, par une nouvelle technique de fluage anisotherme à charge constante sur de l'uranium de pureté électrolytique fortement laminé, une superductilité due à l'évolution progressive d'une structure duplex en cours de recristallisation.

Dans une publication antérieure ([1]) nous avons étudié comparativement le comportement en fluage anisotherme à l'aide d'une machine appropriée ([2]) d'éprouvettes d'uranium de pureté électrolytique ([3]), soumis au préalable à un écrouissage plus ou moins important. Les résultats obtenus ont mis en évidence que les allongements observés étaient d'autant plus notables que l'écrouissage préalable avait lui-même été plus important. Ce fait est traduit par la figure 1 dans laquelle ont été représentées les courbes $de/dt = f(T)$ $(e = \Delta l/l_0)$, déduites d'essais effectués dans les conditions suivantes :

— éprouvettes prélevées suivant le sens de laminage dans des tôles d'uranium électrolytique ayant subi des écrouissages préalables de 33, 60, 80 et 90 % $[E_r = (e_i - e_f)/e_i]$.

Ces courbes montrent que l'uranium le plus fortement écroui présente la vitesse maximale d'allongement et ce, à une température de l'ordre de 380°C (point B). Nous avons donc cherché à expliquer ce comportement en effectuant divers essais sur des tôles du matériau ayant subi l'écrouissage maximal de 90 %. Nous avons tout d'abord cherché à préciser l'influence que pouvaient exercer divers paramètres, sur la mise en évidence du phénomène : effet de la vitesse de montée en température, de la valeur de la contrainte appliquée, de la structure micrographique du matériau aux divers stades du chauffage. Une première série d'essais a consisté à faire varier la vitesse de chauffe en adaptant une valeur constante de la contrainte, soit 60 $N.mm^{-2}$. La figure 2 montre que l'allongement augmente lorsque la vitesse de chauffe décroît; on obtient par exemple les résultats suivants, lorsque débute le phénomène de striction localisée : 23,7, 31,6 et 46,3 % pour des vitesses respectivement égales à 40, 20 et 2°$C.h^{-1}$. Les essais ultérieurs ont donc été poursuivis avec la vitesse de chauffe la plus faible (2°$C.h^{-1}$), en soumettant les éprouvettes préalablement écrouies ($E_r = 90$ %) à différentes contraintes. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3; l'allongement maximal en début de striction (soit 81,5 %) est observé pour une valeur de la contrainte égale à 100 $N.mm^{-2}$. Pour des contraintes plus élevées, la rupture se produit de façon plus précoce, ce qui est lié au fait que la déformation s'opère à

température plus basse, donc plus proche du domaine correspondant à la fragilité (de fait, la striction observée est très faible). Par contre, pour des contraintes inférieures à 100 N.mm² les strictions observées sont beaucoup plus notables, ce qui suggère une évolution structurale marquée des échantillons. A titre de comparaison, nous avons également reporté sur la figure 3, la valeur de l'allongement en début de striction (10 %) et celle de la contrainte exercée correspondante (1250 $N.mm^{-2}$) observées lors d'un essai de traction effectué à 20°C, la vitesse de déformation étant de $1,66.10^{-4}\ s^{-1}$.

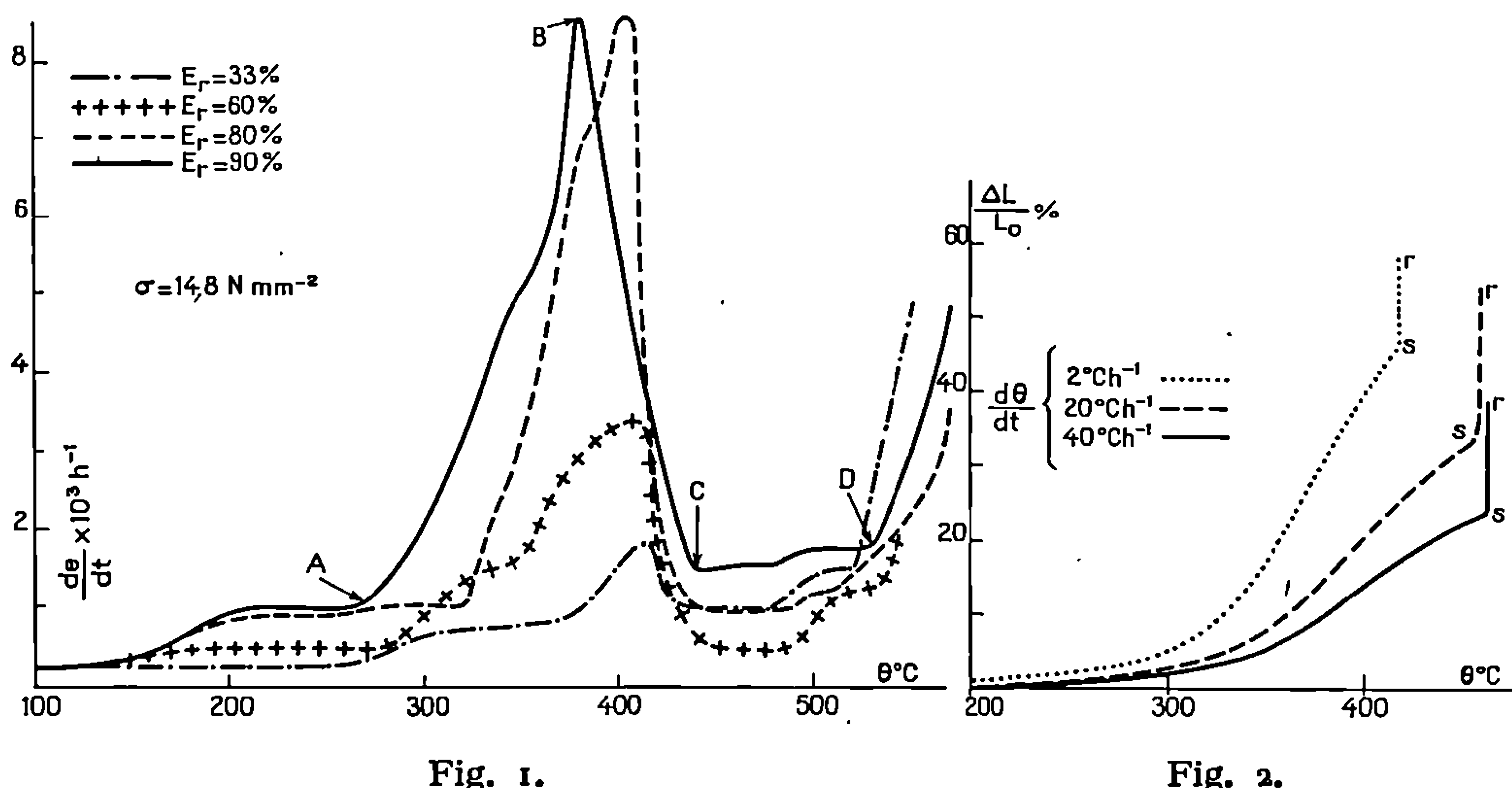


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la vitesse d'allongement relatif de fluage anisotherme pour différents taux de réduction par laminage E_r.

Fig. 2. — Variation de l'allongement relatif observé pour différentes vitesses de chauffage et sous contrainte constante.
(*r*, rupture; *s*, début de striction); σ = 60 N/mm².

En conclusion, on peut donc noter que le phénomène étudié se manifeste de façon la plus notable si le matériau écroui est chauffé lentement ($2°C.h^{-1}$) sous une contrainte de 100 N.mm²; l'allongement mesuré en début de striction est alors de 80 % environ, et ce, à une température de l'ordre de 350°C.

Avant de passer à l'interprétation de ces résultats, il est utile de situer le comportement de ce même matériau en fluage isotherme classique, dans un domaine similaire de température. Les essais correspondants ont été effectués dans les conditions suivantes :

— montée à la température d'essai isotherme, à la vitesse de $20°C.h^{-1}$.
— durée de la stabilisation en température : 4 h;
— puis application d'une contrainte de 14,8 $N.mm^{-2}$;
— domaine de température exploré : 300-567°C.

En effet, il n'a pas été possible d'utiliser la contrainte optimale déterminée précédemment, du fait que l'éprouvette se rompt très rapidement (ainsi à 500°C la charge de rupture mesurée par essai de traction est précisément de l'ordre de 100 N.mm^{-2}).

La figure 4 représente les variations des vitesses de fluage primaire mesurées respectivement au bout de durées égales à 5, 15 et 25 h, en fonction de la température. Les courbes obtenues montrent que pour des températures voisines de 350°C, il existe un extrémum pour la vitesse de fluage, d'autant plus marqué que la durée de fluage a été plus courte :

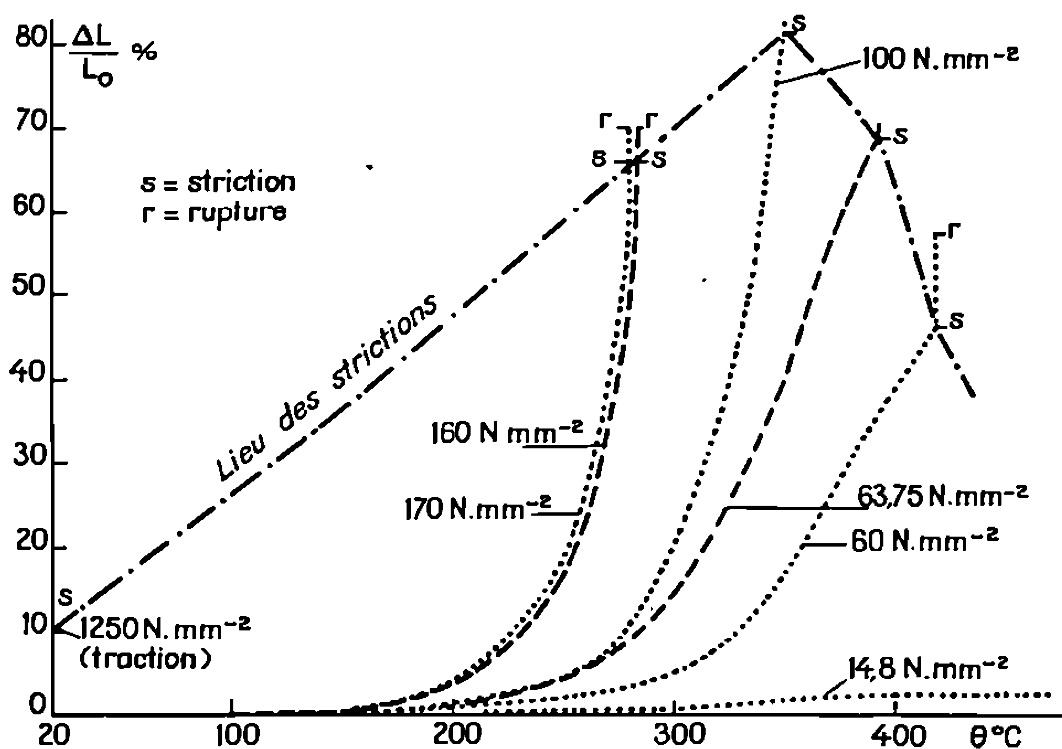


Fig. 3.

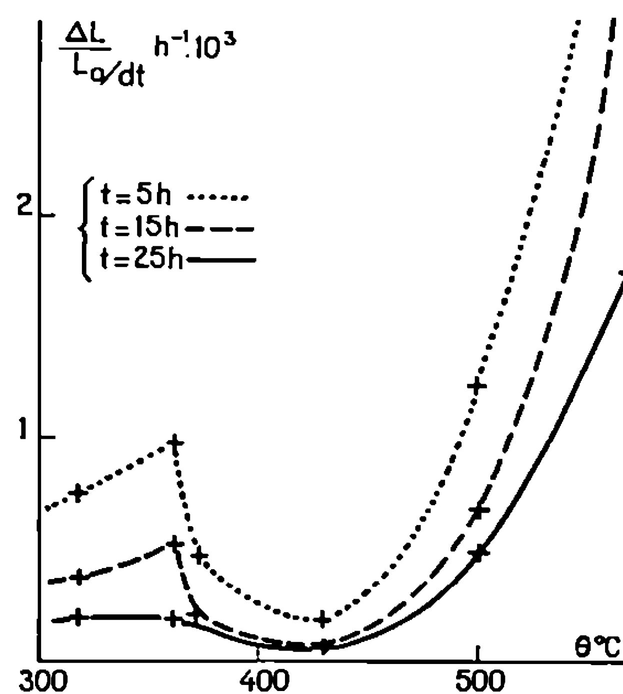


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de l'allongement relatif observé pour différentes valeurs de la contrainte appliquée et à vitesse constante de chauffage (2°C.h^{-1}).

Fig. 4. — Vitesses de fluage isothermes mesurées aux temps $t = 5$, 15 et 25 h. $\sigma = 14{,}8$ N/mm².

la plus grande vitesse observée n'est pour autant que de 1.10^{-3} h^{-1}, alors qu'à la même température — mais en fluage anisotherme sous la même contrainte — la vitesse mesurée était de 9.10^{-3} h^{-1} (*fig.* 1). D'autre part, aux températures supérieures à 350°C on observe d'abord une diminution de la vitesse de fluage, puis une augmentation importante de ce paramètre (phénomène normal compte tenu de la valeur atteinte pour cette température).

On en conclut donc que des déformations de l'ordre de 80 % peuvent être atteintes en fluage anisotherme dans des temps très courts (175 h) alors qu'en fluage isotherme sous la même contrainte des allongements identiques (si il n'y a pas rupture précoce) seraient atteints pour des durées de fluage supérieures à 4 000 h. Par suite les processus mis en jeu dans les deux types d'expérience (anisotherme et isotherme) doivent être fondamentalement différents.

L'interprétation du phénomène observé en fluage anisotherme sur l'uranium fortement écroui, est essentiellement basée sur l'évolution structurale qui se produit au cours des essais dans ce type de matériau : Nous pouvons distinguer trois étapes depuis l'état écroui :

— 1re étape : état restauré + état recristallisé à grains de 3 à 5 μ.

— 2e étape : état recristallisé à grains de 3 à 5 μ + état recristallisé à grains de 10 à 15 μ.

— 3e étape : recristallisation homogène à grains de 10 à 15 μ.

Les deux premières étapes correspondent à des structures duplex dont l'évolution commence à 280°C pour se terminer à 380°C. La figure 1 montre précisément que l'existence des structures duplex est concomitante d'une ductilité exagérée mise en évidence par l'accroissement de vitesse entre les points A et B; par contre lorsque l'on est dans la troisième étape la structure est homogène à grains de 10 à 15 μ et la vitesse chute de B à C (du moins tant que la température reste inférieure à 500°C).

Cette interprétation suggère qu'on se trouve en présence d'une structure temporaire de deux types de cristaux différents et de taille faible, qui entraîne une superductilité favorisée par la recristallisation dynamique.

Pour vérifier si cette structure duplex satisfait bien au critère de superductilité, nous avons mesuré le coefficient n par les essais de fluage, n étant la pente des courbes $\log \sigma = f \log \varepsilon'$ où ε' est la vitesse en fluage secondaire ou fin de fluage primaire.

La structure superductile duplex mise en évidence est caractérisée par une forte valeur de n (0,76), valeur qu'il faut comparer à la valeur la plus élevée de n (0,5) de l'uranium dans un état non superductile, c'est-à-dire à la température de 630°C (0,74 Tf) où la structure est bien recristallisée et peu susceptible aux glissements intergranulaires ([4]).

Ainsi la condition que n soit grand (généralement $> 0,3$) pour avoir un matériau superductile voire superplastique n'est pas suffisante : il vaut mieux attacher plus de signification à l'augmentation relative de n par rapport à sa plus haute valeur dans l'état non superductile, soit ici 0,5.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) J. Collot, G. Cizeron et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 67, nos 7-8, 1970, p. 519-539.

([2]) J. Collot et G. Cizeron, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 65, nos 7-8, 1968, p. 549-565.

([3]) Al $\leq$ 20; C : 14; P $\leq$ 50; Fe : 10; Cu : 10; Cr $<$ 4; K $<$ 20; Si : 12; Mg $\leq$ 20; Na $\leq$ 5; Ni $<$ 4; Li $<$ 2; Pb $<$ 3; Mn $<$ 1; Cd $<$ 0,5; Ag $<$ 0,5; B : 0,1; O : 7 (teneurs en 10^{-6}).

([4]) J. Collot et G. Cizeron, *J. Nucl. Mat.*, 28, no 2, 1968, p. 195-201.

(Laboratoire associé au C. N. R. S. no 78, Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

MÉTALLURGIE. — *Sur la variation de la température de recristallisation des solutions solides zirconium-oxygène, en fonction de la concentration en oxygène.* Note (*) de MM. **Marc Billion**, **Pierre Ailloud**, **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note a pour objet l'étude de l'influence de l'oxygène sur la température de recristallisation d'échantillons de zirconium fortement laminés. Les auteurs montrent que la température de recristallisation T varie linéairement avec la concentration en oxygène C; ils établissent, pour des concentrations atomiques comprises entre 0 et 0,4 at. % la relation $T = 162 + 0{,}077^{\circ}C$.

Les solutions solides zirconium-oxygène ont été préparées à partir de zirconium de haute pureté obtenu par zone fondue verticale effectuée sous ultravide statique [(1), (2)]. Ce métal contient environ 1.10^{-6} d'impuretés métalliques et 4.10^{-6} d'oxygène (3). Exprimées en concentrations atomiques, la teneur globale en impuretés métalliques et la concentration en oxygène sont respectivement de 2.10^{-6} et 23.10^{-6}. Les différents alliages utilisés ont été élaborés en traitant à 500°C sous oxygène pur plusieurs échantillons de zirconium durant des temps croissants. Les quantités d'oxygène fixé sont déterminées par pesée. Chaque échantillon est pesé avant et après oxydation. La différence de poids donne la quantité retenue, combinée sous forme de zircone ZrO_2 sur la surface du métal. Pour obtenir l'alliage homogène, les échantillons sont fondus quelques minutes, par haute fréquence, sous une pression de 2.10^{-8} Torr. Nous vérifions enfin que la variation de poids, consécutive à ce dernier traitement, demeure inférieure à la limite de sensibilité de la balance. Il ne peut donc y avoir de modification de la composition. Compte tenu de la sensibilité de la balance mono-plateau utilisée, l'erreur absolue commise sur chaque mesure, donc sur la détermination de la concentration pondérale, n'excède pas 15.10^{-6}.

Les températures de recristallisation sont déterminées par l'apparition de ponctuation sur les anneaux Debye-Scherrer; les diagrammes de rayons X sont effectués en retour avec un tube à anticathode de cuivre. De façon à éviter la fluorescence du zirconium, les clichés sont posés sous 25 kV et 6 mA. Ces conditions opératoires permettent d'obtenir des clichés pratiquement dépourvus de fond continu.

La figure 1 présente en coordonnées semi-logarithmiques la variation de la température de recristallisation en fonction de la concentration atomique en oxygène. La courbe, relative à l'influence des impuretés métalliques (3), est reportée ici à titre de comparaison.

Il apparaît qu'à concentrations égales, l'influence des impuretés métalliques est très supérieure à celle de l'oxygène, surtout aux faibles concentrations. Lorsque les concentrations s'élèvent, les deux courbes semblent tendre vers une même asymptote correspondant à une valeur de T comprise entre 450 et 500°C. Pour caractériser l'influence de l'oxygène, nous déterminons la quantité dT/dC d'après la courbe expérimentale. L'expérience montre que cette quantité est constante dans un domaine de concentration en oxygène compris entre 30 et $4\,000.10^{-6}$; l'élévation de la température de recristallisation est donc proportionnelle à la concentration en cet

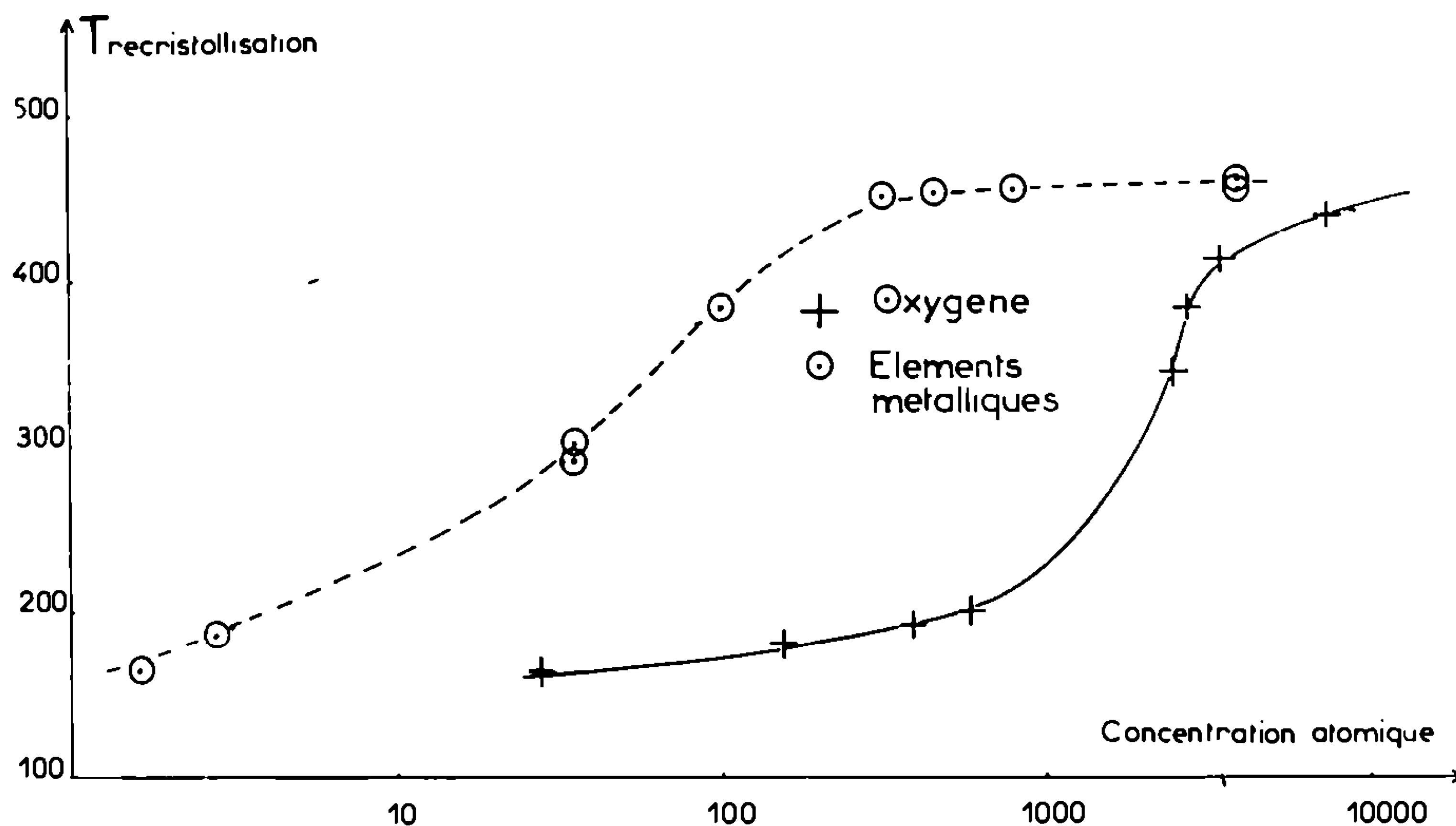


Fig. 1. — Variation de la température de recristallisation T en fonction de la concentration en éléments d'addition. + oxygène; ⊙ éléments métalliques. L'échelle des abscisses est logarithmique.

élément : C'est ce que montre la figure 2 où les deux échelles sont linéaires. L'extrapolation à concentration nulle donne une valeur $T_0 = 162°C$. Nous pouvons établir une relation simple entre la température de recristallisation et la concentration C en oxygène : $T = 162 + 0{,}077°C$; relation valable tant que C reste inférieure à $4\,000.10^{-6}$. Il s'agit d'une relation empirique pour laquelle nous n'avons pas trouvé d'interprétation théorique.

L'action des impuretés métalliques sur la température de recristallisation est différente de celle de l'oxygène : la quantité dT/dC décroît très rapidement lorsque la concentration augmente et tend vers zéro lorsque celle-ci devient supérieure à 500.10^{-6}.

L'action de l'oxygène sur la restauration-recristallisation du zirconium s'explique par la formation de nuages de Cottrell. Ces nuages empêchent la montée des dislocations ainsi que leur glissement. Lorsque la tempé-

rature, donc l'agitation thermique, croît, ces nuages se dissipent et l'élimination des dislocations devient possible. Dans les solutions solides zirconium-oxygène, l'apparition de la ponctuation sur les anneaux Debye-Scherrer s'effectue toujours avant la séparation du doublet K_{α_1}, K_{α_2}:

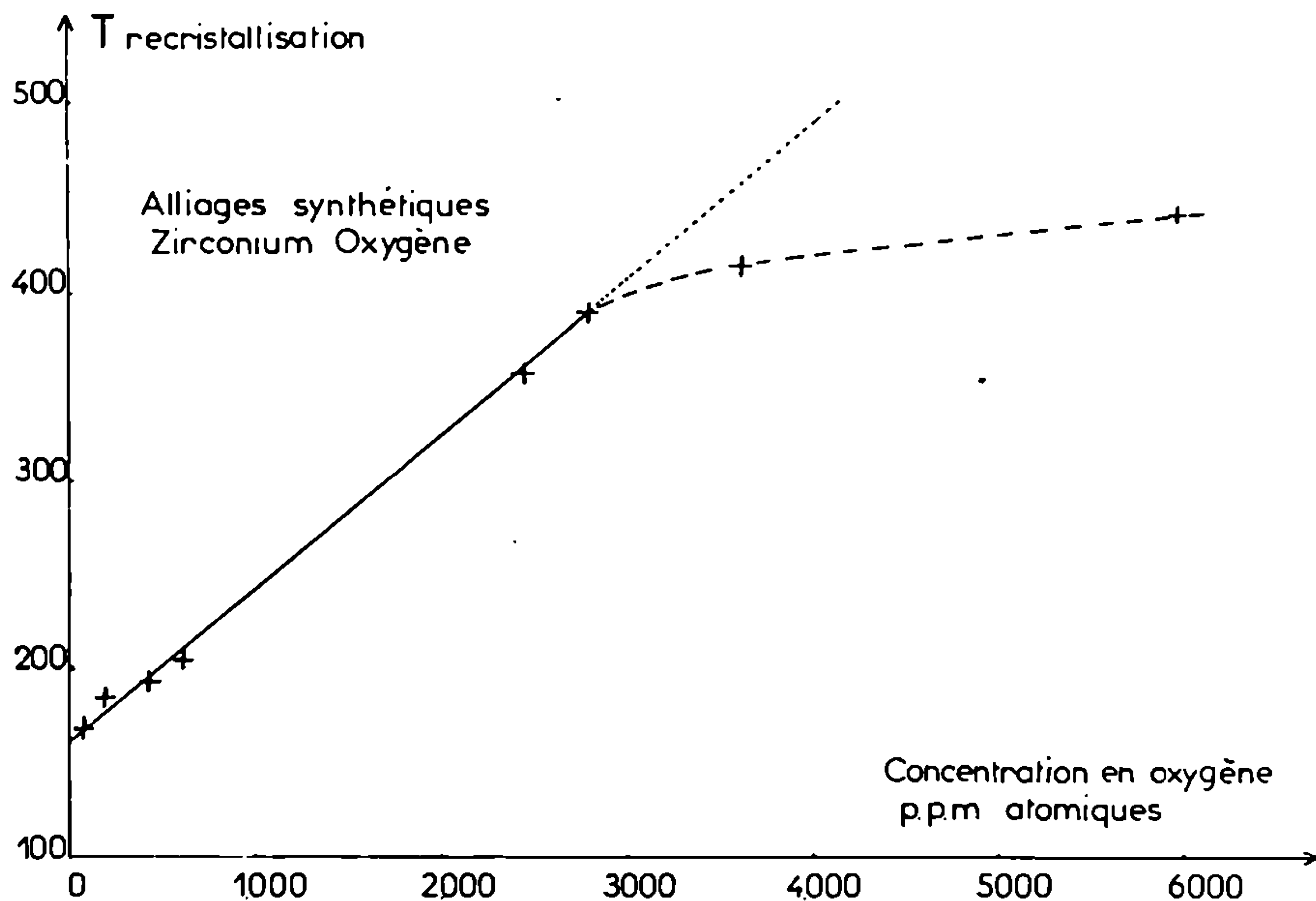


Fig. 2. — Variation de la température de recristallisation en fonction de la concentration en oxygène : échelles linéaires.

la recristallisation se produit donc dans une matrice très fortement perturbée et c'est presque exclusivement par recristallisation que s'effectue l'élimination des dislocations.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J. P. LANGERON, *Rev. Hautes Temp.*, 2, 1965, p. 127.

(2) M. BILLION et J. P. LANGERON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4671.

(3) L. RENUCCI, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 425.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'acidité des alcools dans l'eau et le propanol-2.* Note (*) de M. Claude Tissier, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un précédent Mémoire [1], nous avions mesuré les constantes d'acidité ${}^{ip}K_a$ d'un certain nombre d'alcools pyridiniques en solution dans le propanol-2. Les travaux de Vermesse-Jacquinot [2] sur l'acidité d'amines aromatiques, de malonates et de quelques alcools et amino-alcools, montraient que la différence des pK_a dans le propanol-2 et l'eau, que nous noterons ${}^{ip,e}\delta pK_a$, était constante et égale à 2,21. Appliquant cette valeur aux pyridylalcools, nous avions donné les constantes ${}^{e}K_a$. Un certain nombre d'observations nous ont amené à remettre en cause, pour les alcools, cette valeur :

1. Nous avons obtenu, dans le cas des amides et thioamides, des ${}^{ip,e}\delta pK_a$ variant de 3,5 à 5 suivant la structure de l'acide faible [3].

2. Pour un certain nombre d'alcools aliphatiques, le calcul de ${}^{ip,e}\delta pK_a$ à partir des résultats de Hine [4] dans le propanol-2, du produit ionique de ce solvant ${}^{ip}K_i$ donné par Schaal et Teze [5], et des constantes d'acidité dans l'eau ${}^{e}K_a$ mesurées par Ballinger et Long [6], donne une valeur moyenne de 4,7 (tableau I).

Tableau I.

Composé.	$p^{ip}K_a$.	$p^{e}K_a$.	${}^{ip,e}\delta pK_a$.
$C(CH_2OH)_4$	18,16	14,10	4,06
$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$	19,02	14,40	4,62
$CH_2OH—CH_2OH$	19,17	14,77	4,40
$CH_3—O—CH_2OH$	19,90	14,83	5,07
CH_3OH	20,20	15,54	4,66
$CH_2=CH—CH_2OH$	20,37	15,50	4,87
$CH_3—CH_2OH$	20,82	(16,0)	4,8
Hydroxyméthyl-2 pyridine	19,29	14,07	5,22
Méthyl-6 hydroxyméthyl-2 pyridine	19,49	14,28	5,21
Hydroxyméthyl-3 pyridine	19,24	14,16	5,08
Hydroxyméthyl-4 pyridine	18,99	13,86	5,13

3. Petitfaux [7] a déterminé par diverses méthodes la constante d'acidité de l'hydroxyméthyl-2 pyridine en solution aqueuse et a obtenu $p^{e}K_a = 13,9$ à 25°C.

Nous avons étudié les constantes d'acidité dans l'eau de quatre hydroxyméthylpyridines par la méthode conductométrique de Ballinger et Long [6]. Nous avons comparé les conductances C de solutions aqueuses de soude 0,01 M et de pyridylalcool à des concentrations c_{HA} variables, mais en excès, à la conductance C_0 d'une solution de soude 0,01 M. A la suite de Bell et Onwood [8], ${}^{e}K_a$ est déterminée par la représentation graphique de la fonction :

$$\frac{1}{c_{HA}} = \frac{{}^{e}K_a(\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})}{{}^{e}K_i(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})}\,\frac{C_0}{C_0 - C} - \frac{{}^{e}K_a}{{}^{e}K_i}.$$

TABLEAU II.

	c_{HA}.	C'.	$\frac{\eta'}{\eta_0}$.	C.	$\frac{C_0}{C_0 - C}$.
Hydroxyméthyl-2 pyridine : $^{c}K_a = 8,5.10^{-15}$, $\lambda_{A^-} = 37$.	0	4 015	1	4 015	–
	0,1	3 723	1,024	3 812	19,78
	0,2	3 489	1,049	3 660	11,31
	0,3	3 268	1,073	3 507	7,90
	0,4	3 070	1,096	3 365	6,18
	0,6	2 732	1,144	3 125	4,51
	0,8	2 419	1,200	2 903	3,61
Hydroxyméthyl-3 pyridine : $^{c}K_a = 7,0.10^{-15}$, $\lambda_{A^-} = 30$.	0	3 996	1	3 996	–
	0,120	3 674	1,032	3 792	19,59
	0,158	3 585	1,043	3 739	15,55
	0,221	3 431	1,060	3 637	11,13
	0,316	3 228	1,086	3 506	8,16
	0,474	2 934	1,128	3 310	5,83
	0,632	2 666	1,172	3 125	4,59
Hydroxyméthyl-4 pyridine : $^{c}K_a = 1,4.10^{-14}$, $\lambda_{A^-} = 20$.	0	4 038	1	4 038	–
	0,112	3 530	1,028	3 629	9,87
	0,224	3 139	1,061	3 330	5,70
	0,280	2 961	1,076	3 186	4,74
	0,336	2 838	1,088	3 088	4,25
	0,448	2 568	1,123	2 884	3,50
Méthyl-6 Hydroxyméthyl-2 pyridine : $^{c}K_a = 5,2.10^{-15}$, $\lambda_{A^-} = 45$.	0	4 004	1	4 004	–
	0,133	3 710	1,039	3 855	26,87
	0,177	3 624	1,052	3 812	20,85
	0,266	3 433	1,077	3 697	13,04
	0,354	3 274	1,110	3 634	10,82
	0,532	2 972	1,170	3 477	7,59
	0,709	2 699	1,233	3 328	5,92

Λ_{NaOH}, d'après nos mesures, est égale à 233,6, la littérature indiquant 238,0 à la même concentration ([9a]). La valeur 46,4, pour λ_{Na^+}, est calculée à partir de la conductance équivalente de NaCl en solution 0,01 M ([9a]) et du nombre de transport de l'ion Na^+ à la même concentration ([9b]). Les mesures de conductance ont été réalisées avec un pont « Beckman », type RC-18 A, à la température de 25°C.

Les solutions aqueuses des composés étudiés présentent une conductance de l'ordre de 10 à 20 μ mhos en solution 0,2 M, correspondant à peu près à la valeur calculable à partir de la constante d'acidité de la fonction basique du cycle pyridinique. Les conductances C' figurant au tableau II sont les conductances mesurées, diminuées des conductances des solutions de pyridylalcools.

Une deuxième correction, plus importante, est effectuée pour tenir compte de l'augmentation de la viscosité des solutions avec l'addition d'alcool. Nous avons examiné les variations du produit de Walden $\Lambda\eta$ des solutions aqueuses de chlorure de potassium 0,01 M et de pyridylalcool. Nous calculons une viscosité η' telle que la relation $\Lambda\eta' = \Lambda_0\eta_0$ soit satisfaite. Λ_0 et η_0 sont les grandeurs relatives aux solutions sans

pyridylalcool. Nous supposons que l'effet de la viscosité est le même sur les solutions soude-pyridylalcool-sel de sodium du pyridylalcool que sur les solutions chlorure de potassium-pyridylalcool. Les conductances C (tableau II) sont les conductances corrigées de l'effet de viscosité. Pour les solutions d'hydroxyméthyl-3 et -4 pyridine, la viscosité mesurée η s'identifie avec η' (relation de Walden vérifiée). Pour les deux composés ortho : $\eta - \eta' > 0$.

TABLEAU III.

	$p^{ip}K_a$.	$p^{e}K_a$.
β-hydroxyéthyl-2 pyridine	20,26	15,2
Méthyl-6 β-hydroxyéthyl-2 pyridine	20,46	15,4
β-hydroxyéthyl-4 pyridine	19,95	14,9
γ-hydroxypropyl-2 pyridine	20,79	15,7
γ-hydroxypropyl-3 pyridine	20,41	15,3
γ-hydroxypropyl-4 pyridine	20,37	15,3

Nos résultats permettent de compléter le tableau I. Les $^{ip,e}\delta pK_a$ sont déduits des données obtenues précédemment dans le propanol-2 ([1]). Si on considère les monoalcools figurant dans ce tableau, on peut noter que les alcools monofonctionnels ont les $^{ip,e}\delta pK_a$ les plus faibles. Pour les alcools possédant un autre groupe polaire, $^{ip,e}\delta pK_a$ croît en même temps que l'effet inducteur de cet autre groupe. Les $^{ip,e}\delta pK_a$ des pyridylalcools sont assez voisins : l'effet ortho de la fonction azote pyridinique est peu modifié lorsque l'on change de solvant. Néanmoins, l'augmentation relative de l'acidité de la fonction alcool du dérivé ortho par rapport à celle du dérivé para lorsque l'on passe du propanol-2 à l'eau est en accord avec le fait que c'est dans le solvant le plus polaire, l'eau, que l'effet ortho est le plus important.

Les mesures conductométriques ne donnent pas de résultats précis pour les autres pyridylalcools. On peut cependant calculer un $p^{e}K_a$ approché en adoptant pour $^{ip,e}\delta pK_a$ la valeur 5,1, les interactions entre groupes fonctionnels en position ortho diminuant lorsque les chaînes latérales s'allongent (tableau III).

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) M. Tissier et C. Tissier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3155.
(2) C. Vermesse-Jacquinot, *J. Chim. phys.*, 62, 1965, p. 184.
(3) C. Tissier et M. Tissier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3752.
(4) J. Hine et M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5266.
(5) R. Schaal et A. Teze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1783.
(6) P. Ballinger et F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 795.
(7) C. Petitfaux et F. Fromage, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1857.
(8) R. P. Bell et D. F. Onwood, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 1557.
(9) H. S. Harned et B. B. Owen, *The physical Chemistry of electrolyte Solutions*, 2e édition, Reinhold Publishing Co., New York, 1950, p. 537 (*a*), p. 165 (*b*).

(Laboratoire de Chimie générale, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure du chromate de magnésium pentahydraté. Influence du facteur structural sur une déshydratation.* Note (*) de MM. **Gilles Bertrand**, **Yves Dusausoy**, **Jean Protas** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de l'hydrate $MgCrO_4$, $5H_2O$ a été déterminée (R = 0,095). Ce sel est isostructural du sulfate de cuivre pentahydraté. Toutefois, certaines différences dans leurs édifices cristallins pourraient expliquer leurs évolutions thermiques distinctes.

Si les comportements thermiques de certains sels isotypes sont très voisins et conduisent à des phases de même composition chimique, elles-mêmes isotypes [(1), (2)], de faibles différences structurales suffisent pour entraîner une modification importante de la déshydratation [(3), (4)]. Nous évoquerons ici le cas du sulfate de cuivre et du chromate de magnésium pentahydratés dont les diffractogrammes révèlent l'isotypie et dont les thermolyses présentent des distinctions notables. Alors que le sulfate se déshydrate en donnant successivement le tri- et le monohydrate, le chromate a un comportement thermique plus complexe sur lequel influent les conditions expérimentales [(5), (6)]. Pour une vitesse de chauffe très faible ($< 2^\circ$ C/h), on obtient successivement le dihydrate et le monohydrate. Dans d'autres conditions, les chemins conduisant au monohydrate sont différents et mettent en évidence des phases métastables $(3+x)$, 3, $(3-x)$ H_2O.

Afin de déceler ce qui, dans l'édifice cristallin, pourrait éventuellement motiver de telles dissemblances, nous avons déterminé la structure cristalline du chromate de magnésium pentahydraté afin de la comparer à celle du sulfate, déjà connue (7).

Les cristaux, obtenus par évaporation lente d'une solution saturée du chromate à une température voisine de 30°C, cristallisent dans le groupe $P\bar{1}$ (8). Les constantes réticulaires affinées par la méthode des moindres carrés sont :

$$a = 6,384\ \text{Å};\ b = 10,702\ \text{Å};\ c = 6,115\ \text{Å};\ \alpha = 81^\circ 33';\ \beta = 108^\circ 45';\ \gamma = 104^\circ 20';$$
$$Z = 2;\ V = 382,3\ \text{Å}^3;\ d_m = 1,952;\ d_{cal} = 1,958.$$

L'enregistrement du réseau réciproque par diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin a été réalisé sur la chambre de précession de Buerger munie d'un dispositif d'intégration, avec le rayonnement K_α du molybdène. Les intensités de 1078 taches de diffraction intégrées ont été mesurées par la méthode des films multiples puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Nous avons calculé les sections de Patterson $P(u, v, w)$ et la déconvolution de cette fonction a permis de localiser les atomes de chrome et de magnésium dans la maille. Les coordonnées fractionnaires de ces atomes ont été ensuite affinées par la méthode des moindres carrés. Le facteur résiduel s'est abaissé à $R = 0{,}37$. Les sections de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ ont alors été calculées et leur examen a permis de localiser les autres atomes. L'affinement des positions atomiques avec facteur d'agitation thermique isotrope et individuel a conduit à un facteur résiduel $R = 0{,}095$. Les valeurs des coordonnées fractionnaires des atomes indépendants et des facteurs d'agitation thermique isotrope ainsi que leurs écarts-types figurent dans le tableau.

TABLEAU.

Coordonnées fractionnaires et facteurs d'agitation thetmique.

	x_j.	$10^4 \sigma_x$.	y_j.	$10^4 \sigma_y$.	z_j.	$10^4 \sigma_z$.	B_j (Å²).	σB_j (Å²).
Cr	0,0276	5	0,2909	1	0,6471	1	0,688	0,012
Mg_I	0	–	0	–	0	–	1,121	0,056
Mg_{II}	0,5	–	0,5	–	0	–	1,084	0,056
O_I	0,9292	30	0,1418	6	0,7315	13	1,776	0,107
O_{II}	0,2810	30	0,3421	7	0,8262	12	1,747	0,106
O_{III}	0,8549	34	0,3897	7	0,6429	15	2,192	0,128
O_{IV}	0,0481	27	0,2957	6	0,3849	12	1,662	0,104
O_{w_I}	0,8261	31	0,0699	7	0,1633	15	2,418	0,148
$O_{w_{II}}$	0,3016	31	0,1215	7	0,1676	13	1,908	0,120
$O_{w_{III}}$	0,4599	30	0,4054	7	0,3031	13	2,172	0,135
$O_{w_{IV}}$	0,7659	32	0,4143	7	0,0348	13	2,205	0,136
O_{w_V}	0,4649	45	0,1318	11	0,6506	19	3,483	0,208

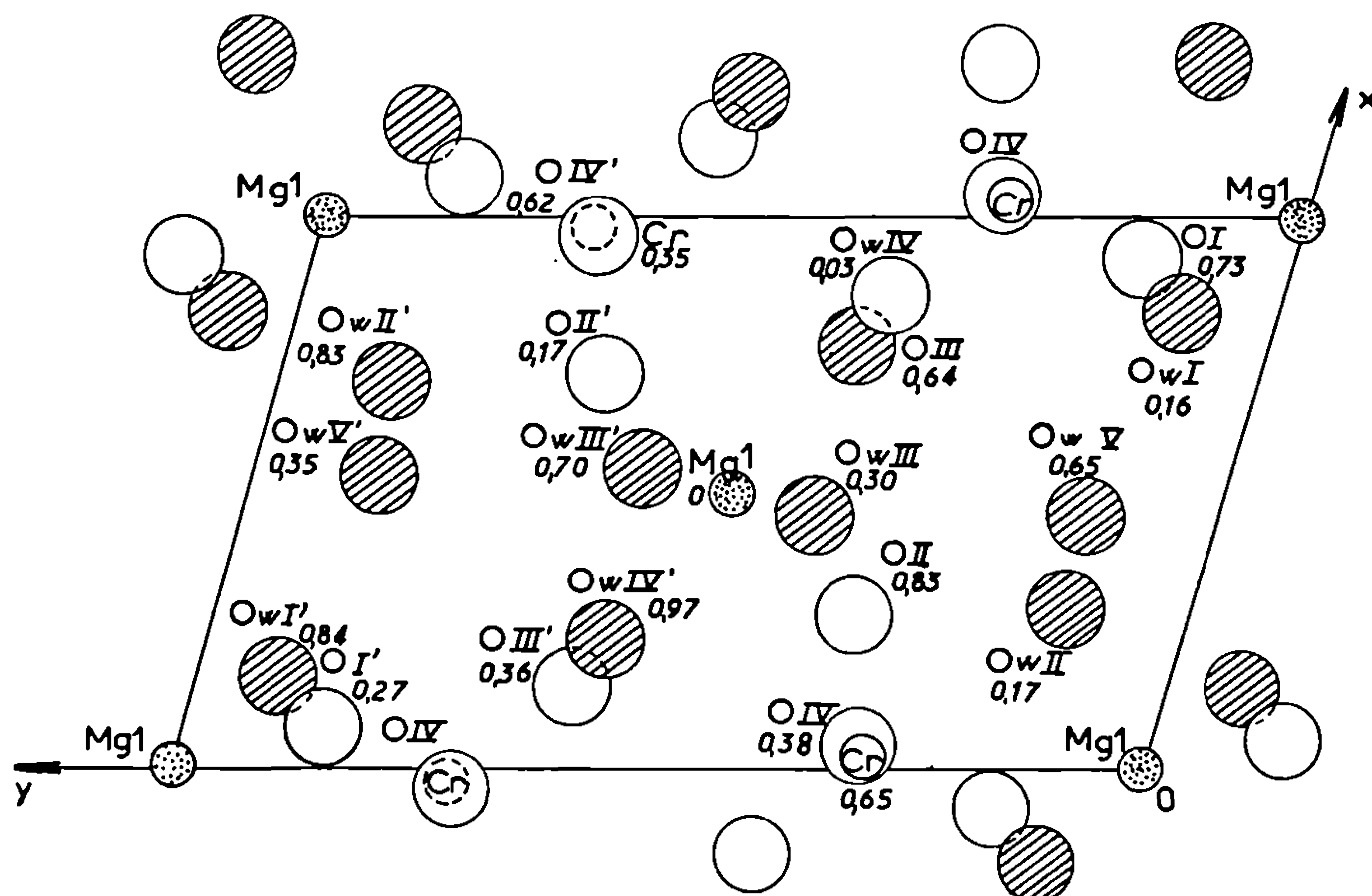
Les atomes de magnésium se trouvent aux centres d'octaèdres dont les sommets sont occupés par quatre molécules d'eau et deux oxygène, dont chacun constitue l'un des sommets du tétraèdre de coordination du chrome. Chaque octaèdre est ainsi relié à deux tétraèdres et l'ensemble forme des chaînes allongées dans la direction $\langle 110 \rangle$. La cohésion entre ces chaînes est assurée par des liaisons hydrogène; les unes sont réalisées directement par les molécules d'eau du polyèdre de coordination des ions magnésium, les autres le sont par l'intermédiaire de la molécule d'eau $O_{w(V)}$ qui n'appartient à aucun des polyèdres et est située dans les cavités de la structure.

La projection de la structure sur le plan xOy est représentée par la figure. L'ensemble de ces résultats comparés à ceux trouvés pour le sulfate $CuSO_4$, $5H_2O$ montre que ces deux sels sont isostructuraux. Toutefois, l'étude de ces deux structures permet de relever les différences suivantes :

— Alors que les octaèdres de coordination du magnésium sont sensiblement réguliers, les distances Mg-O et Mg-O_w étant proches de la valeur

moyenne 2,063 Å, les octaèdres du cuivre sont distordus par effet Jahn-Teller. On trouve les distances Cu-O de l'ordre de 2,40 Å et Cu-O_w sur le plan carré des molécules d'eau, de l'ordre de 1,98 Å. Les angles des faces de ces polyèdres sont compris entre 58°26′ et 61°81′ pour le chromate et entre 52°58′ et 64°82′ pour le sulfate.

— La plupart des liaisons « hydrogène » créées par les molécules d'eau des octaèdres de coordination sont moins fortes dans le chromate que dans le sulfate. En moyenne, la distance O_w-O est $d_m = 2{,}833$ Å pour



Projection de la structure de l'hydrate $MgCrO_4$, 5 H_2O sur le plan xOy.

le chromate, $d_m = 2{,}785$ Å pour le sulfate. Ceci est particulièrement net pour $O_{w(II)}$. La distance $O_{w(II)}$-O_{II} est 2,910 Å pour le chromate et 2,797 Å pour le sulfate. Enfin, la molécule $O_{w(V)}$ qui reçoit des liaisons « hydrogène » des molécules d'eau voisines et s'oriente vers les oxygène O_I et O_{II} des ions chromate proches est moins liée aux chaînes de polyèdres dans le chromate que dans le sulfate.

Ceci est en accord avec la valeur plus élevée de son coefficient d'agitation thermique dans le chromate que dans le sulfate.

$O_{w(V)}$-O (Å)........	2,757	2,753	2,788	2,999	sulfate
	2,806	2,838	2,820	3,228	chromate

Ces deux types de différences qui apparaissent au niveau de la liaison des molécules d'eau confèrent à chacune des molécules ayant la même

position dans les deux structures, une énergie distincte. Il en résulte une possibilité de différence dans le comportement chimique et en particulier lors de la déshydratation.

Les résultats de cette étude détaillés et analysés feront l'objet d'un article à paraître dans *Acta Crystallographica*.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) R. Thiard, A. Roux et B. Rosso, *Thèses 3e cycle*, Dijon, 1965, 1967, 1968.

(2) R. Perret, B. Rosso et G. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) J. P. Lagier, H. Pézerat et J. Dubernat, *Rev. Chim. minérale*, 6, 1969, p. 1081.

(4) G. Avond, H. Pézerat, J. P. Lagier et J. Dubernat, *Rev. Chim. minérale*, 6, 1969, p. 1095.

(5) M. Lallemant et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 729.

(6) M. Lallemant et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 139.

(7) G. E. Bacon et N. A. Curry, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 266, 1962, p. 95.

(8) A. Thrierr-Sorel et M. Lallemant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1768.

(G. B., G. W. M. : *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or;*

Y. D., J. P. : *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Équipe de recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des courbes de liquidus des systèmes* CuCl-KCl *et* CuCl-RbCl. Note (*) de M. **Philippe Mirabel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une nouvelle détermination des courbes de liquidus des systèmes CuCl-KCl et CuCl-Rb Cl a été entreprise. Les courbes obtenues montrent des divergences assez sensibles par rapport aux travaux déjà anciens effectués par Sandonnini sur ces mêmes mélanges.

Au cours de déterminations de forces électromotrices sur les mélanges binaires fondus CuCl-KCl et CuCl-RbCl [(1), (2)], nous avons remarqué des variations inexplicables de la force électromotrice mesurée, pour des températures légèrement supérieures aux courbes de liquidus indiquées par Sandonnini (3) et par d'autres auteurs [(4), (5)] dans les diagrammes de phase relatifs à ces systèmes.

Tableau I.

Système Cu Cl-K Cl.

Fraction molaire CuCl.	Températures de cristallisation commençante.		Température d'arrêt.		Température euteetique.	
	Nos mesures.	Sandonnini.	Nos mesures.	Sandonnini.	Nos mesures.	Sandonnini.
1	424	422	–	–	–	–
0,9	370	362	–	–	149,5	135
0,8	294	274	–	–	149	134
0,7	200	170	–	–	149	136
0,67	?	×	–	–	149	×
0,66	149	×	–	–	149	×
0,65	160	180	–	–	149	136
0,6	208	200	–	–	149	137
0,575	228	218	–	–	149	136
0,55	242	220	242	–	149	135
0,525	319	×	245	×	×	×
0,5	369	355	241	226	150	137
0,45	434	426	245	221	149	135
0,4	512	485	243	225	148	137
0,3	610	583	×	220	×	135
0,2	681	671	×	219	×	134
0,1	735	734	×	217	×	130
0	772	776	–	–	–	–

× : températures non déterminées.

Ces dernières étant très anciennes, nous avons entrepris une nouvelle détermination de ces courbes de liquidus, ainsi que de certains points des solidus correspondants.

La cellule de mesure est entièrement réalisée en quartz. Toutes les expériences sont faites en atmosphère d'argon.

Le creuset également en quartz, contenant le mélange à étudier, a un diamètre de 3 cm et est rempli par une soixantaine de grammes de produit. Le mélange est vigoureusement agité par un anneau en quartz animé d'un mouvement de va-et-vient vertical. La température est repérée par

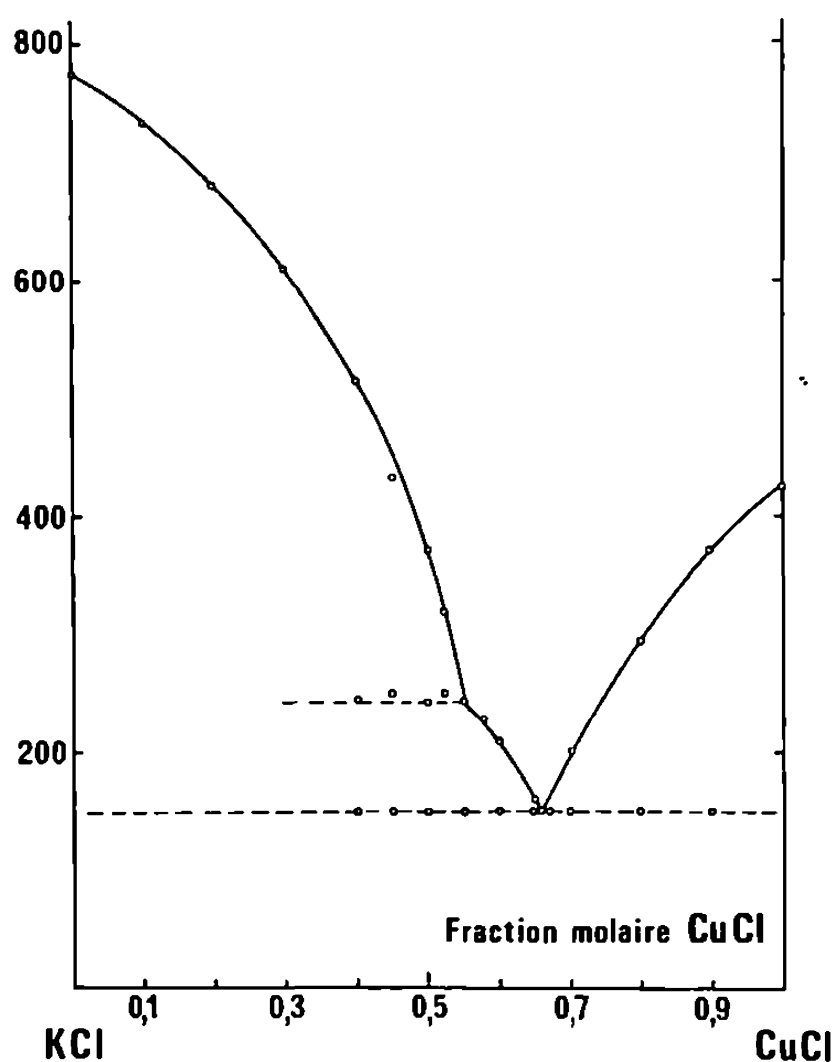


Fig. 1.

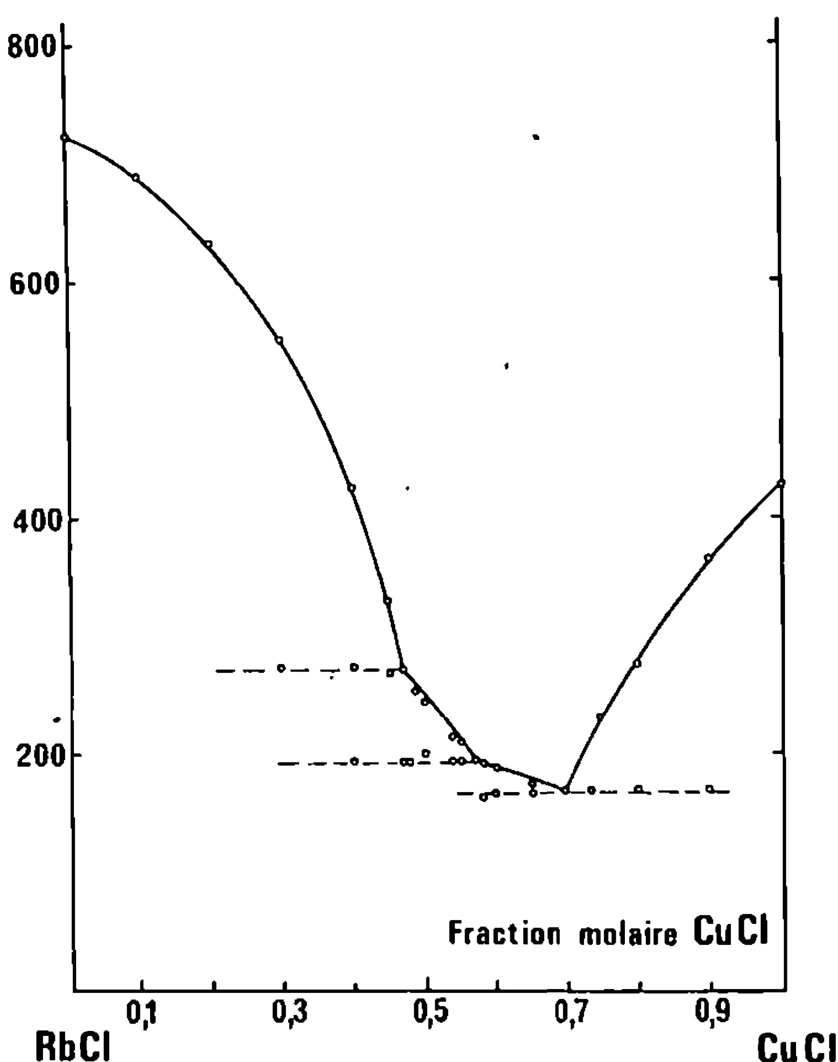


Fig. 2.

un thermocouple chromel-alumel étalonné, contenu dans une gaine en quartz très mince. La force électromotrice délivrée par ce thermocouple est en partie compensée par un potentiomètre, la fraction restante étant dirigée sur un enregistreur. La reproductibilité des mesures est meilleure que 0,5°C. Les produits utilisés sont des produits « Merck »; RbCl et KCl étant de qualité « Suprapur ». CuCl subit en outre une purification destinée à éliminer toute trace de sels cuivriques ([6]).

Les températures de cristallisation commençante obtenues ainsi que les points du solidus sont indiqués dans les tableaux I et II (*fig.* 1 et 2). Pour comparaison, nous y avons fait figurer également les points obtenus par Sandonnini ([3]).

Les températures de cristallisation commençante que nous avons mesurées sont en général supérieures à celles déterminées par Sandonnini,

TABLEAU II.

Système CuCl-RbCl.

Fraction molaire CuCl.	Température de cristallisation commençante.		Température 1er arrêt.		Température 2e arrêt.		Température eutectique.	
	Nos mesures.	Sandonnini.	Nos mesures.	Sandonnini.	Nos mesures.	Sandonnini.	Nos mesures.	Sandonnini.
1	424	422	–	–	–	–	–	–
0,9	367	370	–	–	–	–	169	145
0,8	278	278	–	–	–	–	169	150
0,75	230	210	–	–	–	–	169	150
0,7	169	180	–	–	–	–	169	148
0,65	176	?	–	–	–	–	168	149
0,6	189	180	–	–	–	180	167	147
0,585	191	×	–	–	–	×	167	–
0,57	194	×	–	–	194	×	–	–
0,55	205	210	–	–	192	183	–	–
0,538	215	×	–	–	192	×	–	–
0,5	243	274	–	248	201	190	–	–
0,485	250	×	–	×	193	×	–	–
0,47	272	×	272	×	193	×	–	–
0,45	325	300	268	220	×	185	–	–
0,4	423	412	274	260	194	192	–	–
0,3	548	527	274	255	×	183	–	–
0,2	626	605	×	243	×	192	–	–
0,1	684	668	×	237	×	–	–	–
0	723	716	–	–	–	–	–	–

× : températures non déterminées.

TABLEAU III.

	Nos mesures.	Autres références.					
CuCl	424	415 (6)	420 (4)	422 (3)	424 (8)	425 (7)	430 (9)
KCl	772	759 (6)	770 (10)	774 (4)	776 (3)	772 (9)	
RbCl	723	716 (3)	717 (9)	722 (11)			

ceci étant surtout sensible pour les fractions molaires en CuCl inférieures à X = 0,6.

Les différences sont également notables pour les températures des eutectiques (13°C pour les systèmes CuCl-KCl et 19°C pour le système CuCl-RbCl).

Les compositions des eutectiques sont aussi légèrement différentes de celles indiquées par Sandonnini [1].

Les points de fusion déterminés pour les chlorures sont indiqués dans le tableau III, et sont comparés aux principales données de la littérature.

L'accord entre nos mesures et les valeurs indiquées dans ce tableau est très satisfaisant.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) P. MIRABEL et J. GUION, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 516.
(2) P. MIRABEL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1348.
(3) C. SANDONNINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 44, 1914, p. 290.
(4) P. DE CESARIS, *Atti. Accad. Lincei*, 20, 1911, p. 597.
(5) G. POMA et G. GABBI, *Atti. Accad. Lincei*, 20, 1911, p. 464.
(6) R. W. KELLER, H. D. WYCOFF et L. E. MARCHI, *Inorganic Syntheses*, II, Mac Graw Hill Book Company, 1946, p. 1.
(7) D. S. COLEMAN et R. POLLITT, *Trans. Instn. Min. Metall* (Sect. C), 77, 1968, p. C 170.
(8) G. HERRMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 71, 1911, p. 257.
(9) J. JANZ, *Molten salts Handbook*, Academic Press, New York, 1967.
(10) J. W. JOHNSON et M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 269.
(11) I. S. YAFFE, E. R. VAN ARTSDALEN, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1125.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique
du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal*, 67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la purification de l'alumine par la méthode de la zone flottante et son analyse par activation.* Note (*) de MM. Guy Dhalenne, Jean-Claude Rouchaud, Gilles Revel, Alexandre Revcolevscki et Robert Collongues, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs passages de zone flottante ont été appliqués à un barreau d'alumine frittée de pureté commerciale. Des analyses par activation ont permis de déterminer l'efficacité de la purification en une dizaine d'éléments. Deux passages seulement de la zone flottante permettent d'obtenir un monocristal de très haute pureté.

La purification par la méthode de la zone flottante est réalisée en utilisant un four à image comme moyen de chauffage. Ce four ainsi que le dispositif de déplacement de la zone ont déjà été décrits dans une Note précédente ([1]). Les expériences sont effectuées sur des barreaux d'alumine frittée (99,6 % Al_2O_3) contenant comme impuretés principales 0,25 % de Na_2O, 0,04 % de Fe_2O_3, 0,03 % de SiO_2 et des traces de CaO et de TiO_2.

Le traitement de purification consiste en plusieurs passages de zone faits à une vitesse de déplacement de 20 mm/h sur une longueur de barreau égale à 60 mm. Cette opération favorise le développement d'un cristal unique. Après un premier passage le cristal d'alumine présente une coloration orangée qui s'assombrit dans la partie solidifiée la dernière. La partie fondue la première présente au contraire une teinte beaucoup plus claire et les premiers millimètres sont même transparents. Cette variation de coloration le long du barreau est attribuée au déplacement des impuretés par la zone liquide vers la partie solidifiée la dernière.

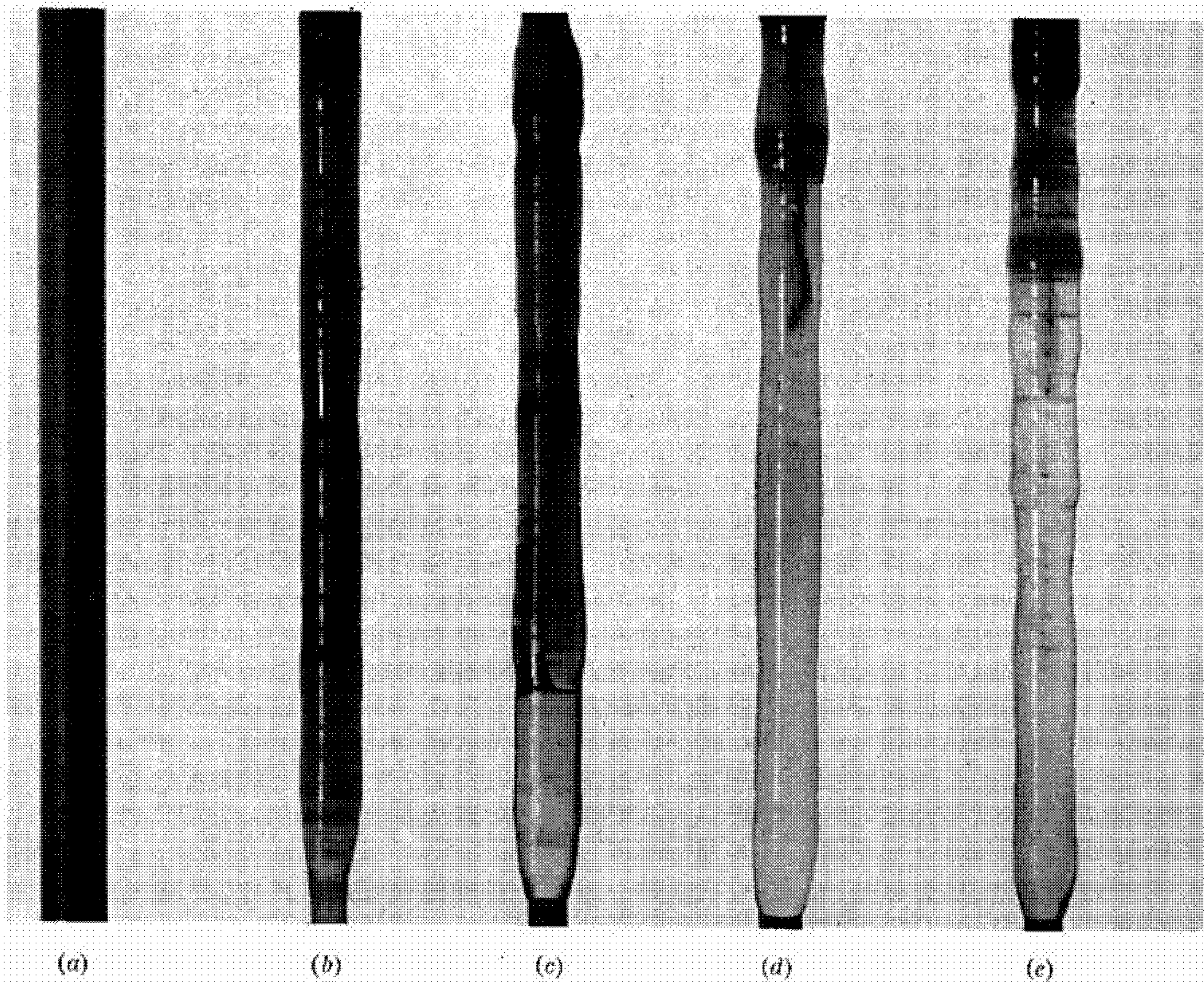
Au fur et à mesure des passages de zone, la partie transparente devient plus limpide et s'étend sur une longueur de plus en plus importante. Elle dépasse la moitié du barreau après le quatrième passage de zone (*figure*).

La méthode de chauffage utilisée rend alors difficile la poursuite du traitement. L'alumine purifiée, devenue transparente n'absorbe pratiquement plus le rayonnement émis par la lampe à arc et la fusion devient impossible.

Explication de la Planche.

Aspects successifs du barreau d'alumine purifié par zone flottante.

(*a*) état initial;
(*b*) après un passage de zone;
(*c*) après deux passages de zone;
(*d*) après trois passages de zone;
(*e*) après quatre passages de zone.



(a) (b) (c) (d) (e)

Pour connaître l'efficacité réelle de ce mode de purification, nous prélevons le long du barreau des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur et nous les analysons par activation. Pour nos expériences, cette méthode d'analyse présente plusieurs avantages : elle évite les risques de pollution lors de la mise en solution de l'alumine, elle permet de doser simultanément de nombreuses impuretés présentes à des teneurs très différentes, enfin une même prise d'essais de faible volume suffit pour tous ces dosages.

Par irradiation dans un flux de neutrons thermiques l'aluminium et l'oxygène ne donnent que des radioisotopes de courte période : $^{28}Al^*$ (T = 2,24 mn) et $^{19}O^*$ (T = 27 s). Après irradiation, la radioactivité de l'alumine décroît rapidement et il est possible de doser sans séparation chimique plusieurs éléments possédant une forte section efficace de capture neutronique. Après une irradiation de 3 mn dans un flux de neutrons de 1.10^{14} $cm^{-2}.s^{-1}$, le manganèse, le gallium, le sodium et trois éléments des terres rares : le dysprosium, l'europium et le lanthane peuvent être dosés directement par spectrométrie γ en utilisant un cristal d'iodure de sodium.

Pour obtenir une analyse plus complète il est nécessaire de séparer les différents radioisotopes créés par l'irradiation. L'échantillon d'alumine est décapé, réduit en poudre et pesé. La dissolution est obtenue par le sulfate acide de potassium dans un creuset de platine chauffé durant 30 mn à une température de 800°C environ. Le sulfate acide est repris par de l'eau chaude et la suite des séparations chimiques est alors semblable à celle utilisée pour l'analyse par activation de l'aluminium ([2]). Le sulfate acide est éliminé par l'ammoniaque lors de la précipitation des hydroxydes.

Après une irradiation de 7 jours dans un flux de neutrons de 3.10^{12} $cm^{-2}.s^{-1}$ une vingtaine d'impuretés peuvent être dosées sur un même échantillon. Les limites de détection obtenues pour les différentes impuretés recherchées sont de l'ordre de 10^{-8} g et la reproductibilité est supérieure à 10 %. Dans nos conditions d'irradiation, la réaction $^{27}Al\,(n, \alpha)^{24}Na^*$ est négligeable. Elle conduit à une teneur apparente en sodium très inférieure à 0,2 μg pour 1 g d'alumine.

Le tableau indique les teneurs des impuretés recherchées et dosées le long d'un barreau ayant subi deux passages de zone. Toutes ces impuretés sont déplacées vers la partie du barreau solidifiée la dernière, ce qui laisse supposer qu'elles sont sous une forme plus soluble dans l'alumine à l'état liquide qu'à l'état solide. Cette migration est particulièrement marquée pour le fer, le hafnium et le scandium. L'élimination du chrome s'effectue principalement par distillation et son gradient de concentration le long du barreau est faible. Cette observation justifie l'utilisation de la zone flottante pour l'élaboration de monocristaux de rubis ([3]). Le sodium est à peu près totalement distillé, sa teneur en tout point du barreau est très inférieure à la partie par million.

TABLEAU.

Concentrations en impureté exprimées en 10^{-6} *le long d'un barreau de* 60 mm *ayant subi deux passages de zone à* 20 mm/h.

Impuretés dosées.	Position le long d'un barreau de 60 mm.				
	Tête.	Tête + 20 mm.	Tête + 50 mm.	Tête + 55 mm.	Queue.
Chrome	3	2	2,4	3,3	4,7
Cobalt	0,006	0,014	0,1	0,3	0,3
Europium	≦0,005	0,27	–	–	1,7
Fer	2	14,3	240	620	640
Gallium	6,5	16	–	–	107
Hafnium	0,017	0,02	1,25	2,8	2,6
Lanthane	≦0,005	0,1	–	–	0,9
Manganèse	0,5	1,3	–	–	26
Scandium	0,01	0,03	1,2	3,1	3,7
Zinc	0,05	0,05	2	4,4	4,8
Zirconium	0,4	0,32	16	25	33

L'argent, l'arsenic, le cadmium, le calcium, le cuivre, le platine, le rhénium, le sodium, le thorium et le tungstène ont été recherchés et non détectés dans ces prélèvements.

La méthode de la zone flottante est donc particulièrement efficace pour la purification de l'alumine. Après seulement deux passages de zone nous observons l'élimination presque totale de la plupart des impuretés principales de l'alumine commerciale que nous avons utilisée.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) A. REVCOLEVSCKI et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1767.

(2) A. LESBATS, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 293.

(3) A. REVCOLEVSCKI, *Thèse*, Paris, 1969; *Revue internationale des Hautes températures et Réfractaires*, 7, 1970, p. 73.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés oxoiodoxalato-niobates V d'éthylène-diammonium. Préparation, caractérisation et étude du produit d'hydrolyse : l'oxoaquodioxalato-niobate V.* Note (*) de MM. **Jean-François Dietsch, Maurice Muller** et **Jean Dehand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de I^- en milieu IH 2 N et en présence d'un excès d'éthylènediammonium sur des solutions de peroxooxalato-niobate formé *in situ* permet d'isoler deux composés cristallins noirs. L'hydrolyse de ces composés donne un oxoaquodioxalato-niobate V d'éthylènediammonium. L'analogie, hormis dans le domaine des vibrations de valence et de déformation de Nb-I, des spectres infrarouges de ces nouveaux composés avec les oxobromooxalato-niobates V permet d'envisager que ce sont deux isomères de $[NbO(C_2O_4)_3I]^{4-}$.

Dans la Note précédente [1], nous avons reporté la préparation et l'étude de nouveaux composés oxobromooxalato-niobates V d'éthylènediammonium. Il était intéressant, pour confirmer la formule proposée, de préparer les composés analogues avec un autre ion halogénure.

En opérant dans des conditions très voisines, mais dans un milieu plus réducteur IH 2 N, nous avons isolé deux nouveaux composés se présentant sous forme de microcristaux noirs dont les distances interréticulaires correspondantes aux premières raies de diffraction sont les suivantes :

I : 8,42 F; 8,07 F; 7,41 f, 7,31 f; 7,17 f; 6,91 F; 5,81 F; 5,43 F; 5,22 F; 4,96 M; 4,49 F; 4,38 F; 4,19 F; 4,00 f; 3,91 f.

II : 10,83 M; 10,14 M; 9,19 M; 7,02 M; 5,89 F; 5,44 f; 4,97 f; 4,88 M; 4,30 M; 4,19 M; 3,89 M; 3,84 f; 3,62 F; 3,52 F; 3,48 F.

Une fois de plus, l'analyse correspond à une même formule :

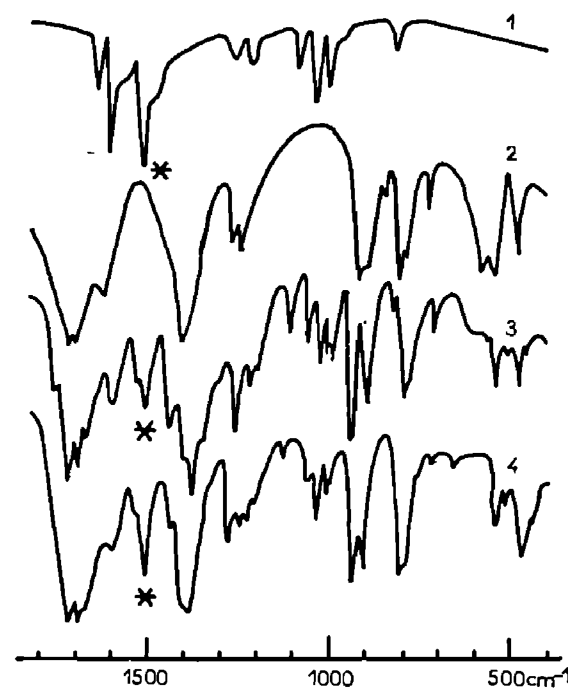
	Nb %.	I %.	C %.	N %.	H %.
I trouvé	9,5 + 0,1	35,5 + 0,3	12,5	5,8	3,0
II trouvé	9,5	35,2	12,6	5,85	3,3
calculé	9,45	38,7	12,2	5,7	3,06
pour $C_{10}H_{30}N_4I_3NbO_{19}$	ou (en $H_2)_2$ $[NbO(C_2O_4)_3I]I_2$, $6H_2O$.				

Spectres infrarouges. — Les spectres infrarouges entre 1800 et 500 cm^{-1} des composés « iodo » I (3) et II (4) sont reportés sur la figure et comparés avec ceux du chlorhydrate d'éthylènediammonium (1) et de l'oxotrioxalatoniobate d'ammonium (2).

L'éthylène-diamine (en) peut jouer le rôle d'un coordinat bidenté comme dans $Ni(en)_3Cl_2$, monodenté en milieu acide [2] comme dans $[Cr^{III}(en)H(H_2O)_5]^{4+}$ de coordinat formant pont ou encore de simple contre-cation en H_2^{++}. Les fréquences les plus susceptibles de se déplacer, lors de la coordination, sont celles qui correspondent aux vibrations où l'azote est engagé : δ_{H-N-H} et ν_{N-C}. Les vibrations de déformation δ_{H-N-H}

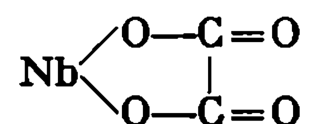
TABLEAU.

Composés.												
Iodo I		348 m	344 ép.		260 ép. 240 f		158 m	132 f		109,5 m	88 m	
Iodo II	400 m	365 f				180 m	145m	138 m 132 f	120 ep		92 f	88 f
En H_2Cl_2					240 m	180 f						
En $H_2[NbO(C_2O_4)_2H_2O]_2 5H_2O$		366 à 340 F (340)		294 m (290)	234 m. l.	172 tf		132 f	121,5 m		100,5	90 F
Assignement		Déformations δ (O—C=O)		ν(Nb—OH_2)			ν(Nb—I)		Déformation des cycles oxalato hors du plan			



sont relevées à 1615-1590 (dédoublées) et 1460 cm^{-1} sur le spectre de $Ni(en)_3Cl_2$, (3), à 1600 et 1505 cm^{-1} sur le chlorhydrate d'éthylènediammonium et sur les composés iodés. De plus, dans le domaine 1000-1200 cm^{-1}, nous retrouvons les bandes du cation éthylènediammonium. Il est donc raisonnable de penser, et ceci d'autant plus que les produits sont préparés en milieu acide que nous sommes en présence de ce contre-cation.

Les groupements oxalate sont, comme dans le cas des oxobromotrioxalato-niobates (1) tous coordinés. Trois bandes nettes apparaissent entre 1670 et 1720 cm^{-1}. Elles sont attribuables à $\nu_{as\,C=O}$ et δ_{HOH} de l'eau de cristallisation. Les autres bandes assignées [(1), réf. (5)] à des vibrations impliquant le groupement oxalato ou des combinaisons de ces vibrations avec Nb—O de



où ν_{C-C} se situent à 1380-1400, 1260, 900, 820 et épaulement à 800, 498-500 cm^{-1}, donc sensiblement aux mêmes fréquences que pour les composés oxobromooxalatoniobates.

La fréquence assignée à $\nu_{Nb=O}$, 940 cm^{-1}, est ici distincte de $\delta_{O-C=O}$, 900 cm^{-1}.

Dans le domaine des fréquences correspondant aux vibrations de valence, Nb—I et de déformation δ_{O-Nb} ou δ_{ONb-I}, les spectres infrarouges des deux composés iodés se différencient entre eux et très nettement des composés oxobromés. Les fréquences en cm^{-1} relevées sur les spectres des composés iodo I et II et du chlorhydrate d'éthylènediammonium sont reportés dans le tableau.

L'assignement proposé résulte en particulier de la comparaison de ce dernier sel avec $Na[NbO(C_2O_4)_2H_2O]4H_2O$ étudié par ailleurs [(1), réf. (1)].

La fréquence correspondante à ν_{Nb-I} dans le composé iodé I serait à 158 cm^{-1} et à 145 cm^{-1} dans le composé II. Ozin et coll. [(1), réf. (7)] proposent pour la vibration ν_{Nb-I} 180 cm^{-1} dans l'ion NbI_6^-.

Ce déplacement vers les basses fréquences s'expliquerait en partie par l'augmentation de l'indice de coordination qui passe de 6 à 8.

L'activité des bandes correspondantes à des vibrations hors du plan des groupes oxalato [(1), réf. (1) et (5)] est modifiée en passant du composé iodé I à II. La bande à 109,5 disparaît, celles à 132 et 88 cm^{-1} sont dédoublées. Ceci permet de suggérer qu'il s'agit de deux isomères de $[NbO(C_2O_4)_3I]^{4-}$.

L'analyse chimique donne 3 I/Nb; il est probable que comme pour les oxobromooxalato étudiés (1) une molécule d'iode reste à proximité de I^- coordiné, retenue par des interactions électrostatiques faibles. Ce fait semble confirmé par l'observation expérimentale suivante : les produits se décomposent par séchage sous vide; dans le piège de protection de la pompe à palettes, on observe deux dépôts bien séparés, l'un noir-violet

d'iode, l'autre jaune d'iodure d'éthylènediammonium. Les clichés de poudre du produit décomposé révèlent la présence simultanée de l'oxo-trioxalato-niobate et de l'iodure d'éthylènediammonium.

PRODUIT DE L'HYDROLYSE : L'OXOAQUODIOXALATO-NIOBATE D'ÉTHYLÈNE-DIAMMONIUM. — Ce composé s'obtient par recristallisation des différents oxohalogénooxalato-niobates en milieu aqueux acide.

Le sel est cristallin, peu soluble dans l'eau où il s'hydrolyse lentement en Nb_2O_5 hydraté.

Les *d* relevées à partir d'un cliché de poudre sont :

7,76 (F); 6,47 (f); 5,62 (M); 5,40 (M); 4,01 (f); 3,88 (f); 3,75 (f); 3,58 (f); 3,51 (f); 3,31 (M); 3,22 (f); 3,19 (f); 3,10 (f); 2,96 (M).

L'analyse est proche de en $H_2[NbO(C_2O_4)_2OH_2]_2 5 H_2O$.

Le thermogramme révèle le départ de 5 molécules d'eau de cristallisation pour une température inférieure à 100°, puis la décomposition de l'éthylènediammonium vers 150°. A partir de 260°, l'eau coordinée s'élimine en même temps que les groupements oxalato se décomposent en dioxyde et monoxyde de carbone.

La présence d'une molécule d'eau coordinée se traduit sur le spectre infrarouge par une bande ν_{Nb-OH_2} à 294 cm^{-1} (290 sur le spectre Raman), reportée à 297 cm^{-1} pour le composé $Na[NbO(C_2O_4)_2H_2O]4H_2O$ [(1), réf. (1)].

La similitude — hormis les bandes attribuables au contre-cation éthylène-ammonium — avec le dernier sel permet d'affirmer qu'il s'agit du même anion $[NbO(C_2O_4)_2H_2O]^-$. La fréquence $\nu_{Nb=O}$, 970 cm^{-1}, y est toutefois légèrement plus élevée et supérieure à celles des différents oxohalogéno-oxalato-niobates (930 ou 940 cm^{-1}), traduisant une diminution de l'indice de coordination et une augmentation de l'ordre de la liaison.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence de nouvelles espèces octocoordinées du niobium. Les différences spectrales observées entre les deux composés iodo et les trois composés bromo semblent indiquer des isomères (1) de l'anion $[NbO(C_2O_4)_3X]^{4-}$ avec $X = Br$ ou I, stabilisé par le contre-cation éthylènediammonium. Ces composés s'hydrolysent pour donner l'ion $[NbO(C_2O_4)_2H_2O]^-$.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) J. F. DIETSCH, M. MULLER et J. DEHAND, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 471.
(2) D. K. LIN et C. S. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 637.
(3) J. F. DIETSCH, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1970.

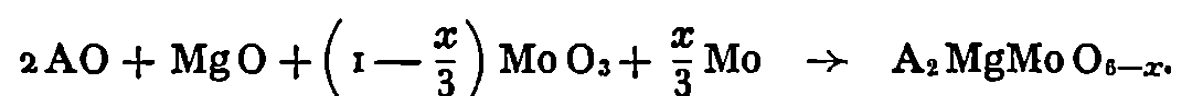
(*Laboratoire de Chimie de Coordination et Laboratoire de Chimie minérale structurale associés au C. N. R. S.*, LA 134, *Institut de Chimie*, B. P. n° 296/R 8, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Pérovskites lacunaires du type* $A_2MgMo^{VI-2x}O_{6-x}$.

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Besse**, **Marc Wathle** et **Gilbert Baud**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de pérovskites lacunaires du type $A_2MgMo^{VI-2x}O_{6-x}$ (A = Ba, Sr) pour $0 \leq x \leq 1$. Étude des propriétés électriques de ces phases.

Ce travail s'insère dans une étude générale de composés oxygénés lacunaires à structure pérovskite [(1), (2), (3)]. L'obtention des phases $A_2^{II}Mg^{II}Mo^{VI-2x}O_{6-x}$ (A = Ba, Sr), par réduction contrôlée sous hydrogène des pérovskites déjà connues (4) A_2MgMoO_6, s'étant révélée impossible, nous avons opéré par réaction dans l'état solide suivant le schéma réactionnel :



$$2AO + MgO + \left(1 - \frac{x}{3}\right) MoO_3 + \frac{x}{3} Mo \rightarrow A_2MgMoO_{6-x}.$$

Le mélange pastillé est chauffé à 1200°C pendant 24 h en ampoules de quartz scellées sous vide.

L'étude radiocristallographique de ces phases montre l'existence d'un domaine monophasé, de symétrie cubique, du type pérovskite ordonnée. L'évolution du paramètre de maille en fonction de x (*fig.* 1) permet d'en préciser les limites : A_2MgMoO_6 et A_2MgMoO_5. La diminution du nombre d'oxydation du molybdène s'accompagne :

— d'une part, d'une augmentation du paramètre de maille;

— d'autre part, de l'apparition d'une coloration bleue dont l'intensité croît avec x.

Bien que le composé Sr_2MgMoO_6 soit quadratique, il est à noter que les phases déficitaires sont toutes cubiques, la création d'un très léger défaut en oxygène se traduisant par une augmentation de la symétrie de la maille pérovskite.

Ces phases présentant à la fois des lacunes en oxygène et un nombre d'oxydation du molybdène variable, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur leur conductivité électrique.

N'ayant pu obtenir de monocristaux, nous avons opéré sur des échantillons polycristallins frittés par chauffage à 800°C, sous vide secondaire (5.10^{-6} Torr). Le coefficient de compacité est en général très mauvais (de l'ordre de 70 %) mais un chauffage à une température supérieure fait apparaître, en impureté, le molybdate alcalino-terreux. Dans ces condi-

tions, la microstructure du matériau entraîne une erreur certainement importante sur la valeur absolue de la conductivité. Cependant des études comparatives effectuées sur des produits mono et polycristallins permettent de constater que le mécanisme de conduction reste le même [(6) à (8)]. Nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un pont « Wayne-Kerr » en alternatif à la fréquence de 1592 Hz.

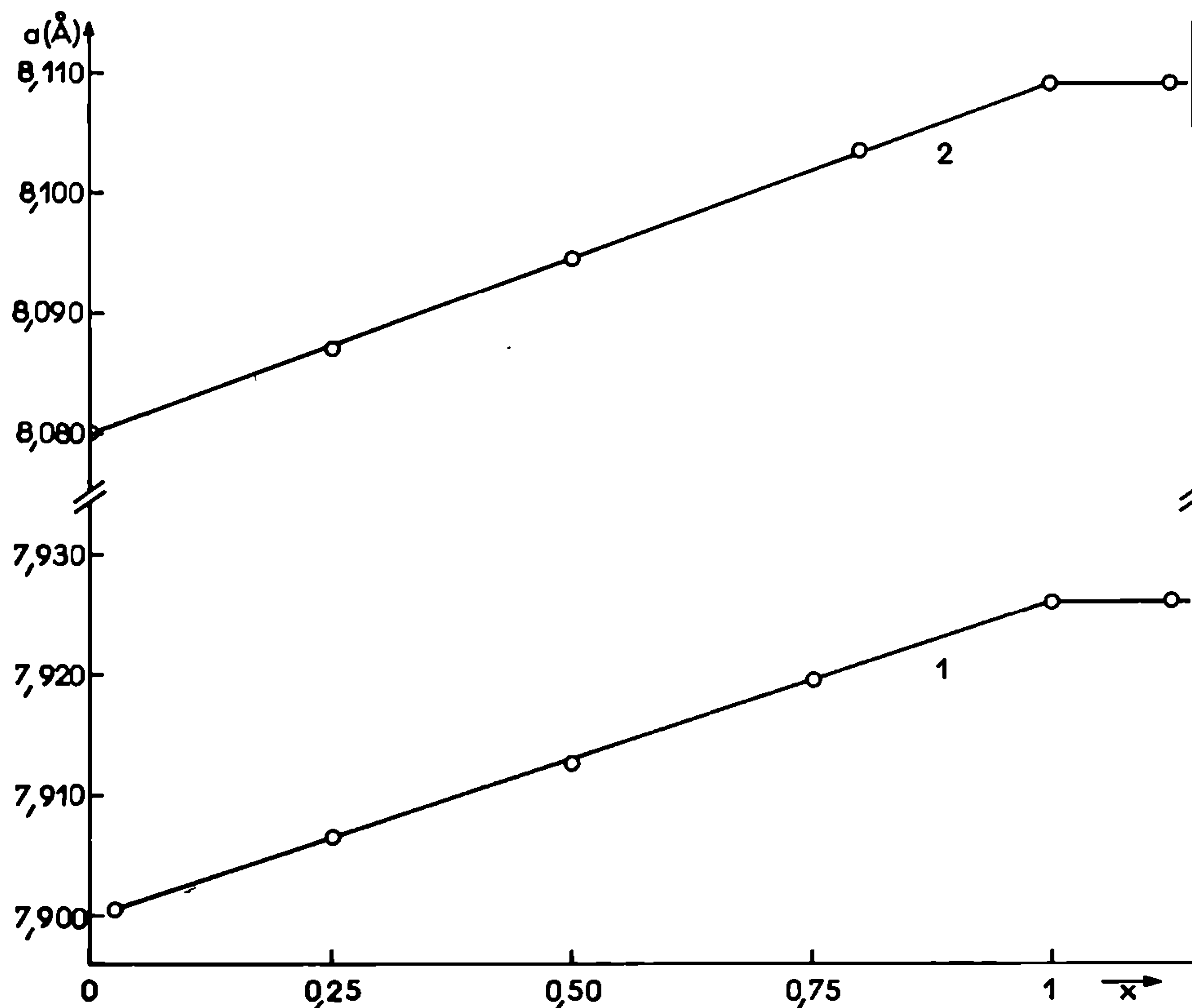


Fig. 1. — Phases $A_2MgMo^{VI-2x}O_{6-x}$.
Courbes $a = f(x)$ { (1) A = Sr, (2) A = Ba.

La figure 2 montre la variation logarithmique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour différentes compositions du type $Sr_2MgMo^{VI-2x}O_{6-x}$. La conduction des différents échantillons peut s'exprimer par la relation classique $\sigma = A e^{-E/kT}$, l'énergie d'activation diminuant avec le nombre d'oxydation du molybdène (tableau).

Tableau.

x	0	0,3	0,5	0,7	1
E (eV)	0,17	0,098	0,080	0,061	0,038

La mesure du pouvoir thermoélectrique fait apparaître, dans tous les cas, une conduction de type n. Pour les phases lacunaires la valeur

constante du coefficient Seebeck (de l'ordre de — 0,06 mV/°K) pour 430°K ≦ T ≦ 1330°K est caractéristique d'un semi-conducteur ([9]).

Dans $SrMoO_3$ la conduction de type métallique ([10]) a été attribuée à la formation d'une bande de conduction par recouvrement des orbitales t_{2g} du molybdène et $p\pi$ de l'oxygène ([11]).

Le composé Sr_2MgMoO_5 est semi-conducteur. En effet, pas plus que dans $SrMoO_3$ on ne peut envisager de conduction par recouvrement direct

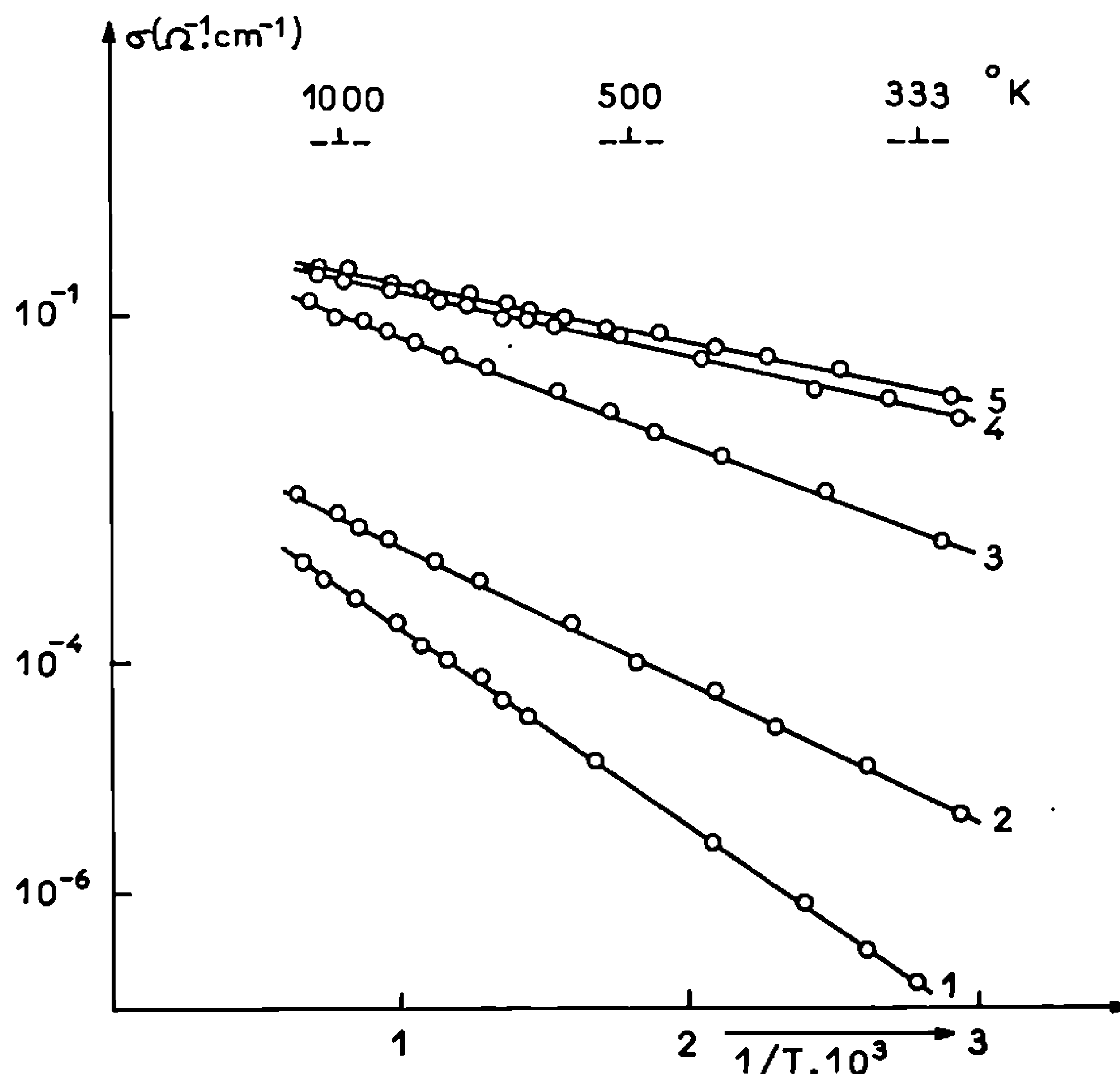


Fig. 2. — Phases $Sr_2MgMo^{VI-2x}O_{6-x}$. Courbes $\sigma = f(1/T.10^3)$.
(1) Sr_2MgMoO_6; (2) $Sr_2MgMoO_{5,7}$; (3) $Sr_2MgMoO_{5,5}$; (4) $Sr_2MgMoO_{5,3}$; (5) Sr_2MgMoO_5.

des orbitales t_{2g} du molybdène, les distances Mo-Mo dans la direction de ces orbitales étant sensiblement les mêmes (5,620 Å pour $SrMoO_3$, 5,605 Å pour Sr_2MgMoO_5).

De plus, la structure pérovskite ordonnée de Sr_2MgMoO_5 entraîne l'alternance des cations Mo^{+4} et Mg^{+2} dans les sites octaédriques. Les orbitales vacantes $3d$ du magnésium, peu étendues, ne peuvent servir à la formation d'une bande de conduction, les électrons t_{2g} du molybdène restant localisés autour de ce cation.

Nous avons enfin observé pour $Sr_2MgMoO_{5,5}$ une conductivité nettement supérieure à celle de Sr_2MgReO_6 ([12]) qui possède le même nombre d'électrons d et la même structure. Cette différence paraît donc devoir être attribuée à la présence de lacunes anioniques dans $Sr_2MgMoO_{5,5}$.

Nous nous proposons de poursuivre ce travail en vue de déterminer les influences respectives sur la conductivité, du nombre d'oxydation du molybdène et du taux de lacunes en oxygène.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

([1]) R. SABATIER, M. WATHLÉ, G. BAUD et J. P. BESSE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 49.
([2]) R. SABATIER, M. WATHLÉ, J. P. BESSE et G. BAUD, *J. inorg. nucl. Chem.* (à paraître).
([3]) J. P. CHARVILLAT, G. BAUD et J. P. BESSE, *Mater. Research, Bull.*, 5, 1970, p. 933.
([4]) W. EVANS, *Trans. brit. Ceram. Soc.*, 67, 1968, p. 397.
([5]) J. PAPPIS et W. KINGERY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 1961, p. 459.
([6]) A. ANTHONY, A. GUILLOT et P. NICOLAU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 896.
([7]) R. CARTER et W. ROTH, Gen. Ele. Res. Lab. Ref. n° 63-RL-3479 M, 1963.
([8]) J. HAEMERS, *Comptes rendus*, 259, série C, 1964, p. 259.
([9]) C. GLEITZER, *Revue Chim. min.*, 6, 1969, p. 475.
([10]) G. BRIXNER, *Inorg. Chem.*, 14, 1960, p. 225.
([11]) J. B. GOODENOUGH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1200.
([12]) A. FERRETTI, D. B. ROGERS et J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 2007.

(Faculté des Sciences,
Service de Chimie minérale,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence de certains facteurs physicochimiques sur les réactions de dimérisation des radicaux libres cyclohexyle et cyclohexyles substitués. Influence de la viscosité.* Note (*) de Mlle MARIE TESSIER et M. ROBERT PALLAUD, transmise par M. Georges Champetier.

Étude de l'influence de la viscosité du milieu réactionnel sur les réactions de dimérisation des radicaux libres cyclohexyle et cyclohexyles substitués.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons examiné l'influence de certains facteurs physicochimiques sur la réaction de dimérisation par voie radicalaire. Dans un travail antérieur, l'un de nous avait remarqué que l'addition au solvant de faibles proportions de polystyrolène diminuait le rendement en biphényle obtenu à partir des radicaux libres phényles. Ce phénomène paraît être lié à l'augmentation de la viscosité (ce fait étant couramment observé dans les réactions de polymérisation — effet Tromsdorff —).

TABLEAU I.

Rendements en dimères des mélanges benzène-huile de paraffine.

% huile de paraffine	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	35.	40.	45.
Viscosité (mP)	6,5	6,9	7,3	8,0	8,5	9,1	10	11,3	13	15,5
Bicyclohexyle	66	59	50	44	41	37	28	19	11	5
4.4'-bicyclohexyle	49	41	35	30	22	15	7	0		
3.5, 3'.5'-bicyclohexyle	58	50	43	38	22	9	0			
3.4, 3'.4'-bicyclohexyle	30	24	20	17	9	0				
2.5, 2'.5'-bicyclohexyle	16	12	5	0						
trans-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	43	37	32	28	25	21	13	8	0	
cis-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	34	33	30	24	20	11	7	0		

Ces observations nous ont conduits à étudier l'influence de la viscosité sur les réactions de dimérisation des radicaux libres cyclohexyles et cyclohexyles substitués.

Nous avons réalisé des milieux de viscosités différentes en ajoutant des proportions connues et croissantes d'huile de paraffine à trois solvants (benzène, oxyde de diéthyle, oxyde de dibutyle). Dans chaque cas, nous avons évalué les rendements en dimères. Les résultats sont résumés dans les tableaux.

1. CAS DES MÉLANGES BENZÈNE-HUILE DE PARAFFINE. — L'examen montre que le rendement en dimère diminue régulièrement, au fur et à mesure que la viscosité du milieu augmente. Pour certaines valeurs de cette dernière, l'inhibition de la réaction de dimérisation est totale. Ces phénomènes sont d'autant plus accusés que l'empêchement stérique est plus important.

TABLEAU II.

Rendements en dimères des mélanges oxyde de diéthyle-huile de paraffine.

% huile de paraffine	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	35.
Viscosités (mP)	2,2	2,3	2,5	2,8	3,0	3,4	4,0	4,9
Bicyclohexyle	48	41	28	20	17	11	6	0
trans-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	18	25	30	26	24	12	4	0
cis-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	17	18	10	9	0			

2. CAS DES MÉLANGES ÉTHER-OXYDES - HUILE DE PARAFFINE. — Les mélanges, oxydes de diéthyle-huile de paraffine, et surtout, oxyde de dibutyle-huile de paraffine, nous ont conduits à des résultats différents :

Quand la teneur en huile de paraffine ne dépasse pas 15 %, on remarque une augmentation du rendement, due vraisemblablement à la diminution de l'effet du moment dipolaire du solvant dans la réaction, et à l'augmentation de l'effet cage.

TABLEAU III.

Rendements en dimères des mélanges oxyde de dibutyle-huile de paraffine.

% huile de paraffine	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	35.	40.
Viscosités (mP)	6,0	6,3	7,1	7,9	8,4	9,8	11,3	14,8	16,8
Bicyclohexyle	61	50	28	37	30	22	11	7	0
trans-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	22	29	35	32	20	11	8	0	
cis-hexaméthyl 3.3.5, 3'.3'.5'-bicyclohexyle	19	22	25	23	14	10	5	0	

Ce phénomène est plus marqué dans le cas de l'oxyde de dibutyle, sans doute par suite d'un effet cage plus prononcé.

A partir des mélanges atteignant une teneur en huile de paraffine de 15 % on observe une chute rapide et régulière des rendements en dimères.

On peut donc conclure de ces résultats que la viscosité a une grande influence sur les réactions de dimérisation. Cependant, on peut imaginer que l'huile de paraffine ajoutée au mélange réactionnel n'a pas pour unique effet de provoquer un accroissement de la viscosité. Ce produit agit aussi par sa structure en chaîne dont l'effet se surajoute à la viscosité en freinant le déplacement des radicaux libres ([1]).

(*) Séance du 18 janvier 1971.

([1]) M. TESSIER et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 372.

(Laboratoire de Chimie organique appliquée, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des rotamères du groupe hydroxyle dans les cyclohexène-2 ols-1*. Note (*) de MM. **Christian Arnaud** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des rotamères C—OH dans les cyclohexène-2 ols-1 substitués en 5 est possible, en raison de la rigidité du substrat. La concordance des résultats RMN et infrarouge permet d'envisager une stabilisation de l'un des conformères par liaison OH...π.

La vibration de valence ν(O—H) des cyclohexène-2 ols-1 ayant un groupe hydroxyle pseudo-équatorial présente deux composantes suffisamment résolues pour permettre leur étude. L'origine de ce doublet est à rechercher dans l'existence de rotamères C—OH privilégiés ([1]). Nous pouvons attribuer chacune des composantes à un rotamère α, β, γ car notre substrat présente une rigidité suffisante [([1]), ([2])].

La conformation du substrat a été établie à l'aide de la résonance magnétique nucléaire :

Étude des couplages vicinaux $J(H_1 - H_6)$ ([3]). — Dans le cas du diméthyl-5.5 phényl-3 cyclohexène-2 ol-1 1, par suite du déblindage des protons situés sur le carbone 4, la séquence des protons H_6 apparaît comme deux doublets de doublet [$\delta(H_6) = 1{,}76.10^{-6}$, $J(H_{6e} - H_{6a}) = 13$ Hz, $J(H_{6e} - H_{1a'}) = 4{,}5$ Hz; $\delta(H_6) = 1{,}16.10^{-6}$, $J(H_{6a} - H_{1a'}) = 9$ Hz]. Ces résultats indiquent une orientation pseudo-axiale pour le proton H_1.

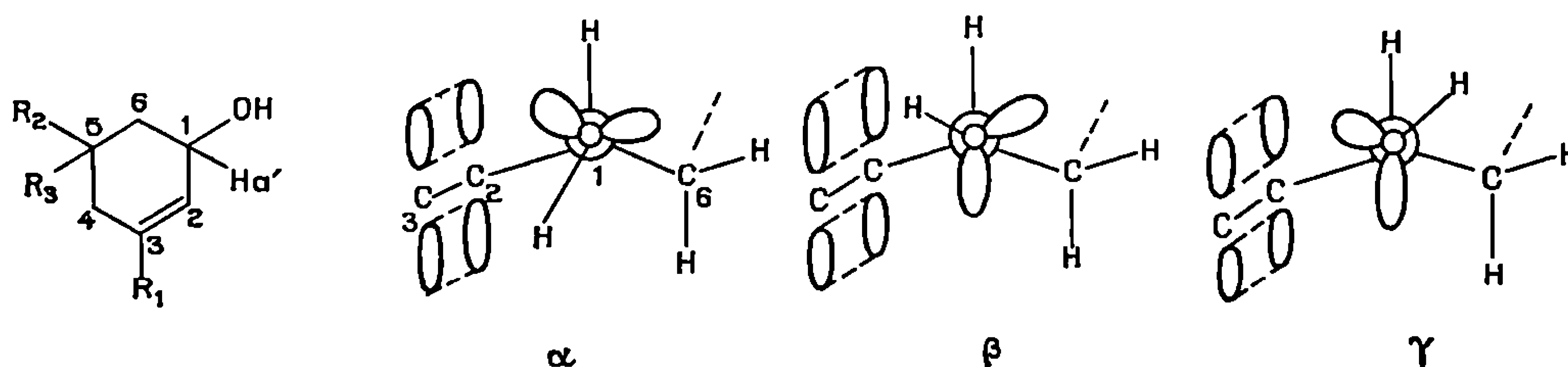
Étude des déplacements chimiques H_1 et de la largeur a mi-hauteur $W^{1/2}$ du proton H_1 [([4]), ([5])]. — *Étude du déplacement chimique du proton hydroxylique et du couplage* ^3J(H—C—OH) ([6]). — L'examen des résultats obtenus permet de différencier deux séries suivant la présence ou non d'un groupe phényle sur le cycle; dans chaque série les résultats sont homogènes et en accord avec une disposition pseudo-équatoriale du groupe hydroxyle.

Un tel substrat présente trois rotamètre décalés, α, β, γ si l'on considère la liaison C_1—OH. Nous attribuons la bande ν(O—H) située en infrarouge à forte fréquence (3 625-3 621 cm^{-1}) au rotamètre du type γ; en effet, l'environnement immédiat du groupe hydroxyle correspond à celui du type B de Schleyer ([1]). La bande ν(O—H) située à plus faible fréquence (3 607-3 601 cm^{-1}) peut être attribuée à l'un des rotamères présentant une stabilisation par liaison OH...π ([7]). Pour étudier ces rotamères nous

avons modifié l'environnement du groupe OH [1]. Ceci a été obtenu en perturbant la densité électronique au niveau du carbone 2 par l'introduction de substituants en position 3, ce qui a pour conséquence de modifier la stabilisation par liaison OH... π donc les populations des rotamères [8].

La modification de la densité électronique au niveau du carbone 2 a été évaluée par RNM à partir du déplacement chimique du proton H_2. On doit tenir compte des effets d'anisotropie, notamment lorsque le substituant est un groupe phényle (alcools 1 et 3) coplanaire avec la double liaison [[9], [10]].

Le rapport R des intensités intégrées des deux bandes obtenues après résolution graphique [8] chiffre les populations des deux rotamères. R est calculé en faisant le rapport de l'intensité intégrée de la bande ν(O—H) de faible fréquence à celle de la bande ayant la fréquence la plus élevée.



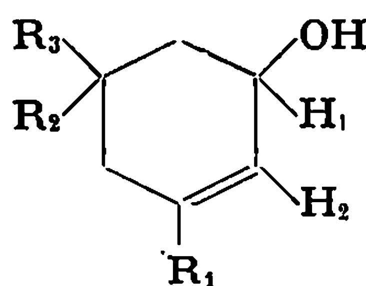
On constate que plus la densité électronique est forte, plus le rapport R est important. Toufefois, lorsque le substituant porté par le carbone 3 est un groupe alkyle (alcools 2, 4, 5, 6, 7, 8), les résultats obtenus ne peuvent s'interpréter en fonction de l'effet inductif. L'ordre observé correspond mieux avec les possibilités d'hyperconjugaison de ces produits [11]. La stabilisation du conformère présentant une liaison OH... π diminue lorsque l'on passe des alcools 7, 6, 2 ($R_1 = CH_3$) à l'alcool 8 ($R_1 = C_2H_5$) et finalement aux composés 4 [$R_1 = (CH_3)_3C$] et 5 ($R_1 = H$).

Si nous remarquons que le rotamère β a son proton hydroxylique au voisinage du plan nodal de la double liaison nous pouvons donc attribuer la bande (3 601-3 067 cm^{-1}) au rotamère α en raison, d'une part de l'influence de la densité électronique du carbone 2 sur le rapport R, et d'autre part en raison des interactions plus faibles dans ce rotamère. Par rapport au rotamère α le rotamère β présente en effet les interactions suivantes : proton hydroxylique-proton H_1, orbitale π-orbitale *n*.

Les spectres de RMN ont été réalisés dans le DMSO d_6 (concentration 10 %, $t = 30°C$) avec un appareil « Varian » A-60.

Les spectres infrarouges ont été réalisés dans le CCl_4 (concentration : 3.10^{-3} mole/l) avec un appareil « Perkin-Elmer » 225.

TABLEAU.



N°	R_1.	R_2.	R_3.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	R ([d]).
1........	C_6H_5	CH_3	CH_3	4,30	20	4,71	5,5	6,06	3 623	3 603	0,80
2 ([a]).....	CH_3	H	C_6H_5	4,20	20	4,70	5,5	5,33	3 625	3 604	0,70
3 ([a]).....	C_6H_5	H	C_6H_5	4,52	20	5,05	–	6,18	3 621	3 602	0,80
4 ([a]).....	$C(CH_3)_3$	H	C_6H_5	4,33	20	4,73	5,5	5,50	3 621	3 604	0,45
5........	H	CH_3	CH_3	4,04	20	4,48	5,5	5,50	3 624	3 607	0,45
6 ([a]).....	CH_3	H	CH_3	4,02	20	4,51	5,5	5,33	3 624	3 605	0,65
7........	CH_3	CH_3	CH_3	4,05	20	4,46	5,5	5,33	3 625	3 605	0,70
8........	C_2H_5	CH_3	CH_3	4,05	20	4,46	–	5,37	3 625	3 605	0,65
9........	C_2H_5—O	CH_3	CH_3	4,21	20	4,30	–	4,57	3 625	3 601	0,90

([a]) isomère *cis*; ([b]) massif; ([c]) multiplet; ([d]) rapport des intensités intégrées de la bande ν(—OH) (α) à celle de la bande ν(—OH) (γ).

1 : $\delta(H_1)$ ([b]) (parties par million); 2 : $W^{1/2}$ (Hz); 3 : δ(OH) (parties par million); 4 : ^3J (H—COH) (Hz); 5 : $\delta(H_2)$ ([c]) (parties par million); 6 : ν(O—H) (γ) (cm^{-1}); 7 : ν(O—H) (α) (cm^{-1}).

La caractérisation des différents produits a été effectuée par les méthodes spectroscopiques courantes. Les analyses élémentaires ont donné des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) P. VON R. SCHLEYER, L. JORIS et E. OSAWA, *Tetrahedron*, 1968, p. 4759.
(2) H. M. FALES et W. C. WILDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 784.
(3) F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1053.
(4) R. U. LEMIEUX, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER et R. K. KULLNIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6098.
(5) E. ELIEL et S. H. SCHROETER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1.
(6) C. P. RADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1713.
(7) P. VON R. SCHLEYER et L. JORIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4599.
(8) P. ARNAUD et Y. ARMAND, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 433.
(9) E. W. GARBISCH, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4244.
(10) U. E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 2024.
(11) V. S. WATTS et J. H. GOLDSTEIN, *The Chemistry of alkenes*, Interscience Publ., New York, 1970, 2, p. 13.

*(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique IV,
École Supérieure
de Chimie industrielle de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés disilacycliques*. Note (*)
de MM. Raymond Calas et Jacques Dunoguès (1), présentée par M. Henri Normant.

En présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide, le dichloro-1.3 tétraméthyldisiloxane réagit avec divers hydrocarbures aromatiques tels que le styrène et le stilbène en conduisant à des dérivés disila-1.3 oxa-2 cyclopentaniques; avec le tolane on obtient un composé insaturé du même type. Avec le naphtalène, le dérivé cyclique qui se forme essentiellement correspond à une disilylation en 1.4. Le bis(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane (I) donne des résultats en tous points comparables à ceux obtenus avec le dichloro-1.3 tétraméthyldisiloxane (II). Deux erreurs de rédaction dans une Note antérieure concernant la silylation du tolane et du naphtalène par (I) sont rectifiées.

1. Introduction. — Au cours de travaux antérieurs, nous avons appliqué notre méthode de double silylation d'hydrocarbures aromatiques [(2), (3)] à la synthèse de composés cycliques en utilisant le bis (diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane (I) comme agent de silylation (4).

Nous avons étendu ce mode de synthèse à la préparation de composés cycliques à partir d'hydrocarbures aromatiques et du dichloro-1.3 tétraméthyldisiloxane (II).

Ainsi, en présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) nous avons effectué les réactions suivantes :

a) $C_6H_5—C(\Sigma)=C(\Sigma')—H$ + (II) $\xrightarrow[HMPT]{Mg}$ [cycle : $C_6H_5(\Sigma)C$—$C(\Sigma')H$—$Si(CH_3)_2$—O—$Si(CH_3)_2$—] (A) + $MgCl_2$

— Avec $\Sigma = H$, $\Sigma' = H$ (cas du styrène) nous appellerons (III) le composé de structure (A) obtenu;

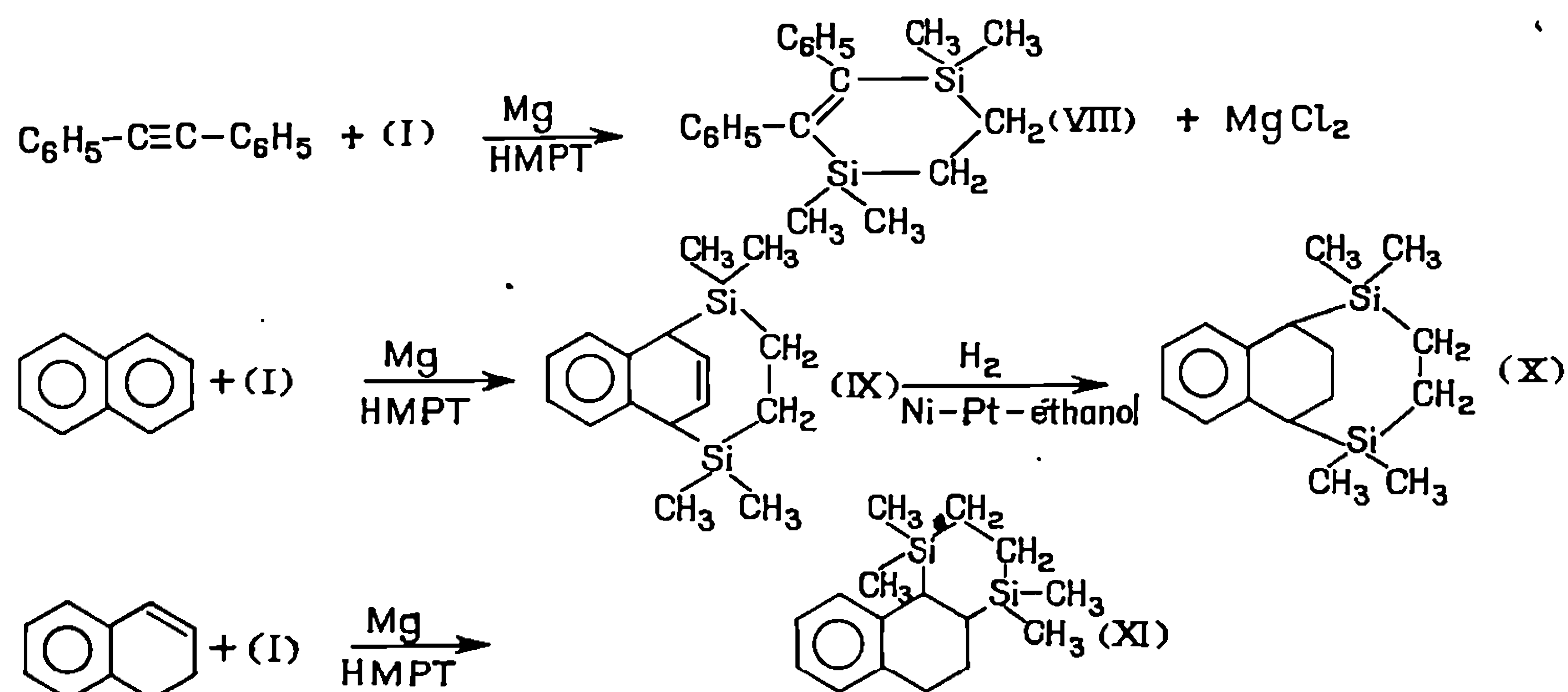
— Avec $\Sigma = C_6H_5$, $\Sigma' = H$ (cas du diphényl-1.1 éthylène) nous désignerons le composé correspondant par (IV);

— Avec $\Sigma = H$, $\Sigma' = C_6H_5$ (nous avons étudié seulement le cas du stilbène *trans*) le composé préparé est désigné par (V). La stéréochimie de ce dérivé n'a pas été étudiée.

b) $C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5$ + (II) $\xrightarrow[HMPT]{Mg}$ [cycle : $C_6H_5—C=C(C_6H_5)$—$Si(CH_3)_2$—O—$Si(CH_3)_2$—] (VI) + $MgCl_2$.

c) naphtalène + (II) $\xrightarrow[HMPT]{Mg}$ [dihydro-1.4 naphtalène ponté en 1.4 par —$Si(CH_3)_2$—O—$Si(CH_3)_2$—] (VII) + $MgCl_2$

Nous avons également effectué quelques essais complémentaires avec (I), ainsi :



2. Mode opératoire. — La réaction de double silylation est effectuée dans des conditions opératoires voisines de celles qui ont été utilisées lors d'essais effectués antérieurement avec (I) ([4]).

Comme nous l'avons mentionné dans les tableaux ci-après, le temps de réaction varie sensiblement selon les cas. Pour faciliter la séparation du produit pur, l'hydrolyse a été, dans la plupart des cas, précédée d'un traitement prolongé à chaud par CH_3MgI pour transformer le dérivé disilicié dichloré en composé diméthylé correspondant facile à éliminer. On évite ainsi la formation de polysiloxanes à l'hydrolyse.

Deux erreurs s'étant glissées dans la publication des précédents résultats obtenus avec (I) ([4]), les tableaux ci-dessous résument l'ensemble du travail effectué :

Avec le dichloro-1.3 tétraméthyldisiloxane (II) :

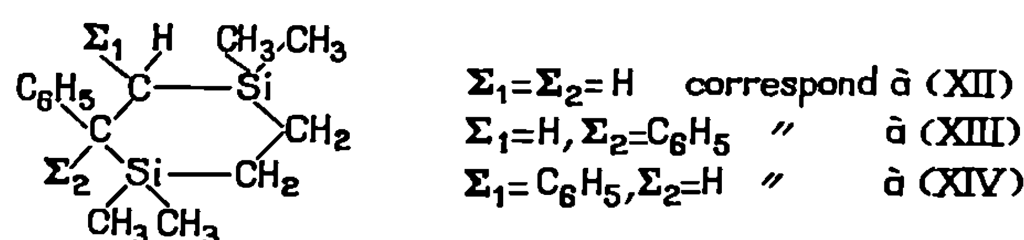
Hydrocarbure aromatique utilisé.	Température de réaction (°C).	Durée de la réaction (h).	Produit obtenu.	Constantes physiques des produits obtenus.	Rendement en produit pur par rapport à l'hydrocarbure aromatique engagé.
C_6H_5—CH=CH_2..........	100-110	4	(III)	É$_1$ 81° n_D^{20} 1,5004 d_4^{20} 0,977	50
$(C_6H_5)_2C=CH_2$...........	»	1	(IV)	F 108°	30
C_6H_5—CH=CH—C_6H_5 *trans*..................	»	4	(V)	F 77°	28
C_6H_5—C≡C—C_6H_5.......	»	1	(VI)	F 88°	50
[naphtalène]	»	8	(VII)	F 66°	28

Tous les composés ont été identifiés par microanalyse, infrarouge, RMN et pour la plupart par spectrométrie de masse.

Avec le bis (diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane (I) :

Hydrocarbure aromatique utilisé.	Température de réaction (°C).	Durée de la réaction (h).	Produit obtenu.	Constantes physiques des produits obtenus.	Rendement en produit pur par rapport à l'hydrocarbure aromatique engagé.
$C_6H_5—CH=CH_2$..........	100-110	2	(XII)*	$É_{0,9}$ 98° F 44°	60
$(C_6H_5)_2C=CH_2$...........	»	4	(XIII)*	F 78°	27
$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$ *trans*..................	»	2	(XIV)*	F 155°	45
$C_6H_5—C≡C—C_6H_5$.......	»	2	(VIII)	F 122°	50
....	»	20	(IX)	F 74°	28
....	»	72	(XI)	$É_1$ 125° n_D^{20} 1,5434 d_4^{20} 0,993	30

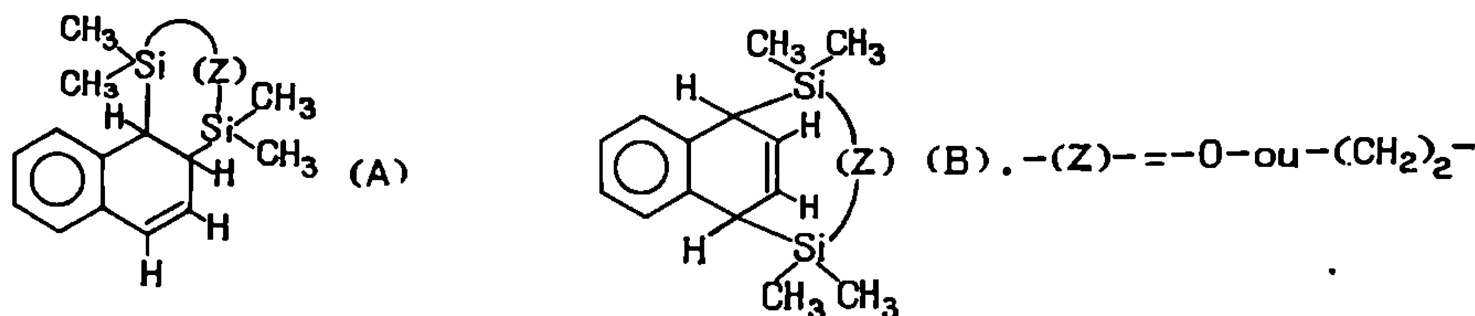
(*) Les composés (XII), (XIII) et (XIV) correspondent aux dérivés de structure :



3. Discussion. — Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Dans une Note antérieure (4) le point de fusion (F 122°) et la microanalyse correspondant à (VIII) (dérivé du tolane) ont été par erreur de rédaction, attribué à (XIV) (dérivé du stilbène *trans*) (F 155°).

2° En ce qui concerne les dérivés obtenus par silylation du naphtalène, on pouvait envisager deux formules :



A la suite d'une confusion de spectres, nous avions, dans la même Note (4), retenu la formule (A) dans le cas de (IX), alors que l'étude par RMN et par voie chimique montre que le composé a bien la structure (B) (disilylation en 1.4).

Les spectres RMN des produits obtenus lors de la silylation par (I) ou (II) étant comparables, (VII) et (IX) feront l'objet de la discussion commune suivante :

— Par RMN, nous observons notamment l'existence de deux quartets pratiquement identiques, l'un dans la région des protons éthyléniques (*a*), l'autre dans la région des protons (*b*) liés aux atomes de carbone silylés au cours de la réaction. Ces quartets de largeur à la base inférieure à 10 c/s sont formés de quatre pics d'intensité à peu près égale. Cette observation est en

accord avec (B) : en effet, dans cette structure, par raison de symétrie, les atomes d'hydrogène (*a*) sont équivalents ainsi que les atomes d'hydrogène (*b*) ; pour chacun d'eux on observe donc, d'une part le couplage avec le proton non équivalent porté par le carbone en α, d'autre part le couplage avec le proton situé en position allylique, ce qui explique les deux quartets. De plus, le découplage de spins permet de conclure définitivement : l'irradiation dans la région de (*a*) fait apparaître un singulet dans celle de (*b*) et *vice versa* : ceci permet de rejeter la structure (A) et confirme (B) dont la symétrie justifie les singulets observés.

— Par voie chimique nous avons constaté que le produit de disilylation du dihydronaphtalène (disilylation en 1.2) (XI) n'a pu être cristallisé, alors que le produit d'hydrogénation de (IX), soit (X) est solide (F 58°) et présente un spectre RMN différent.

Signalons que D. R. Weyenberg et L. H. Toporcer [5] ont, par action de chlorosilanes sur le benzène en présence de lithium et dans le tétrahydrofuranne, obtenu une disilylation en 1.4 du même type.

3° Les rendements indiqués ici sont, dans la plupart des cas, calculés sur des produits recristallisés et il est vraisemblable qu'ils soient améliorables. De plus, il est probable que les huiles contiennent des isomères (soit géométriques, soit de position) des produits cristallisés qui seuls ont été étudiés.

4° Certains des produits décrits étaient déjà connus : (III) et (V) avaient été obtenus par addition de $H—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—H$ au phénylacétylène et au tolane respectivement [6]. Cette dernière voie n'est pas applicable aux composés autres que les acétyléniques ; pour les réactions effectuées avec (I) il faut rappeler que (I) est un composé courant et l'usage de



$$H—Si(CH_3)_2—CH_2—CH_2—Si(CH_3)_2—H$$

ajouterait ici un stade supplémentaire pour obtenir les mêmes produits.

En conclusion, les résultats obtenus constituent une méthode simple d'accès à divers dérivés silacycliques et devraient pouvoir être étendus à d'autres hydrocarbures et à d'autres organométalliques.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Nicole Ardoin et Paulette Lapouyade.

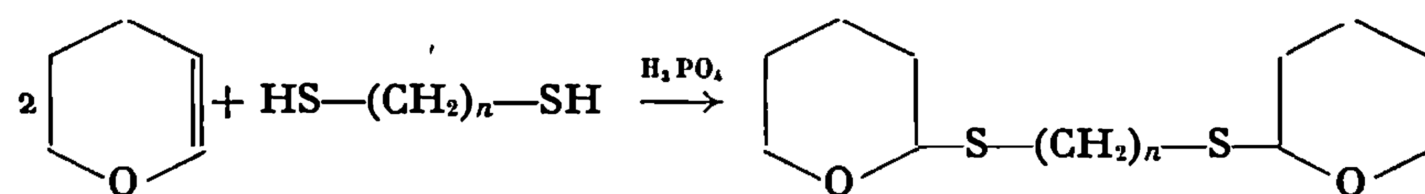
(2) J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. P 20.
(3) J. Dunoguès, R. Calas, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 23, 1970, p. C 50.
(4) R. Calas et J. Dunoguès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2012.
(5) D. R. Weyenberg et L. H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2843.
(6) A. M. Polyakova, M. D. Suchkova, V. V. Korshak et V. M. Vdovin, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., (7), 1965, p. 1267.

(Laboratoire de Chimie organique
et *Laboratoire des Composés organiques*
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des ω-[di(α-tétrahydropyrannylthio)] alcanes et des ω-[di(β-tétrahydropyrannylthio)] alcanes.* Note (*) de MM. Marius Martin, Louis Bassery et Christian Leroy, présentée par M. Henri Normant.

Les ω-[di(α-tétrahydropyrannylthio)] alcanes sont obtenus par addition, en présence d'acide, des ω-alcanedithiols au Δ_2-dihydropyranne. L'action des ω-dibromoalcanes sur le tétrahydropyrannethiolate-3 de potassium ou de sodium conduit aux ω-[di(β-tétrahydropyrannylthio)] alcanes.

A. Synthèse des ω-[di(α-tétrahydropyrannylthio)] alcanes. — La préparation des sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle selon [(1), (2) et (3)] est améliorée en employant d'une part, l'acide orthophosphorique comme catalyseur et d'autre part, un excès de Δ_2-dihydropyranne; les rendements, calculés par rapport aux thiols, varient de 85 à 98 %. Par cette méthode, les dithiols sont additionnés au Δ_2-dihydropyranne.



Les ω-alcanedithiols sont préparés à partir des dérivés dibromés correspondants et de la thiourée (4).

Les ω-[di (α-tétrahydropyrannylthio)] alcanes pour lesquels $n = 2, 3, 4, 5$ sont ainsi isolés; les rendements, calculés par rapport aux dithiols, sont voisins de 80-85 %. Leur structure est établie par :

— dosage du soufre;

— spectrométrie infrarouge;

— décomposition thermique : le chauffage vers 200°C libère le Δ_2-dihydropyranne caractérisé par la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'ω-hydroxypentanal;

— hydrolyse acide : selon le mécanisme proposé par (5) et (6), l'ω-hydroxypentanal libéré est caractérisé par la même hydrazone;

— les réfractions moléculaires calculées sont proches des valeurs théoriques.

Remarque. — Le di(α-tétrahydropyrannylthio) méthane est synthétisé suivant la méthode développée à propos de la préparation des ω-[di-(β-tétrahydropyrannylthio)] alcanes, par action du bromure de méthylène sur le tétrahydropyrannethiolate-2 de sodium :

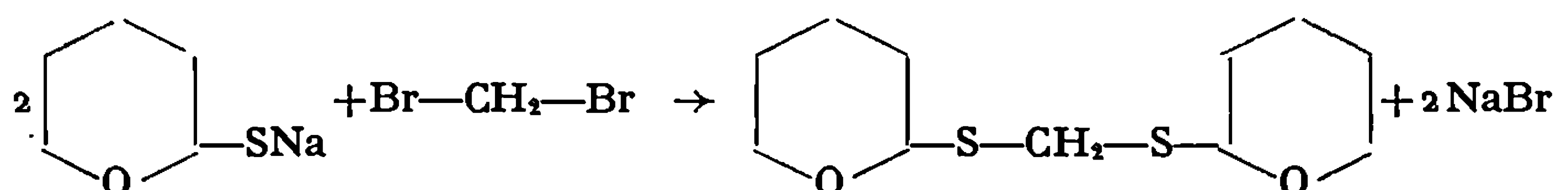


TABLEAU I.

(tétrahydropyrannyl-2)$-S-(CH_2)_n-S-$(tétrahydropyrannyl-2)	$n = 1$.	$n = 2$.	$n = 3$.	$n = 4$.	$n = 5$.
Rdt (%)	77	80	87	85	85
É (°C/mm Hg)	$115/_{0,1}$	$147/_{0,5}$	$154/_{0,6}$	$162/_{0,4}$	$168/_{0,2}$
F (°C)	61–61,4	65,2–65,6	–	–	–
n_4^θ	$1,5404^{23}$	$1,5366^{19}$	$1,5331^{20}$	$1,5284^{23}$	$1,5249^{21}$
d^θ	$1,144^{23}$	–	$1,106^{20}$	$1,087^{23}$	$1,079^{21}$
S % trouvé	26,02	24,21	23,05	22,01	21,00
S % théorique	25,80	24,43	23,19	22,06	21,05
RM trouvée	68,17	–	77,45	82,20	86,48
RM théorique	68,12	–	77,41	82,06	86,70

Les deux premiers termes cristallisent partiellement. Après recristallisation du produit distillé (méthanol-éthanol 50/50) et concentration du filtrat, on isole deux fractions : l'une, cristallisée (F dans tableau I) et l'autre, liquide. Elles présentent des spectres infrarouges et RMN identiques; la fraction liquide a le même indice de réfraction que le produit résultant de la distillation. Les termes supérieurs sont liquides.

B. SYNTHÈSE DES ω-(DI[β-TÉTRAHYDROPYRANNYLTHIO)] ALCANES. — Dans un travail en cours de publication ([7]), nous décrivons la préparation des S-thioacétates d'α- et de β-tétrahydropyrannyle. Ces thioacétates permettent d'accéder :

— aux tétrahydropyrannethiols-2 et -3, par hydrolyse basique puis acidification;

— aux sulfures correspondants, par hydrolyse basique suivie de l'action d'un dérivé halogéné.

Les ω-[di(β-tétrahydropyrannylthio)] alcanes sont ainsi obtenus à partir du S-thioacétate de β-tétrahydropyrannyle ou à partir du tétrahydropyrannethiol-3

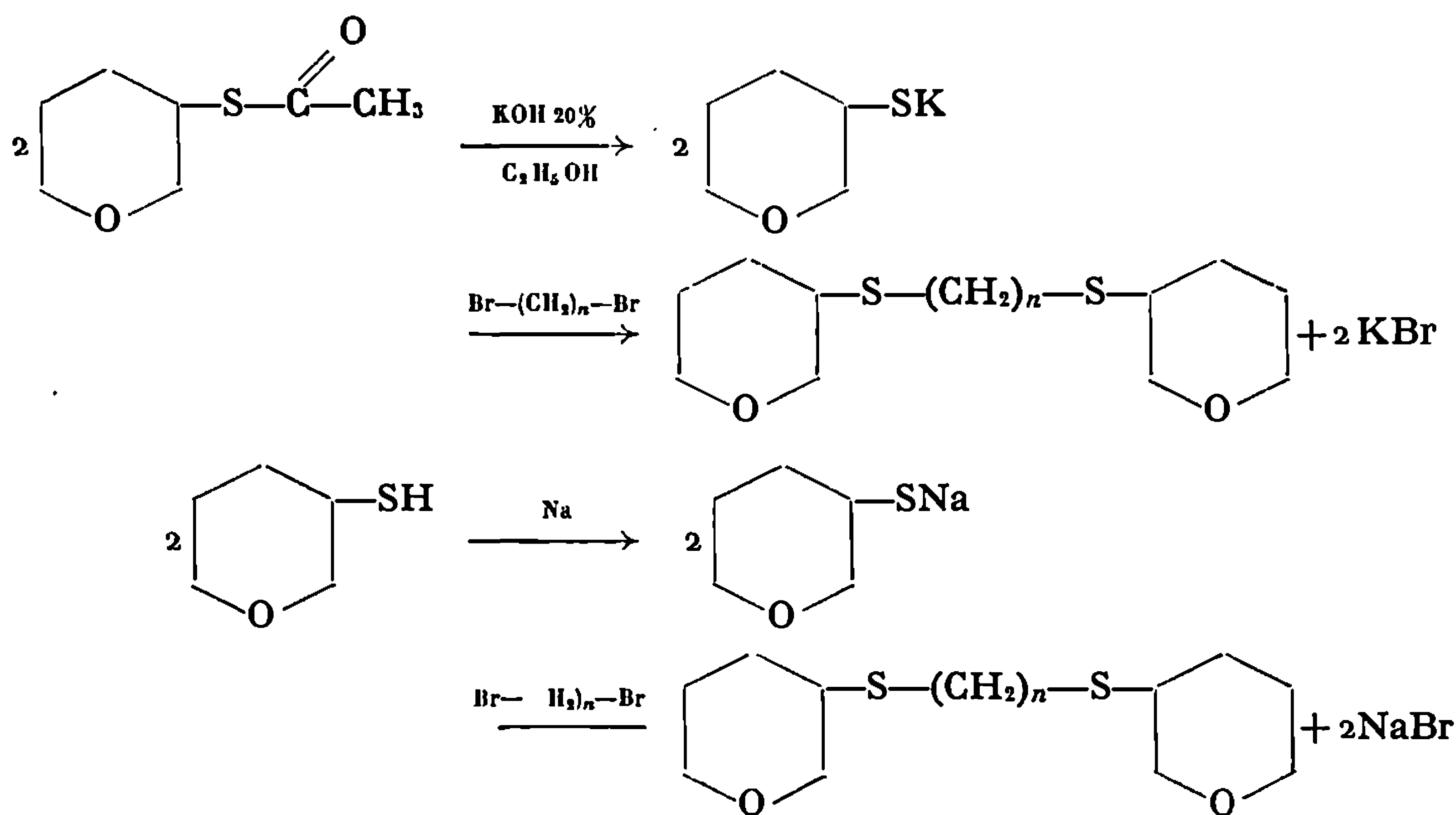


TABLEAU II.

(tétrahydropyrannyl-3)–S–$(CH_2)_n$–S–(tétrahydropyrannyl-3)	$n = 1$.	$n = 2$.	$n = 3$.	$n = 4$.
Rdt (%)	62 (86)	73	81	74
É (°C/mm Hg)	143/0,5	155/0,1	164–5/0,4	171/0,3
F (°C) F_1	30,7–31,8	46,4–46,6	–	–
F (°C) F_2	62–62,8	75,6–76	–	–
n_4^0	–	–	$1,5348^{22}$	$1,5311^{22}$
d^0	–	–	$1,112^{22}$	$1,097^{22}$
S % trouvé	25,63	24,42	23,02	21,84
S % théorique	25,80	24,43	23,19	22,06
RM trouvée	–	–	77,38	81,94
RM théorique	–	–	77,71	82,35

Les quatre premiers termes synthétisés sont caractérisés par :

— dosage du soufre;

— spectrométrie infrarouge;

— lors de l'hydrolyse acide, en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine, aucun précipité d'hydrazone n'est obtenu.

Les termes pour lesquels $n = 1$ et 2 sont cristallisés. Par recristallisations successives (méthanol-éthanol 50/50) et épuisement du premier filtrat, on isole deux produits cristallisés blancs de points de fusion différents (F_1 et F_2 dans tableau II); leurs spectres infrarouges et RMN sont identiques.

Le rendement de 86 % en di(β-tétrahydropyrannylthio) méthane est atteint en condensant le bromure de méthylène avec le tétrahydropyrannethiolate-3 de sodium.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) W. E. PARHAM et D. M. DELAITSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4962.
(2) E. L. ELIEL, B. E. NOWAK et R. A. DAIGNAULT, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2448.
(3) F. KIPNIS et J. ORNFELT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 822.
(4) *Organic Syntheses*, 4, p. 401.
(5) C. BAMFORD, B. CAPON et W. G. OVEREND, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5138.
(6) G. E. LIENHARD et W. P. JENCKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3982-3995.
(7) M. MARTIN, L. BASSERY et C. LEROY, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique III, Faculté des Sciences de Lille,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Combustion de l'aluminium dans l'azote pur.*

Note (*) de MM. **Robert Bourianne$** et **Numa Manson**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

La combustion, amorcée par chauffage par induction H. F. pendant 4 s, de sphères d'aluminium de 3 mm de diamètre dans l'azote pur sous des pressions *p* de 1 à 60 bars, est autonome et complète pour $p \simeq 35\text{-}40$ bars.

1. Poursuivant l'étude [(1), (2)] de la combustion de sphères d'aluminium dans des atmosphères contrôlées sous des pressions jusqu'à 60 bars, nous avons observé la combustion de ces sphères dans l'azote pur.

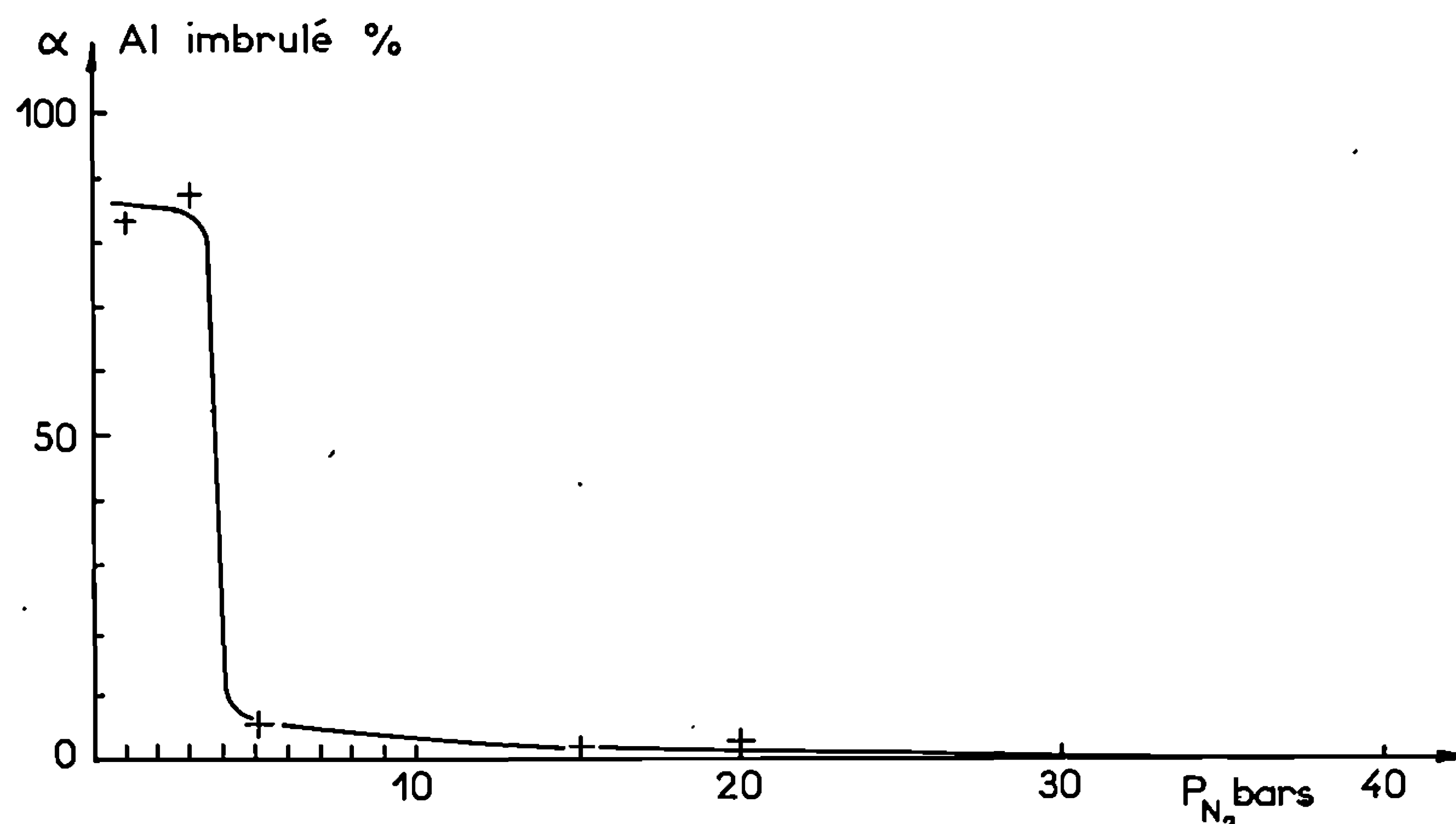


Fig. 1. — Combustion aluminium-azote.

L'inflammation dans l'azote de l'aluminium, sous forme de fils fins chauffés par effet Joule, avait déjà été observée par D. K. Kuehl et M. L. Zwillenberg [*cf.* (3)] lorsque l'azote était à des pressions supérieures à 27 atm et les fils portés à une température (1380°K) nettement inférieure à celle (2473°K) de fusion de nitrure d'azote lequel, contrairement à l'alumine, ne formerait pas de couche protectrice s'opposant au développement de la combustion.

Par ailleurs, la comparaison de l'aspect de la flamme et des résidus de la combustion de particules fines [(4), (5)] et de sphères [(1), (2)] d'aluminium dans l'air et dans différents mélanges d'oxygène et d'argon seul ou avec de l'azote, avait permis de noter des différences assez notables indiquant que l'azote ne se comporte pas, lors de la combustion de l'aluminium dans ces atmosphères, comme un inerte.

Cherchant à en connaître davantage et plus spécialement les conditions dans lesquelles peut être obtenue, dans l'azote pur, la combustion autonome et totale de l'aluminium (c'est-à-dire la combustion qui, une fois

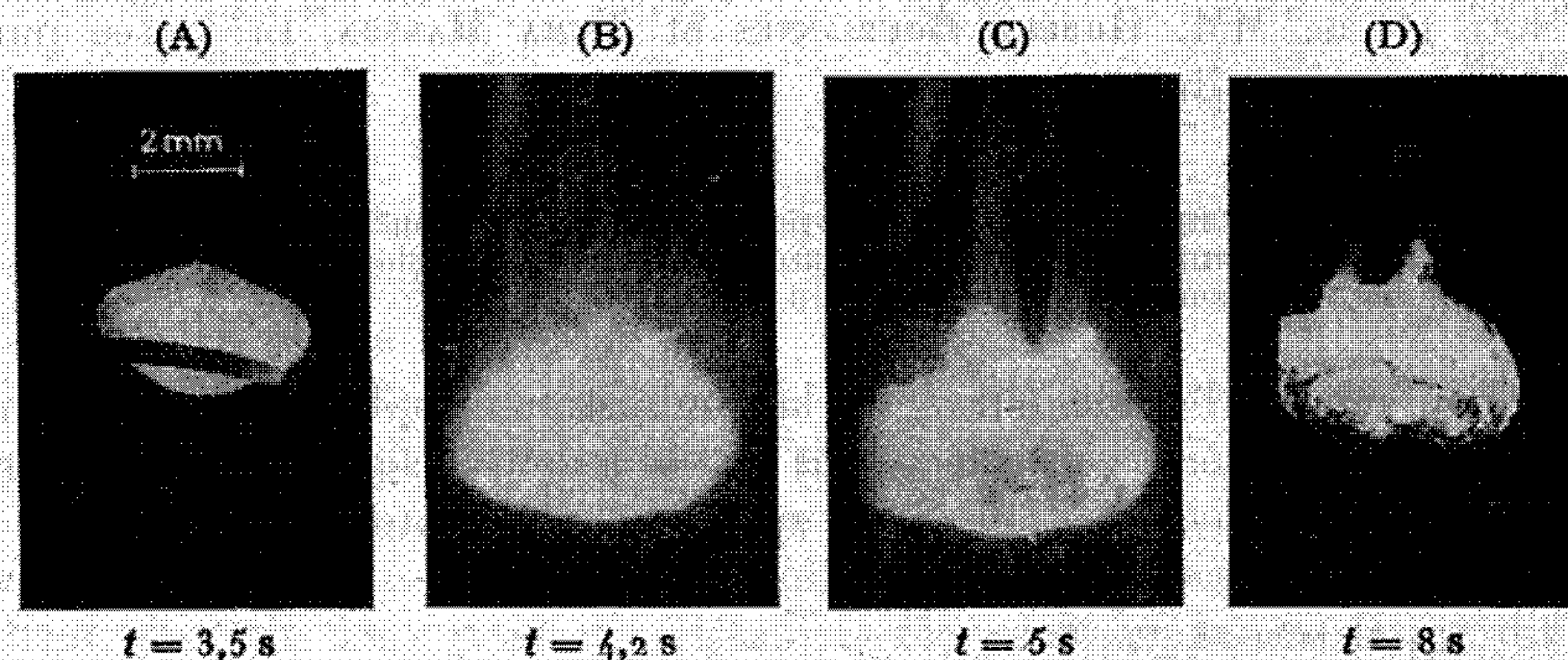


Fig. 2. — Combustion autonome de l'aluminium dans l'azote sous $p = 40$ bars. (Le chauffage H. F. est arrêté au temps $t = 4$ s.)

amorcée, se poursuit sans aucun apport extérieur d'énergie jusqu'à la disparition complète du métal), nous avons utilisé la technique mise en œuvre pour l'étude de la combustion dans les mélanges O_2/N_2 et O_2/A [(1), (2)].

2. Au cours d'expériences préliminaires, nous avons déterminé le temps minimal τ_0 pendant lequel doit être effectué un apport externe d'énergie (de l'ordre de 40 W, réalisé à l'aide d'un générateur H. F.) pour provoquer l'inflammaton, dans de l'azote pur (azote « R » de la Société « l'Air Liquide » contenant moins de 20 V.p.M. d'impuretés) de sphères d'aluminium (à 99,99 %) de 3 mm de diamètre. Ayant constaté que ce temps τ_0 était de $3,8 \pm 0,2$ s pour des pressions jusqu'à 40 bars, nous avons réglé la durée de fonctionnement du générateur H. F. de façon à ce que celle-ci soit de 4 s, puis observé par cinématographie la combustion de sphères d'aluminium aux diverses pressions p de 1 à 40 bars. Après chaque expérience, la quantité d'aluminium imbrûlé était déterminée (à moins de 3 % près) par attaque du résidu finement broyé, avec de l'acide chlorhydrique normal, en présence de $CuCl_2$. Des échantillons de ces résidus ont été en outre soumis à une analyse radiocristallographique (6).

L'ensemble de nos observations et des analyses a montré que :

1° pour $p < 3$ bars, la combustion de sphères d'aluminium de 3 mm de diamètre dans l'azote pur est très incomplète (85 % environ d'aluminium imbrûlé); elle tend à devenir complète pour 3 bars $< p < 5$ bars (5 % d'aluminium imbrûlé) et est totale pour $p > 35$-40 bars (*fig.* 1);

2° Contrairement à ce qui se passe dans les atmosphères à base d'oxygène, on n'observe pas de projection de particules solides et aucune zone assi-

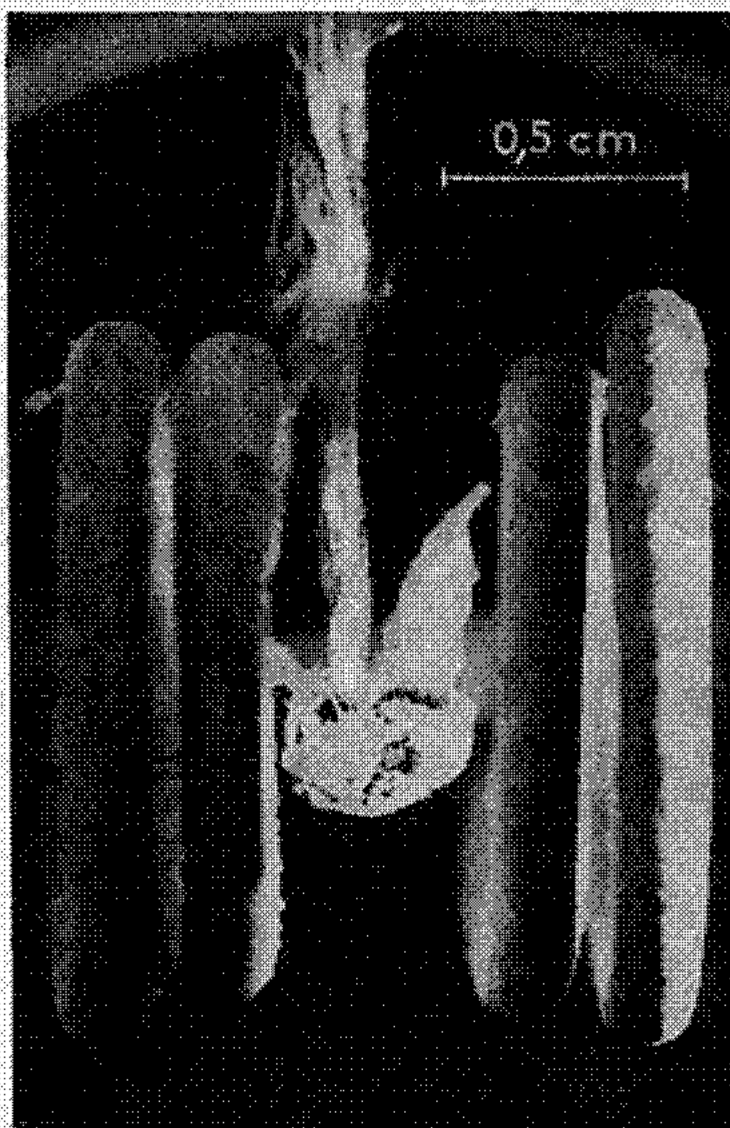


Fig. 3. — Résidu de combustion d'une sphère d'aluminium de 3 mm dans l'azote à 40 bars.

milable à une flamme ne peut être discernée sur les photographies (*fig.* 2). Le métal incandescent, entouré de gaz faiblement lumineux, fait progressivement place au résidu de combustion solide, en même temps que des filaments, très fins, émergent à la surface supérieure de la sphère et sont partiellement emportés par les courants de convection.

3° Le résidu de combustion froid (*fig.* 3) se présente toujours sous forme d'un amas gris, solide, dur dont émergent des filaments parmi lesquels certains s'étendent jusqu'à la paroi supérieure de la chambre d'expérience. La masse de ce résidu est composée de nitrure d'aluminium AlN. Les filaments comportent, outre AlN, des traces d'oxyde de tungstène WO_3 et celles d'oxynitrure d'alumine AlON, provenant d'une part du support en tungstène de la sphère, d'autre part de la couche d'alumine qui recouvre cette dernière avant l'expérience.

Ayant en outre effectué une autre série d'expériences analogues mais au cours desquelles le générateur H. F. était maintenu en fonctionnement pendant toute la durée de la combustion (combustion non autonome) nous avons constaté que l'aspect de la flamme et celui du résidu sont les mêmes que dans le cas de la combustion autonome totale, quelle que soit la pression *p*.

3. On notera que la combustion (autonome ou entretenue par apport externe d'énergie) de l'aluminium dans l'azote pur constitue en fait une méthode de préparation de nitrure d'aluminium AlN.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) R. Bouriannes et N. Manson, *Comptes rendus*, 270, série A, 1970, p. 1546.
(2) R. Bouriannes et N. Manson, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 5, 1968, p. 5-11.
(3) M. Barrère, O. N. E. R. A., T. P. 735, 1969.
(4) J. L. Prentice et L. S. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (8), 1968, p. 809-812.
(5) J. L. Prentice, *Combustion Science and Technology*, 1, n° 5, 1970, p. 385-398.

(6) L'analyse radiocristallographique a été réalisée au Laboratoire de Cristallochimie minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers, sous la direction de M. A. Hardy.

(*Laboratoire d'Énergétique,*
E. R. A. 18, *E. N. S. M. A.*,
rue Guillaume-VII,
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude structurale des hexafluorobromates de potassium, de rubidium et de césium.* Note (*) de M. **Roland Bougon**, Mme **Pierrette Charpin** et M. **Jacques Soriano**, présentée par M. Francis Perrin.

Les hexafluorobromates de potassium, de rubidium et de césium cristallisent dans le système rhomboédrique, ils ont pour paramètres respectifs, $KBrF_6$: a = 4,996 Å, α = 97°80; Rb BrF_6 : a = 5,090 Å, α = 97° 05; $CsBrF_6$: a = 5,295 Å, α = 96°28. Selon cette structure, et en accord avec le spectre vibrationnel, l'octaèdre des fluors autour de l'atome de brome, déformé suivant un axe ternaire, est de symétrie D_{3d}.

L'ion hexafluorobromate BrF_6^- dont l'existence est supposée dans la dissociation du BrF_5 selon le mécanisme



$$2\,BrF_5 \rightleftharpoons BrF_4^+ + BrF_6^-$$

n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'études structurales systématiques. Une courte allusion y est faite au cours d'une étude de l'ion IF_6^- (1) et un travail plus approfondi sur cet ion est reporté par Shamir et Yaroslavsky (2).

TABLEAU I.

Diagrammes Debye-Scherrer.

	$KBrF_6$.			$RbBrF_6$.			$CsBrF_6$.		
h k l.	d_{obs}.	d_{calc}.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	I.
1 0 1.....	4,87	4,88	mF	—	—		—	—	
1 1 0.....	3,75	3,76	F	3,75	3,82	F	3,90	3,94	F
1 0 2.....	3,21	3,21	m	3,28	3,31	m	3,44	3,48	mF
2 0 1.....	2,97	2,98	f	—	—		—	—	
2 0 2.....	2,44	2,442	f	2,48	2,504	ff	2,60	2,611	m
2 1 1.....	2,33	2,336	ff	2,36	2,377	ff	2,44	2,459	m
3 0 0.....	2,17	2,172	f	2,19	2,204	ff	2,28	2,276	m
1 1 3.....	2,05	2,059	F	—	—		2,23	2,228	f
2 1 2.....		2,048		2,083	2,094	F	2,17	2,177	F
2 2 0.....	1,880	1,880	f	1,901	1,909	f	1,963	1,971	mf
1 0 4.....	1,781	1,776	ff	—	—		1,939	1,943	mf
3 1 1.....	1,755	1,755	ff	—	—		—	—	
2 0 4.....	1,606	1,606	f	1,650	1,658	m	1,743	1,742	m
3 1 2.....	1,629	1,623	f		1,654		1,713	1,716	m
4 0 2.....	1,495	1,490	f	1,518	1,518	mF	1,590	1,592	m
2 2 3.....		1,494			1,530			1,593	
2 1 4.....	1,479	1,477	mf		1,520		1,568	1,573	mf
4 1 0.....	1,425	1,422	mf	1,443	1,443	m	1,488	1,490	m
3 2 2.....	1,387	1,386	f	1,406	1,410	f	1,459	1,461	mf

F : forte; m : moyenne; f : faible; ff : très faible.

La préparation de $KBrF_6$, $RbBrF_6$ et $CsBrF_6$ a été réalisée selon la méthode de Whitney et coll. ([3]), qui utilisent l'action du BrF_5 liquide à 100°C, sur le fluorure alcalin.

Résultats expérimentaux. — *a. Structure cristalline.* — D'après leurs diagrammes Debye-Scherrer, $KBrF_6$, $RbBrF_6$ et $CsBrF_6$ sont isomorphes et appartiennent au type de structure $KOsF_6$ $(R\bar{3})$ ou $BaSiF_6(R\bar{3}m)$ avec une seule molécule par maille rhomboédrique.

Les diagrammes Debye-Scherrer indexés en mailles hexagonales sont donnés dans le tableau I.

Les diagrammes de $RbBrF_6$ et $CsBrF_6$ sont affectés expérimentalement d'une forte erreur d'absorption dont il a été tenu compte dans la détermination des paramètres (programme Tournarie d'affinement statistique). Ceux-ci pour les mailles rhomboédriques et hexagonales sont donnés dans le tableau II.

Tableau II.

Paramètres des mailles.

	Maille rhomboédrique.		Maille hexagonale.		
Cation.	a (Å).	α.	A (Å).	C (Å).	$\frac{C}{A}$.
K^+	4,996 ± 0,005	97°80 ± 0°06	7,350 ± 0,007	7,386 ± 0,011	0,981 ± 0,002
Rb^+	5,090 ± 0,006	97°05 ± 0°06	7,636 ± 0,008	7,663 ± 0,016	1,003 ± 0,003
Cs^+	5,295 ± 0,006	96°28 ± 0°06	7,884 ± 0,009	8,104 ± 0,012	1,028 ± 0,003

On sait que dans cette structure les fluors forment un octaèdre autour des atomes de brome, la symétrie ponctuelle du brome étant, soit $\bar{3}(S_6)$, soit $\bar{3}m(D_{3d})$ ce qui laisse prévoir une distorsion rhomboédrique de l'octaèdre BrF_6^-. Les six distances Br-F évidemment égales sont probablement voisines de 1,80 Å.

b. Interprétation du spectre vibrationnel. — Que le groupe d'espace soit $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ ou $R\bar{3}(C_{3i}^2)$, la symétrie « moléculaire » de BrF_6^- reste D_{3d}, mais le groupe de site de l'atome de brome ou de l'ion alcalin est D_{3d} dans le premier cas et S_6 dans le second.

A partir des tables de corrélations entre les groupes ponctuels O_h, D_{3d} et S_6, ou à partir d'une analyse du groupe facteur, on peut prévoir le nombre et l'activité des vibrations internes et externes. Le tableau III donne les levées de dégénérescence et les activités des vibrations pour un abaissement de la symétrie à partir du groupe O_h. On peut voir qu'il serait en principe possible de distinguer les groupes de site D_{3d} ou S_6 d'après l'activité de certaines vibrations.

TABLEAU III.

Effet de l'abaissement de symétrie sur les vibrations internes et externes.

	Vibrations internes de l'anion						Vibrations externes		
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_0	ν_T	ν_L
O_h	A_{1g} R	E_g R	F_{1u} IR	F_{1u} IR	F_{2g} R	F_{2u}	F_{1u}	F_{1u} IR	F_{1g}
D_{3d}	A_{1g} R	E_g R	A_{2u} IR, E_u IR	A_{2u} IR, E_u IR	A_{1g} R, E_g R	A_{1u}, E_u IR	A_{2u}, E_u	A_{2u} IR, E_u IR	A_{2g}, E_g R
S_6	A_g R	E_{2g} R	B_u IR, E_{1u} IR	B_u IR, E_{1u} IR	A_g R, E_{2g} R	B_u IR, E_{1u} IR	B_u, E_{1u}	B_u IR, E_{1u} IR	A_g R, E_{2g} R

ν_0, mode acoustique; ν_T, vibration anion-cation; ν_L, libration de l'anion; R : actif en diffusion Raman; IR : actif en absorption infrarouge.

Le tableau IV donne l'interprétation des spectres observés pour l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.

TABLEAU IV.

Interprétation du spectre vibrationnel.

	Absorption infrarouge (**).				Diffusion Raman (**).		
	ν_T.	ν'_6.	ν'_4.		ν'_1.	ν'_2.	ν'_5.
Symétrie D_{3d}.	$A_{2u} + E_u$.	$A_{1u} + E_u$.	$A_{2u} + E_u$.		A_{1g}.	E_g.	$A_{1g} + E_g$.
Cation.							
K^+	80 (*)	138	204	184	568	454	250
	(84) (*)	(140)	(212)	(184)	(F)	(t. F)	(f)
Rb^+	78 (*)	144	203	182	568	456	250
	(80) (*)	(142)	(206)	(180)	(F)	(t. F)	(f)
Cs^+	64 (*)	156	193	176	562	451	243
	(72) (*)	(164)	(194)	(182)	(F)	(t. F)	(f)

(*) Épaulement vers les hautes fréquences.
Les valeurs entre parenthèses sont obtenues à — 150°C, les autres à 25°C.
Spectre Raman : intensité des raies : t. F, très forte; F, forte; f faible.
(**) Les vibrations notées ν'_1 à ν'_6 sont celles de l'ion BrF_6^- en symétrie D_{3d}, leurs valeurs étant données en cm^{-1}.

c. Remarques concernant le spectre vibrationnal et conclusions. — 1° ν'_3 et ν'_4 qui devaient apparaître dans le spectre d'absorption infrarouge, n'ont pas été localisées à cause d'une forte absorption vers 400 cm^{-1}.

2° Le dédoublement de ν'_5 s'il existe est difficile à observer étant donné la faible intensité de la raie Raman.

3° Le spectre Raman obtenu, de qualité moindre aux très basses fréquences n'a pas permis d'obtenir la valeur de ν_L. Le spectre vibrationnel n'est pas tout compte fait en désaccord avec une symétrie D_{3d} de l'ion BrF_6^-, mais ne comporte pas assez d'éléments pour préciser si le groupe de site de l'atome de brome et de l'ion alcalin est D_{3d} ou S_6. Seule l'absence de dédoublement de ν'_6 est en faveur de la symétrie D_{3d}. En outre, la structure trouvée pour l'ion BrF_6^- semble indiquer l'absence de localisation de la paire d'électrons libres.

(*) Séance du 21 décembre 1970.

(1) S. P. Beaton, D. W. A. Sharp, A. J. Perkins, I. Sheft, H. H. Hyman et C. Christie, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 2174.

(2) J. Shamir et I. Yaroslavsky, *Isr. J. of. Chem.*, 7, 1969, p. 495.

(3) E. D. Whitney, R. O. Mac Laren, C. E. Fogle et T. J. Hurley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2583.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service Documentation,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne*
et
Centre de Recherches nucléaires S.O.R.E.Q.,
Yavne, Israël.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dispersion optique de la biréfringence électrique de quelques colloïdes.* Note (*) de Mme **Margareta Ţibu**, présentée par M. Jean Lecomte.

R. Servant [(1), (2), (3)] montre que la dispersion optique de l'effet Kerr chez les liquides purs peut être exprimée par une relation de la forme

$$K = b\frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_r^2} \quad \text{ou} \quad \Delta n = \Delta n_0 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2},$$

où b représente un coefficient calculable et λ_r, la longueur d'onde réduite de la biréfringence.

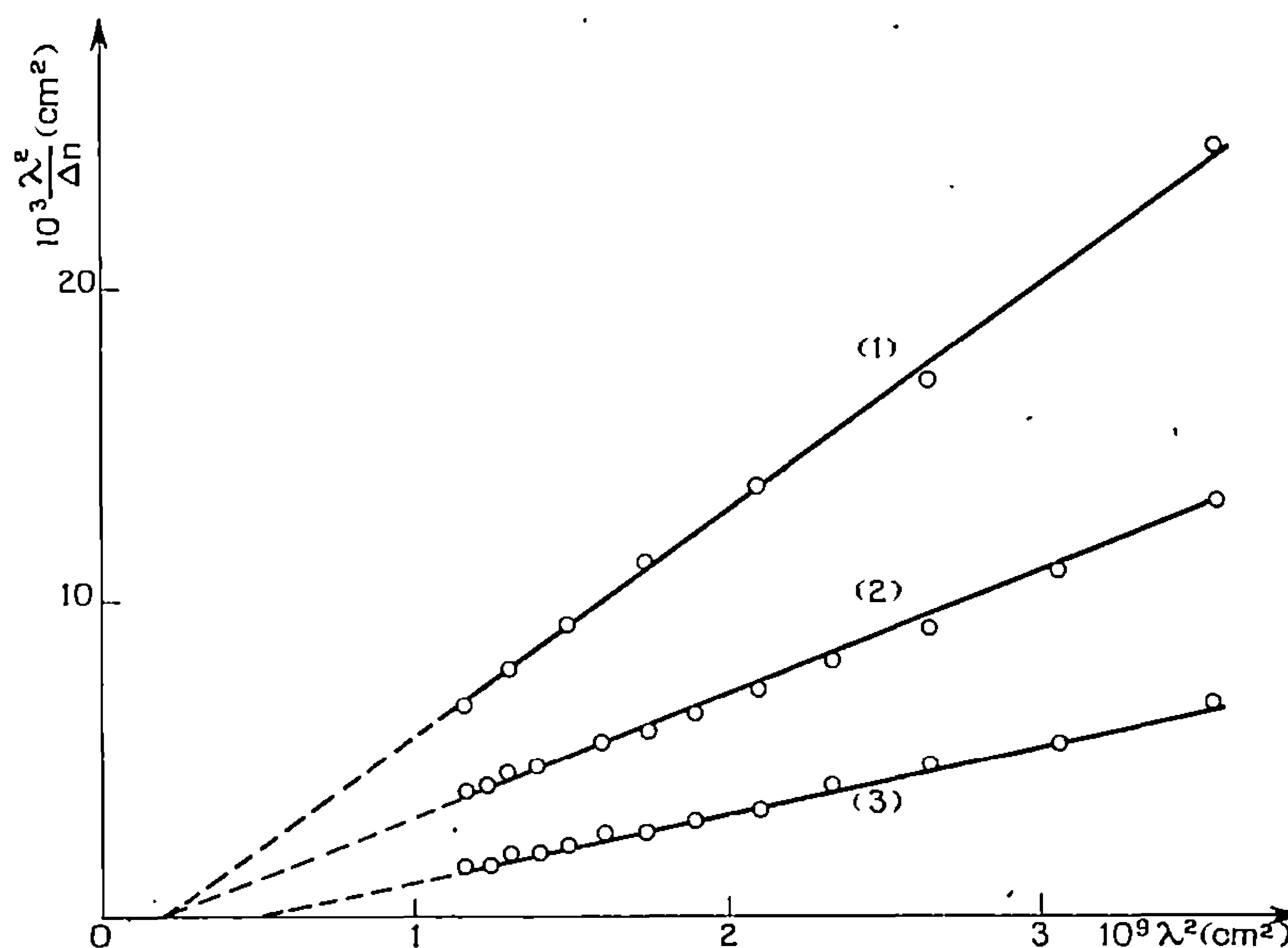


Fig. 1. — VMT.

(1) $c = 2.10^{-4}$ g/cm³; E = 100 V/cm
(2) $c = 2.10^{-4}$ » ; E = 150 »
(3) $c = 10^{-2}$ » ; E = 150 »

En étudiant la dispersion optique de la biréfringence acoustique d'une solution de polystyrène en benzène, J. Badoz (4) montre que la théorie élaborée par R. Servant pour les liquides purs n'est pas valable pour les solutions des polymères.

M. R. Sardos [(5), (6)] constate que, dans le cas de la cellophane, la dispersion optique de la biréfringence électrique peut être exprimée par des droites. La recherche de la dispersion optique de la biréfringence magnétique de l'hydroxyde ferrique colloïdal conduit M. T. Respaut (7) à une conclusion similaire.

Nous avons étudié la dispersion optique de la biréfringence électrique avec des suspensions du virus de la mosaïque du tabac, de bentonite et de pentoxyde de vanadium [(8), (9)], pour vérifier la possibilité de l'emploi des graphiques rectilignes dans le cas de celles-ci. Sur la figure 1 nous présentons les résultats obtenus avec les suspensions de VMT. On peut observer que les valeurs expérimentales se disposent sur des droites, dont les pentes sont fonction de champ et de concentration.

Les droites obtenues pour une concentration donnée, mais pour des champs électriques différents, déterminent une valeur unique de la longueur

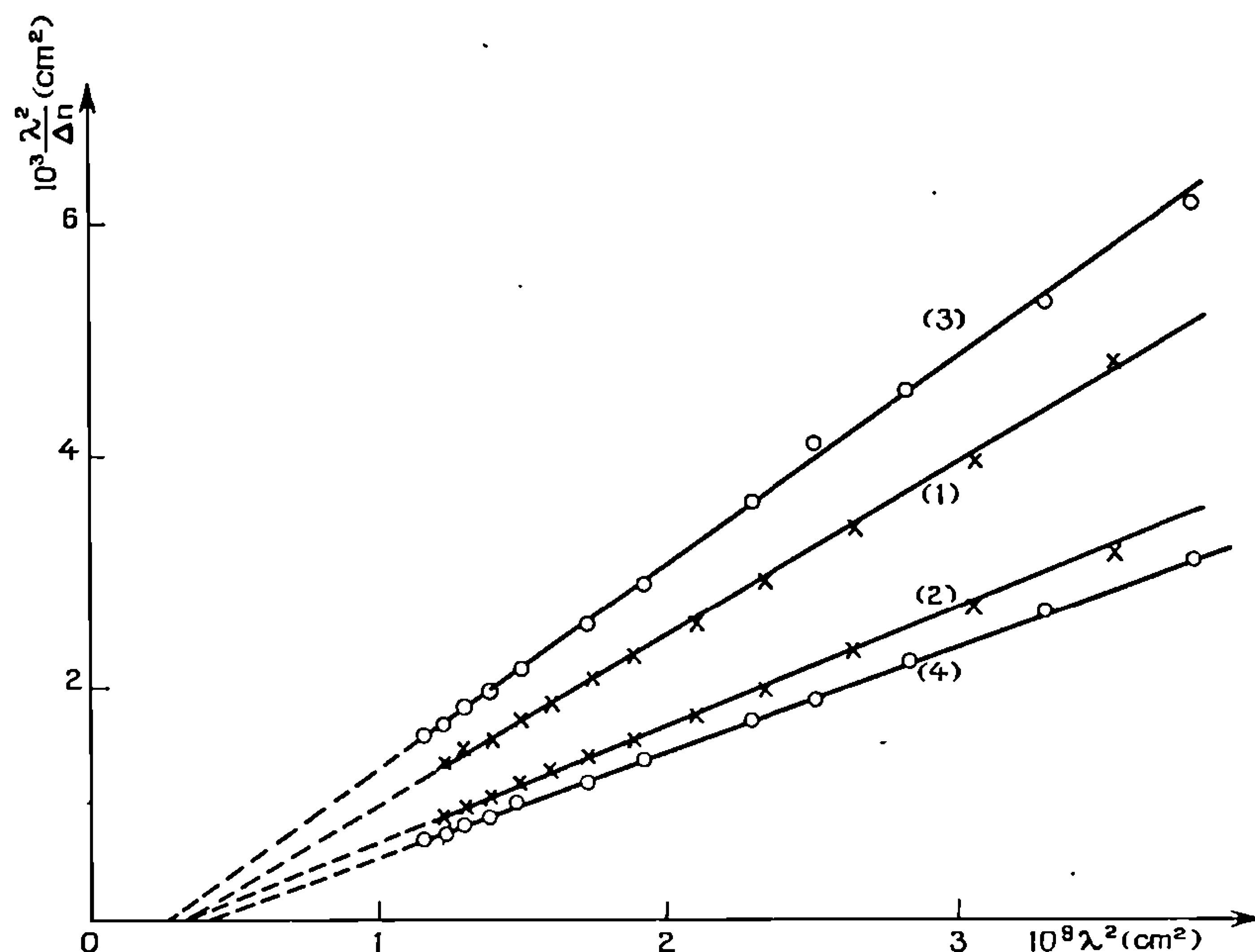


Fig. 2. — Bentonite.

(1) E = 100 V/cm; (2) E = 200 V/cm; $c = 2.10^{-4}$ g/cm³

(3) $c = 1,4.10^{-4}$ g/cm³; (4) $c = 2,8.10^{-4}$ g/cm³; E = 160 V/cm

d'onde réduite, λ_r. Par contre, pour des concentrations différentes, on obtient des valeurs différentes de λ_r.

L'étude de la dispersion optique de la biréfringence électrique avec les suspensions de bentonite, nous a conduite, comme on voit sur la figure 2, à des résultats semblables, mais à des valeurs différentes pour la longueur d'onde caractéristique.

Les suspensions colloïdales de V_2O_5 se comportent d'une autre manière. On observe, sur la figure 3, que dans le domaine des grandes longueurs d'onde du spectre visible, les valeurs expérimentales déterminent une droite. Dans cette région le dichroïsme est pratiquement nul. Dans le domaine spectral de $\lambda < 5\,000$ Å où le dichroïsme est déjà considérable, les valeurs expérimentales s'éloignent fortement de la linéarité.

Ainsi comme il résulte des figures présentées, la théorie proposée par R. Servant pour les liquides purs, peut être élargie relativement aux suspensions colloïdales étudiées par nous, pour les domaines spectraux où ces suspensions ne présentent pas d'absorption. A la différence du cas des liquides purs, lorsqu'on obtient une seule valeur pour la longueur d'onde caractéristique λ_r, chez les suspensions colloïdales, celle-ci dépend de la concentration des suspensions. Il en résulte que la formule exprimant les graphiques rectilignes doit contenir, dans le cas des suspensions colloïdales, un terme correspondant à la concentration. Si celle-ci aussi

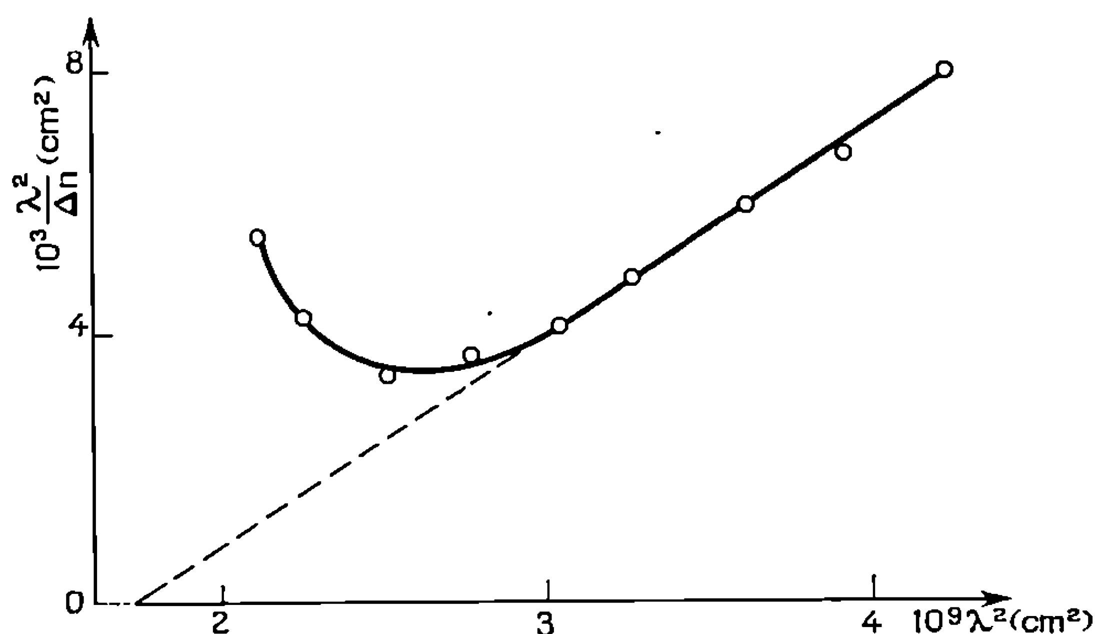


Fig. 3.

bien que le champ électrique ont de petites valeurs, on pourrait écrire cette formule sous la forme

$$\frac{\lambda^2}{\Delta n} = \frac{1}{c b_1 E^2}(\lambda^2 - \lambda_r^2(c)) \quad \text{ou} \quad K_{sp} = \frac{K}{c} = b_1 \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_r^2(c)},$$

où $\lambda_r(c)$, la longueur d'onde caractéristique de la biréfringence, est une fonction de concentration. Cette fonction possède la même signification que celle de la longueur d'onde réduite définie pour les liquides purs, si la concentration de la suspension reste assez faible pour que l'interaction des particules soit négligeable.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) R. Servant, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1797.
(2) R. Servant, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 153 et 81 S.
(3) R. Servant, *Rev. d'Optique*, 30, n° 11, 1951, p. 453.
(4) J. Badoz, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 33.
(5) M. R. Sardos, *J. Phys. Rad.*, 14, n° 5, 1953, p. 21 S.
(6) M. R. Sardos, *J. Phys. Rad.*, 22, n° 11, 1961, p. 52 S.
(7) M. R. Respaut, *J. Phys. Rad.*, 19, n°s 8-9, 1958, p. 37 S.
(8) St. Procopiu et M. Tibu, *An. St. Univ. Iassy*, 13, 1967, p. 29.
(9) St. Procopiu, M. Tibu et D. Prodan, *An. St. Univ. Iassy*, 14, 1968, p. 61.

(Faculté de Physique,
Université de Jassy,
République Socialiste de Roumanie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformation de phase sous pression du composé pyrochlore* $Sm_2Ti_2O_7$. Note (*) de Mme GENEVIÈVE BOCQUILLON, Mlles FRANCINE QUEYROUX, CHRISTIANE SUSSE et M. ROBERT COLLONGUES, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans tous les systèmes Ln_2O_3-TiO_2 (Ln = élément des lanthanides) existe un composé de formule $Ln_2Ti_2O_7$. Pour les premiers termes de la série lanthanidique (Ln = La jusqu'à Nd compris), ces composés sont monocliniques. De Ln = Sm jusqu'à Lu, ils sont cubiques de type pyrochlore. Un traitement thermique effectué sous pression (1390°C, 54 kbar) permet d'obtenir le composé $Sm_2Ti_2O_7$ sous la forme monoclinique.

Dans tous les systèmes formés par l'oxyde de titane TiO_2 avec les oxydes des éléments des lanthanides, existe un composé de formule $Ln_2Ti_2O_7$, stable à toute température. De Ln = Sm jusqu'à Lu compris, les composés $Ln_2Ti_2O_7$ sont cubiques de type pyrochlore [(1), (2)].

Lorsque le rayon ionique de l'élément lanthanide devient supérieur à celui du samarium, la symétrie de ces composés est monoclinique (3). Leur structure est isomorphe de celle de l'oxyde mixte $Ca_2Nb_2O_7$ (4). Elle est constituée de blocs pérovskite légèrement déformés.

Les paramètres cristallins des composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ sont les suivants :

$La_2Ti_2O_7$:

$$a = 7{,}80 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 5{,}54 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 13{,}01 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$\beta = 98°37' \pm 10', \quad V = 556 \text{ Å}^3;$$

$Nd_2Ti_2O_7$:

$$a = 7{,}68 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 5{,}46 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 12{,}99 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$\beta = 98°30' \pm 10', \quad V = 539 \text{ Å}^3.$$

La maille élémentaire contient quatre groupements $Ln_2Ti_2O_7$.

Nous avons constaté que les paramètres cristallins des composés $Ln_2Ti_2O_7$ cubiques varient linéairement en fonction du rayon ionique de l'élément lanthanide (*fig.* 1). Par extrapolation, nous pouvons déterminer quels seraient les paramètres respectifs a_1 et a_2 des composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ si ceux-ci étaient de type pyrochlore,

$$a_1 = 10{,}41_8 \text{ Å} \quad \text{et} \quad a_2 = 10{,}28_6 \text{ Å}.$$

Dans ces conditions, les volumes V_1 et V_2 rapportés à quatre groupements $Ln_2Ti_2O_7$ sont tels que

$$V_1 = 565{,}4 \text{ Å}^3 \quad \text{et} \quad V_2 = 544 \text{ Å}^3.$$

Nous remarquons que $V_{La_2Ti_2O_7\,monocl} < V_1$ et $V_{Nd_2Ti_2O_7\,monocl} < V_2$.

Nous avons donc pensé qu'un traitement thermique effectué sous pression favoriserait, peut-être, l'apparition de la forme monoclinique pour les composés $Ln_2Ti_2O_7$, cubiques à la pression ordinaire.

Nos premiers essais ont été réalisés sur le composé $Sm_2Ti_2O_7$ préparé par coprécipitation et chauffé à 1300°C ($a = 10,227$ Å).

Ces essais ont été faits dans un appareil haute pression du type belt décrit précédemment ([5]). La pression est déterminée à partir d'un étalonnage préalable de l'enceinte effectué à 20°C à l'aide des transformations de phase Bi I-II (25,4 kbar) et Ba I-II (55 kbar) repérées électriquement.

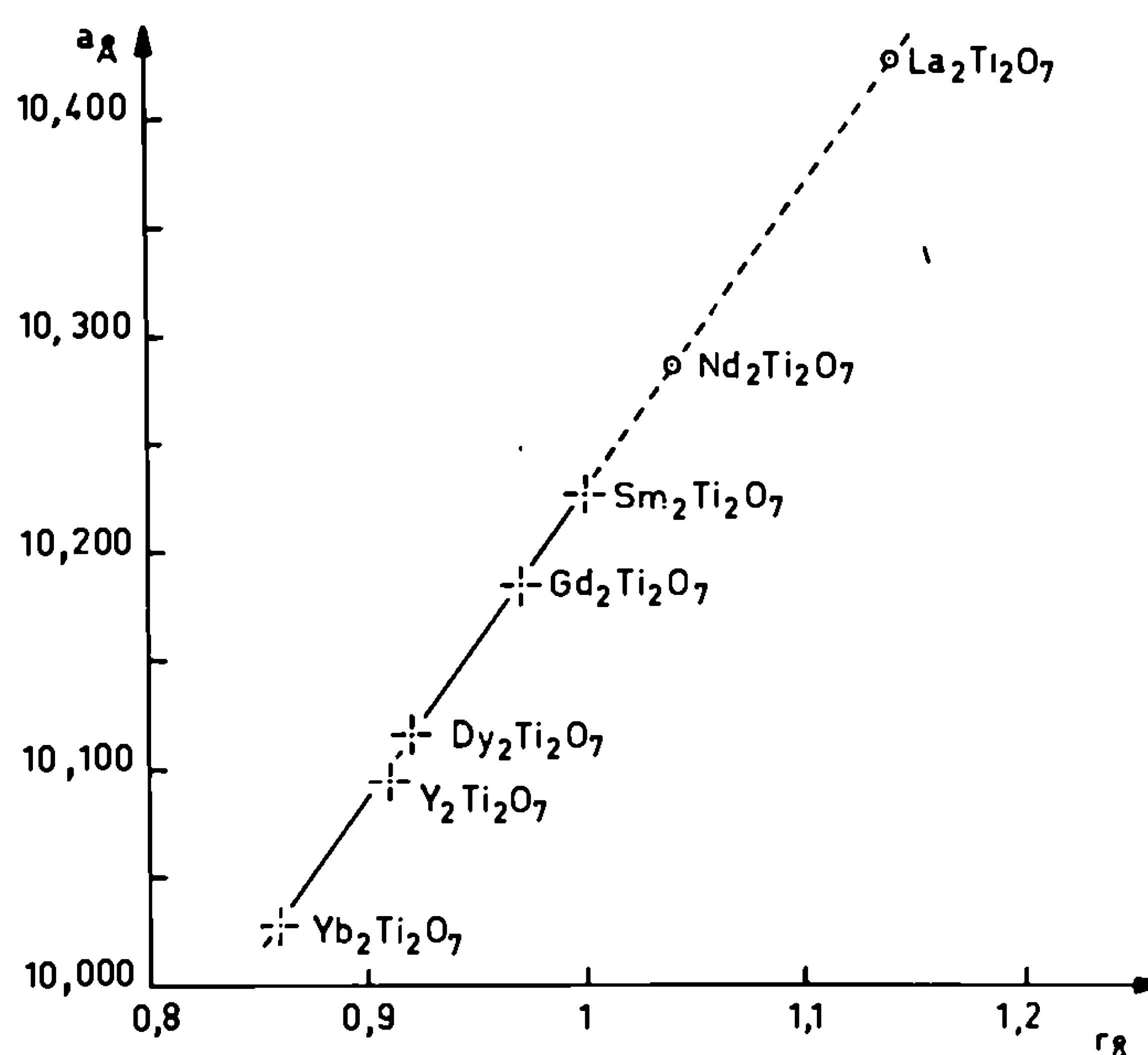


Fig. 1. — Variation linéaire du paramètre cristallin des composés $Ln_2Ti_2O_7$ cubiques en fonction du rayon ionique de l'élément Ln. Extrapolation à $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$.

L'échantillon est placé dans une capsule de platine (*fig.* 2) afin d'éviter les contaminations par le milieu environnant. La température est mesurée par un thermocouple de Pt/Pt 10 % Rh placé au contact de la capsule; on tient compte de l'effet de la pression sur la f. é. m du thermocouple ([6]).

Nous avons utilisé la méthode de trempe sous pression ([7]) avec les conditions suivantes : vitesse de chauffe, 0,5°C/s; palier à la température maximale, 20 mn; vitesse de trempe de l'ordre de 100°C/s. Après chaque opération, nous avons fait l'analyse radiocristallographique de l'échantillon. Nos résultats sont les suivants :

Premier essai (700°C, 53 kbar) : Le composé $Sm_2Ti_2O_7$ conserve une structure cubique de type pyrochlore.

Deuxième essai (1390°C, 54 kbar) : Le diagramme de rayons X du composé $Sm_2Ti_2O_7$ est très voisin de celui des composés $La_2Ti_2O_7$ et

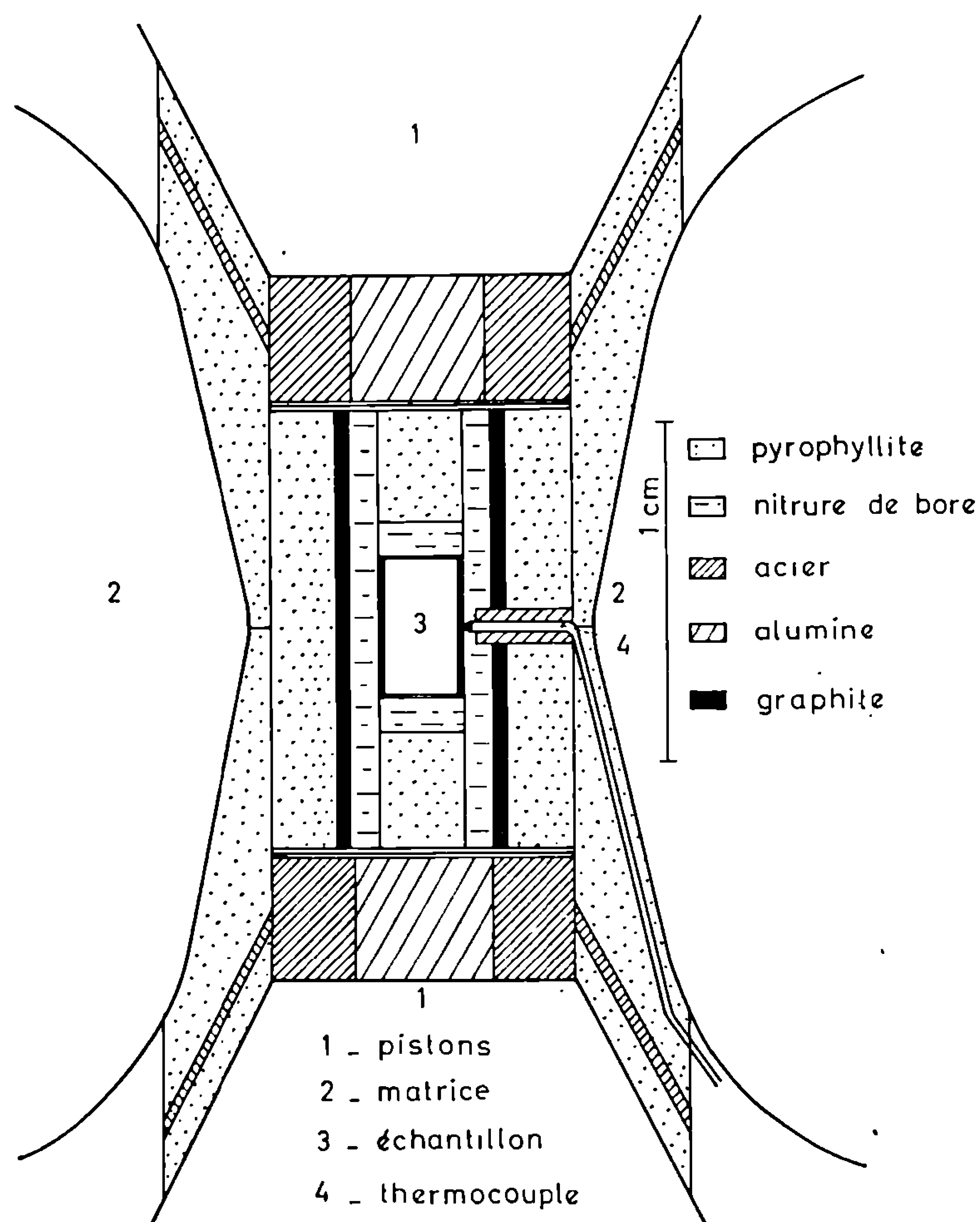


Fig. 2. — Cellule haute pression.

$Nd_2Ti_2O_7$. Il ne présente aucune des raies caractéristiques de la forme pyrochlore de départ. Il s'interprète en admettant une maille monoclinique dont les paramètres sont tels que

$$a = 7{,}61 \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad b = 5{,}42 \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad c = 12{,}98 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta = 98^\circ 25' \pm 10',\quad V = 530\ \text{Å}^3.$$

Cette interprétation suppose que les blocs pérovskite constituant la structure de $Sm_2Ti_2O_7$ sont déformés comme dans le cas de $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$. L'examen du diagramme de poudre ne nous permet pas d'affirmer ou d'infirmer l'existence des interférences hkl ($h = 2n + l$) qui traduisent la déformation de ces blocs.

Si ces interférences n'existent pas, la symétrie vraie du composé $Sm_2Ti_2O_7$, obtenu sous pression, est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire sont tels que $a_0 = a/2$, $b_0 = b$, $c_0 = 2c \sin\beta$, a, b, c, β conservant la même signification que précédemment.

Nous nous proposons d'étendre ce travail aux autres composés $Ln_2Ti_2O_7$ et aux composés $Ln_2Zr_2O_7$ de type pyrochlore.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) R. COLLONGUES, F. QUEYROUX, M. PEREZ Y JORBA et J. C. GILLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1141.
(2) F. QUEYROUX, A. HARARI et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 72, 1966, p. 37.
(3) F. QUEYROUX, M. HUBER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.
(4) J. K. BRANDON et H. D. MEGAW, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 189.
(5) C. SUSSE, R. EPAIN et B. VODAR, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 86, 1963, p. 437.
(6) R. E. HANNEMAN, H. M. STRONG et F. P. BUNDY, *Symposium of the accurate characterization of high pressure environment*, Gaithersburg, Maryland, octobre 1968.
(7) G. BOCQUILLON, C. SUSSE et B. VODAR, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 5, 1968, p. 247.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Laboratoire de Chimie appliquée de l'État Solide, C. E. C. M., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de gaz sur les fibres de carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Helmuth Dauksch** et **Raymond Battistella**, présentée par M. Maurice Letort.

Une étude de l'adsorption d'azote et de krypton sur des fibres de carbone a été entreprise à l'aide d'une microbalance électromagnétique à la température de l'azote liquide.

L'adsorption d'azote présente une cinétique particulière; car, la quantité de gaz adsorbé par des fibres dégazées atteint un maximum avant de tendre à l'équilibre vers une valeur nettement plus faible.

D'autre part, l'éclairement influe de façon notable sur les quantités de gaz adsorbé.

Introduction. — L'adsorption gazeuse est une méthode classique pour la détermination de la surface spécifique des solides; les méthodes volumétriques utilisant l'azote (appareillage BET, etc.) ont une sensibilité qui n'autorise pas la détermination de surfaces aussi faibles que celles des fibres de carbone ou de verre (inférieures à 1 m^2/g). Cependant les méthodes gravimétriques permettent d'obtenir ces renseignements et facilitent de plus l'étude cinétique de l'adsorption. C'est l'une de ces méthodes qui a été mise en œuvre dans ce travail.

Préparation des échantillons. — Les deux types de fibres utilisées dans cette étude proviennent de la Société « Carbone-Lorraine ».

a. Fibres de carbone : Elles sont obtenues par pyrolyse de fibres acryliques à une température de l'ordre de 1100°C.

b. Fibres de « graphite » : Ce sont des fibres de carbone ayant subi de plus un traitement thermique à 2 500°C.

Résultats expérimentaux. — Les quantités de gaz adsorbé à — 196°C ont été mesurées à l'aide d'une microbalance électromagnétique (« Sétaram » MTB 10-8) dont la sensibilité absolue est de 0,2 μg (2.10^{-7} g), selon un mode opératoire mis au point sur des fibres de verre. Les pressions d'azote et de krypton sont lues à l'aide de manomètres respectivement à mercure et à huile de silicone. La détermination de la surface spécifique se fait par la méthode BET.

Les adsorptions d'azote observées sur les fibres de carbone appellent les remarques suivantes, et sont tout à fait différentes de celles que l'on observe dans les mêmes conditions pour les fibres de verre.

1° Les mesures de surface à partir de la loi BET ne sont qu'imparfaitement reproductibles et les valeurs trouvées sont assez voisines de l'aire calculée à partir du rayon de la fibre (*fig.* 1 et 4). Or l'examen en micros-

copie électronique des fibres de carbone montre la présence de nombreuses stries superficielles ([1]), et l'on pourrait s'attendre à une surface spécifique supérieure.

2° La quantité d'azote adsorbée par des fibres fraîchement dégazées, pour une pression relative voisine de 0,05, passe par un maximum avant d'atteindre sa valeur d'équilibre (*fig.* 2 et 3).

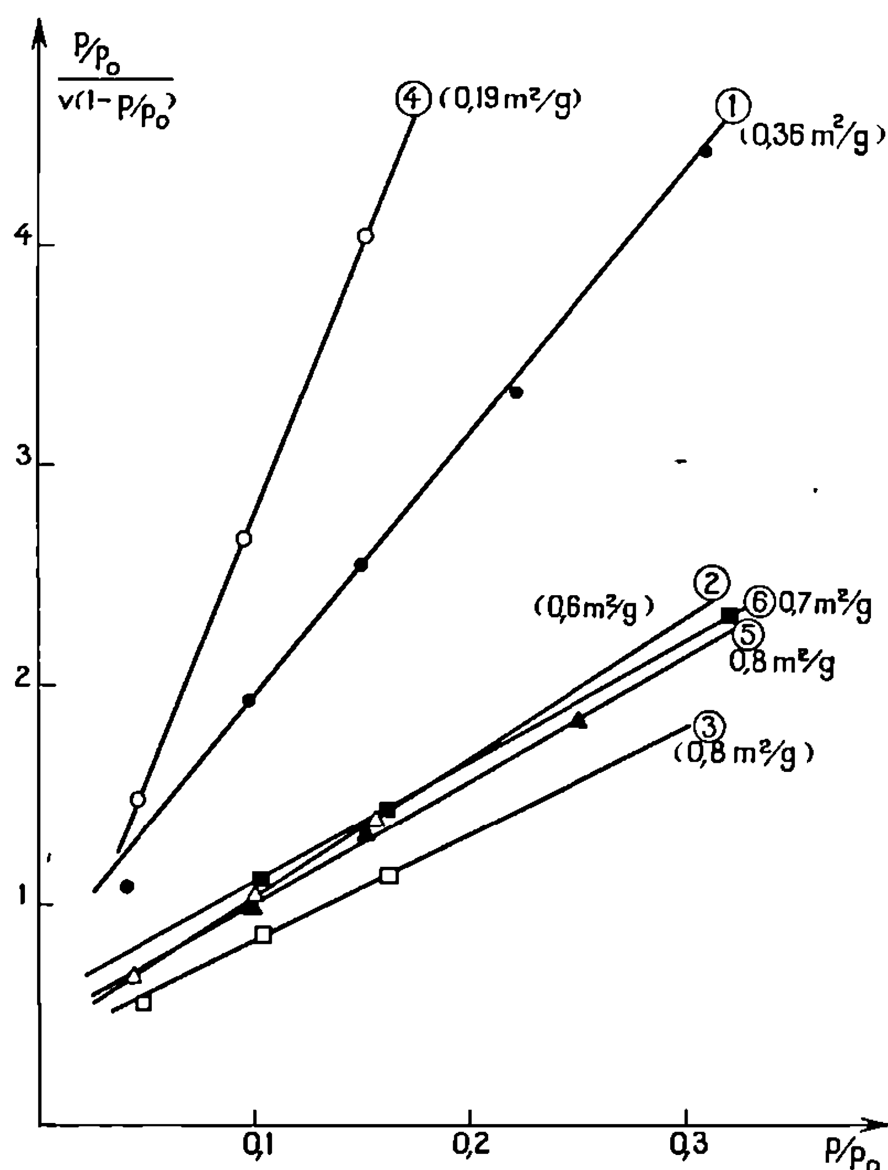


Fig. 1.

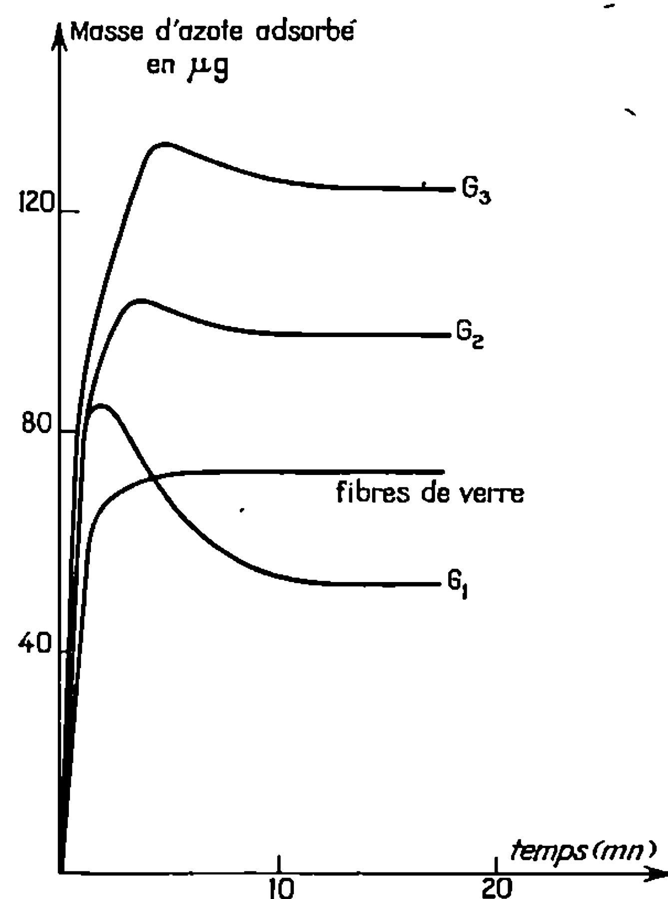


Fig. 2.

Fig. 1. — Droites BET obtenues à partir des isothermes de la figure 4.

(1)	sur fibres de graphite,	de jour,	après un dégazage	à	20°C;
(2)	» »	de nuit,	»	»	20°C;
(3)	» »	»	»	»	130°C;
(4)	» carbone,	de jour,	»	»	20°C;
(5)	» »	de nuit,	»	»	20°C;
(6)	» »	»	»	»	130°C.

Fig. 2. — Cinétique d'adsorption sur fibres de graphite.

G_1 : de jour après un dégazage à froid ($P/P_0 = 0{,}044$);
G_2 : de nuit » » à chaud ($P/P_0 = 0{,}046$);
G_3 : » » » » ($P/P_0 = 0{,}049$).

3° Enfin, l'éclairement de l'échantillon a une influence directe et importante sur la quantité de gaz adsorbé (*fig.* 4), la cinétique d'adsorption se trouve alors modifiée, surtout dans le cas des fibres de graphite (*fig.* 2).

Signalons encore d'un dégazage à chaud augmente l'importance du maximum d'adsorption.

Des essais ont été réalisés sur des échantillons de poudre de graphite et de coke de faible surface : aucun maximum n'est jamais apparu, ce qui tend à démontrer que la cinétique mise en évidence pour l'azote est spécifique des fibres de carbone. D'autre part, le maximum d'adsorption disparaît si l'on utilise le krypton comme adsorbat. Dans ce cas, les quantités adsorbées sont moins sensibles à l'éclairement, mais la loi BET n'est plus vérifiée ([2]).

Discussion. — L'adsorption d'azote sur les fibres de graphite semble montrer une cinétique assez simple : une adsorption rapide a lieu sur des

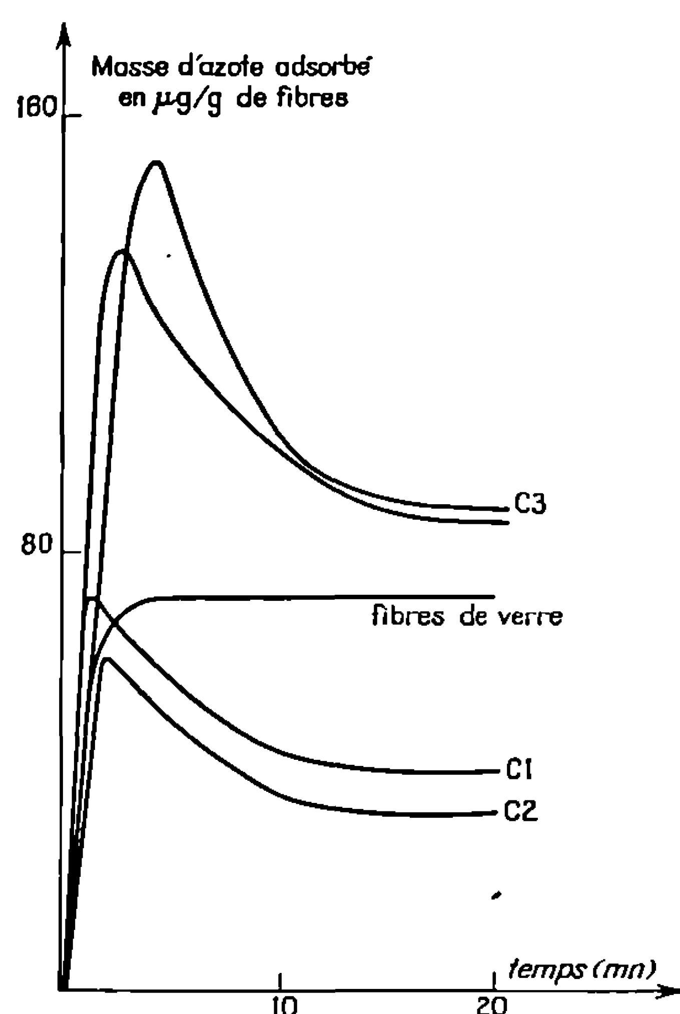


Fig. 3. — Cinétique d'adsorption sur fibres de carbone.
C_1 et C_2 : de jour, après dégazage à froid ($P/P_0 = 0{,}043$ et $0{,}046$);
C_3 : de nuit, » » » ($P/P_0 = 0{,}048$);
C_4 : » » » à chaud ($P/P_0 = 0{,}048$).

sites d'énergies diverses, puis apparaît une désorption accélérée par la lumière. Les courbes de la figure 2 rendent compte de vitesses d'adsorption et de désorption comparables. Si l'on admet une plus grande sensibilité des fibres de carbone au phénomène de désorption par la lumière (fait illustré par les isothermes de la figure 4), la même cinétique peut être envisagée.

Il est certain que l'équilibre thermique est bien atteint, car même après des durées assez longues (quelques heures), les quantités adsorbées ne varient pas. Toutefois, la température de l'échantillon peut être légèrement supérieure à la température d'ébullition de l'azote, d'où une faible diminution des quantités adsorbées.

Les phénomènes observés ne sauraient être attribués à l'appareillage, car ils diffèrent totalement de ceux obtenus pour les fibres de verre dans les mêmes conditions. De plus, la symétrie de la balance élimine certaines causes d'erreur.

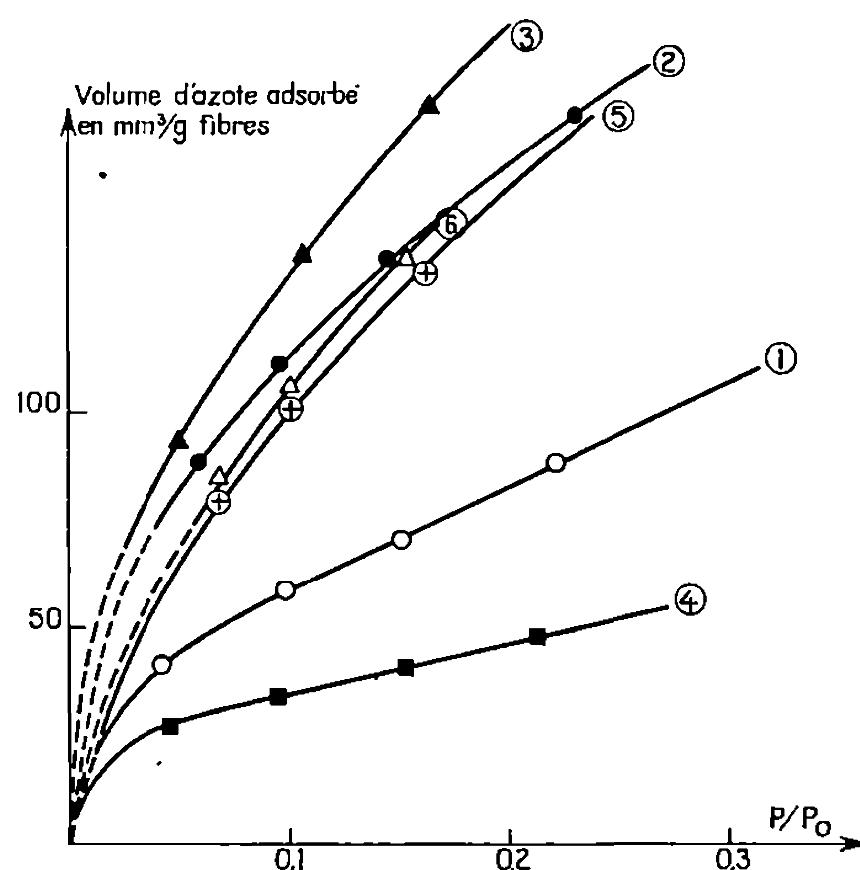


Fig. 4. — Isothermes d'adsorption dans les conditions définies dans la figure 1.

Toutefois, l'origine du phénomène de désorption ne peut être précisée par cette seule étude.

Conclusion. — Il a été établi que la lumière produit une désorption notable de l'azote adsorbé sur les fibres de carbone et fausse par conséquent les déterminations de la surface spécifique, celles-ci variant avec l'éclairement. De plus, la cinétique d'adsorption d'azote par les fibres dégazées est caractérisée par la présence d'un maximum, celui-ci pouvant être interprété par l'existence d'un phénomène de désorption concurrent dont la vitesse est du même ordre de grandeur que la vitesse d'adsorption.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J. B. Donnet et H. Dauksch, *Modifications de la surface des fibres de carbone au cours de la graphitation* [*J. de Microscopie* (sous presse)].

(2) G. A. Nicolaon et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 1, 1969, p. 127-133.

(J.-B. D. : *Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces Solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin;*

H. D. et R. B. : *École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge d'un hydroxyde de nickel turbostratique et de sa cristallisation.* Note (*) de MM. Michel Figlarz et Sylvain Le Bihan, transmise par M. Louis Néel.

La spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de préciser la structure déjà proposée pour l'hydroxyde de nickel turbostratique : empilement de feuillets bidimensionnels $Ni(OH)_2$ séparés par des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène aux hydroxyles des feuillets. Le caractère biphasique de la réaction de cristallisation de cet hydroxyde a également été retrouvé. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence deux types d'ions NO_3^- adsorbés sur les échantillons : des ions NO_3^- faiblement liés et des groupements ONO_2^- engagés dans des liaisons covalentes.

Nous avons montré récemment par une étude radiocristallographique ([1]) qu'en précipitant l'hydroxyde de nickel par action de l'ammoniaque sur le nitrate de nickel on obtient dans certaines conditions, un hydroxyde à structure turbostratique, c'est-à-dire formé de feuillets désorientés les uns par rapport aux autres. Ces feuillets sont séparés par des molécules d'eau.

Lorsque l'hydroxyde turbostratique est mis en suspension dans l'eau pure, le passage au composé cristallisé $Ni(OH)_2$ (feuillets orientés, absence d'eau intercalaire) s'effectue par une réaction biphasique.

Nous avons repris l'étude de ces différents composés par spectroscopie infrarouge et nous exposons dans la présente Note les résultats que nous avons obtenus.

L'absorption infrarouge des hydroxydes cristallisés de métaux bivalents à structure de type CdI_2 est bien connue [([2]), ([3])]. Dans le cas de $Ni(OH)_2$ le spectre d'absorption présente les bandes suivantes : une bande étroite à 3 650 cm^{-1}, caractéristique de la vibration de valence $\nu(OH)$, une bande à 520 cm^{-1} due à la vibration de déformation plane $\delta(OH)$ et une bande à 345 cm^{-1} relative à la vibration de déformation gauche $\gamma(OH)$, enfin à 460 cm^{-1} une bande résultant de la vibration d'ensemble du réseau cristallin $\nu(NiO)$. Lorsque leur état de division est suffisant ces hydroxydes adsorbent de l'eau et la présence d'eau à la surface de l'hydroxyde se traduit par l'apparition d'une bande très large centrée vers 3 500 cm^{-1} due aux vibrations de valence des molécules d'eau et d'une seconde bande à 1 630 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation angulaire de l'eau. Enfin la présence d'hydroxyles liés se manifeste par un déplacement vers les basses fréquences et un élargissement de la bande d'absorption $\nu(OH)$.

Nous avons étudié l'hydroxyde turbostratique et les différents échantillons prélevés au cours de la cristallisation, ainsi que l'hydroxyde cristallisé final. Les spectres ont tous été obtenus après dispersion et pastillage des produits dans KBr; nous avons préalablement vérifié que ce procédé

n'altérait pas nos échantillons : on observe en effet les mêmes bandes caractéristiques après dispersion dans le nujol ou le fluorolube. Ce procédé permet d'étudier en une seule fois toute la région comprise entre 4 000 et 300 cm^{-1}. Les spectres obtenus sont reproduits sur la figure 1.

Nous discuterons en premier les vibrations fondamentales caractéristiques de l'hydroxyde de nickel en laissant de côté la partie centrale du spectre comprise entre 1 600 et 700 cm^{-1} sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

On peut observer sur le spectre 5 relatif à l'hydroxyde cristallisé $Ni(OH)_2$ les absorptions normales dans les domaines de fréquence prévus. Il faut

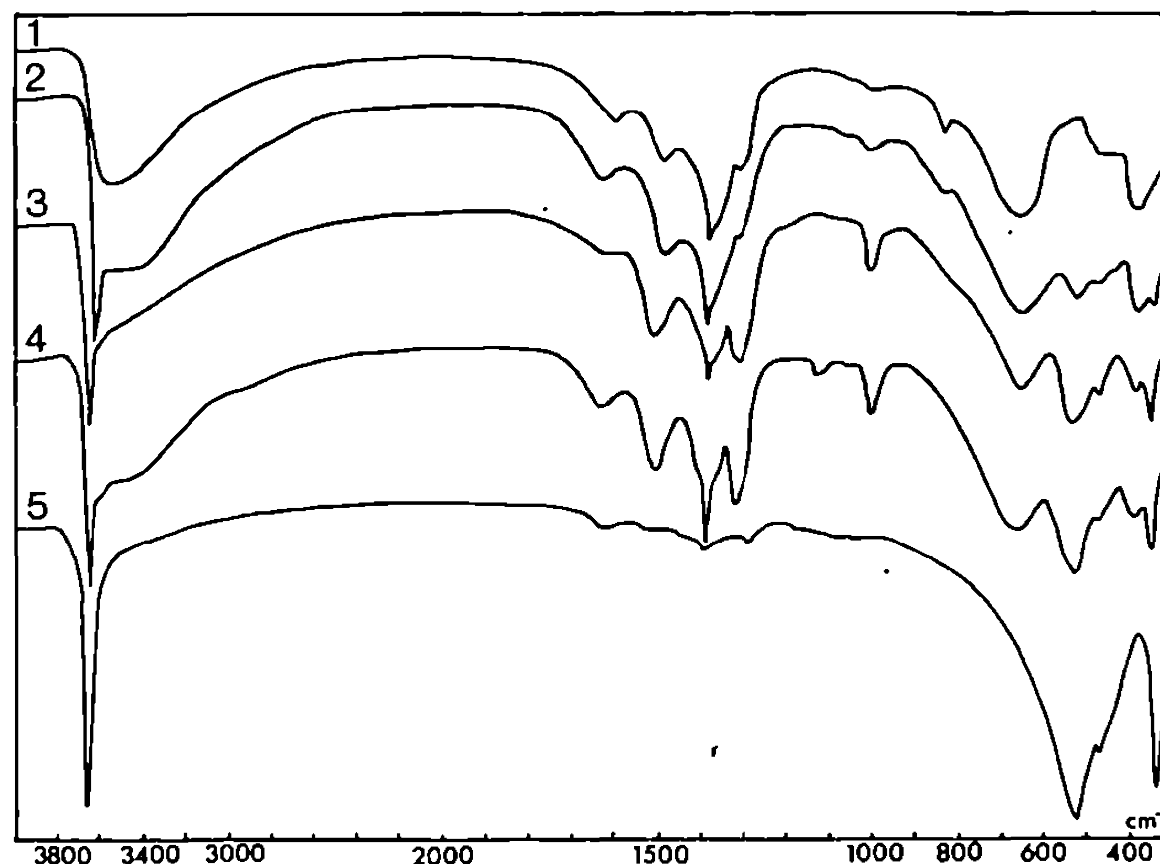


Fig. 1.

cependant noter que ce composé contient une petite quantité d'eau adsorbée qui se manifeste par un épaulement à 3 500 cm^{-1} et une bande faible à 1 630 cm^{-1} (*fig.* 1 et 2).

L'hydroxyde turbostratique par contre présente un spectre infrarouge très différent (spectre 1) : une bande large centrée vers 3 500 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de près de 450 cm^{-1} remplace la bande étroite $\nu(OH)$ à 3 650 cm^{-1} de l'hydroxyde cristallisé et les trois bandes $\delta(OH)$, $\gamma(OH)$ et $\nu(NiO)$ sont déplacées vers des longueurs d'onde plus petites (*fig.* 2). La bande de vibration de déformation de l'eau est plus importante que dans l'hydroxyde cristallisé et elle est légèrement déplacées à 1 600 cm^{-1}.

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante. L'apparition des bandes caractéristiques intenses à 3 500 et 1 600 cm^{-1} indique la présence d'eau en assez grande quantité. Cette eau peut se trouver entre les feuillets ou à l'état adsorbé en surface. Le déplacement des bandes $\delta(OH)$,

γ(OH) et ν(NiO) et la disparition de la bande étroite à 3 650 cm^{-1} montrent qu'il s'établit des liaisons hydrogène aussi bien entre les hydroxyles des feuillets des empilements et les molécules d'eau intercalaires qu'entre les molécules d'eau adsorbées et les hydroxyles de surface. En effet, si ces liaisons hydrogène s'établissaient uniquement en surface, la bande à 3 650 cm^{-1} devrait être maintenue ainsi que les bandes δ(OH), γ(OH) et ν(NiO) non déplacées. Indiquons d'autre part qu'un traitement thermique à 150°C de l'hydroxyde turbostratique a pour effet d'éliminer la plus grande partie de l'eau adsorbée ([4]) sans modifier le spectre d'absorption infrarouge, ce qui confirme notre interprétation.

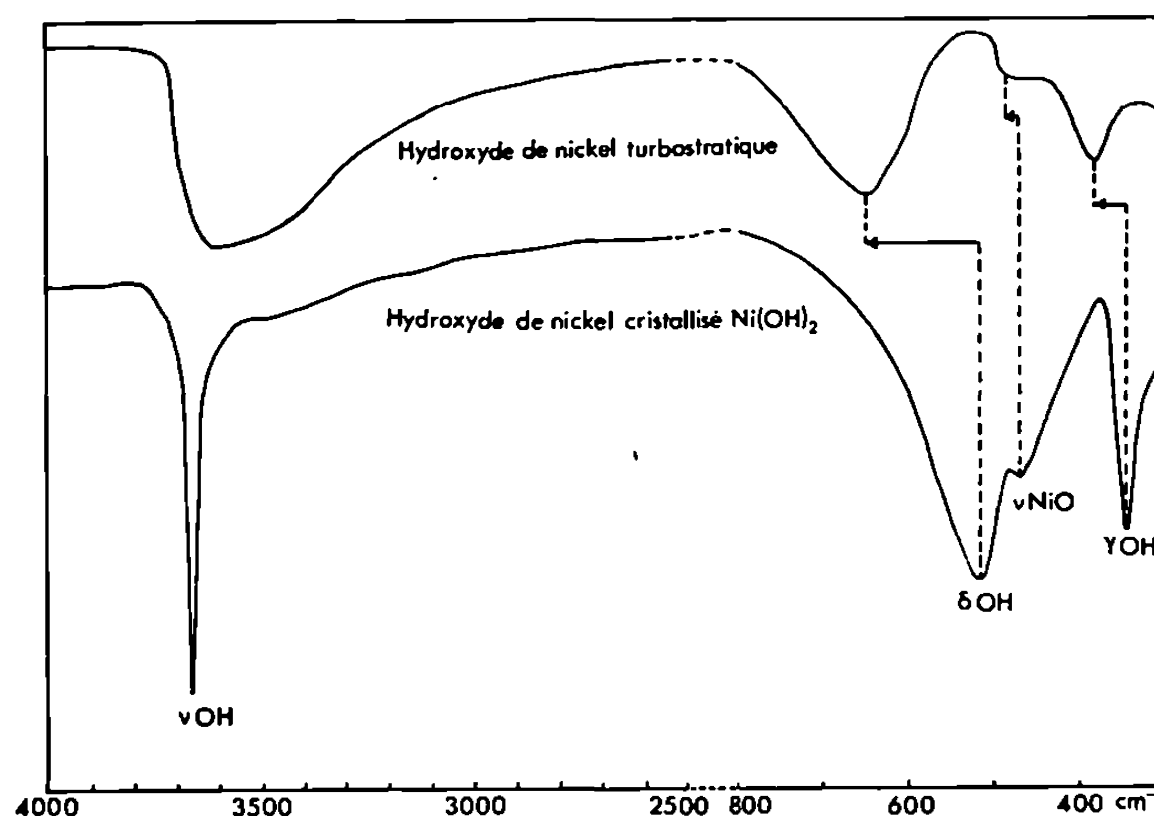


Fig. 2.

La cohésion des empilements de feuillets désorientés dans l'hydroxyde turbostratique est par conséquent assurée par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau intercalaires et les hydroxyles des feuillets.

Les spectres d'absorption infrarouge 2, 3 et 4 relatifs aux produits intermédiaires de la cristallisation (*fig.* 1) peuvent s'interpréter comme la superposition des deux spectres 1 et 5. On observe en effet une diminution d'intensité des bandes du composé turbostratique et une augmentation d'intensité des bandes de l'hydroxyde cristallisé, sans déplacement de ces bandes, sauf celle de l'eau vers 1 600 cm^{-1} qui passe alors à 1 630 cm^{-1}. Cela confirme bien la conclusion que nous avions tirée de l'analyse radiocristallographique ([1]) : le passage du composé turbostratique au composé cristallisé s'effectue par une réaction biphasique.

Nous avons décidé d'examiner à part la région du spectre comprise entre 1 600 et 700 cm^{-1} car elle comporte un certain nombre de bandes assez larges qui disparaissent presque complètement dans le spectre 5 (*fig.* 1). En nous basant sur les résultats de Blyholder et Allen ([5]) et de Williams,

Bailey et Wiberley [6] nous les attribuons à la présence de deux types d'ions nitrate adsorbés à la surface de l'hydroxyde turbostratique lors de sa précipitation à partir du nitrate de nickel.

L'ion NO_3^- libre ou engagé dans un système à liaisons ioniques est caractérisé par le groupe de symétrie D_{3h} et par les vibrations fondamentales ν_1 (1 050 cm^{-1}), ν_2 (830 cm^{-1}), ν_3 (1 360 cm^{-1}) et ν_4 (730 cm^{-1}). Lorsqu'il est engagé dans un système à liaisons covalentes son groupe de symétrie devient C_{2v} avec pour conséquence une levée de dégénérescence de certaines vibrations et en particulier de $\nu_3[NO_3^-]$ (1 360 cm^{-1}) qui est remplacée par $\nu_1[ONO_2^-]$ (1 300 cm^{-1}) et $\nu_4[ONO_2^-]$ (1 500 cm^{-1}). La présence d'ions nitrate liés plus fortement sous la forme [—O—NO_2] peut donc être détectée par la présence de bandes à 1 300 et 1 500 cm^{-1}.

Nous retrouvons toutes ces bandes sur les spectres 1 à 5 , sauf $\nu_4[NO_3^-]$ qui est trop faible pour pouvoir être décelée. Nous avons donc simultanément à la surface de nos hydroxydes des ions NO_3^- faiblement liés et des ions ONO_2^- engagés dans des liaisons covalentes —Ni—O—NO_2 (remplacement d'hydroxyles de surface par des ions ONO_2^-). Il faut souligner la persistance de ces bandes dans l'hydroxyde cristallisé (spectre 5) mais avec une intensité très faible (diminution du nombre des ions adsorbés) [7]. Nous avons d'ailleurs retrouvé de telles bandes dans la plupart des hydroxydes commerciaux que nous avons examinés, ce qui semble normal car ils sont généralement préparés à partir de nitrate de nickel.

Nous avons aussi vérifié analytiquement la présence de ces ions nitrate.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) S. Le Bihan, J. Guénot et M. Figlarz, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2131.

(2) C. Cabannes-Ott, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 905.

(3) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 82.

(4) S. Le Bihan et M. Figlarz (à paraître).

(5) G. Blyholder et M. C. Allen, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 352.

(6) E. M. Williams, R. A. Bailey et S. E. Wiberley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 2197.

(7) Sur les spectres 1 à 4 nous observons au voisinage de la bande ν_4 [NO_3^-] (1360 cm^{-1}) une bande très fine (1385 cm^{-1}) qui se détache de plus en plus; elle est due à la présence de CO_2 atmosphérique adsorbé. Les autres bandes caractéristiques d'intensité trop faible sont masquées par le reste du spectre.

(Laboratoire de Chimie des Solides Pulvérulents, 33, *rue Saint-Leu,* 80-*Amiens, Somme*

et *Laboratoire de Chimie des Solides,* 1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *La flamme protoxyde d'azote-butane. Propriétés pour la spectrophotométrie d'émission.* Note (*) de M. **Jean Claude Berthelay**, transmise par M. Marcel Roubault.

Recherche et mise au point d'une flamme à température élevée et vitesse de déflagration lente pour permettre l'analyse facile de la plupart des métaux par émission.

Les flammes froides (température de l'ordre de 2 000°C) ne sont véritablement utilisables que pour l'émission des métaux alcalins et alcalino-terreux. De plus, elles provoquent des interférences chimiques (effets de matrice) entre les éléments. Les flammes chaudes (température supérieure à 2 500°C), par exemple oxygène-acétylène, réduisent ces effets de matrice et excitent suffisamment la plupart des éléments, mais leur vitesse de déflagration élevée (plus de 500 cm/s) les rendent d'un emploi délicat et assez désagréable. Le remplacement de l'oxygène par le protoxyde d'azote pour comburer l'acétylène a fait faire des progrès très sensibles à l'analyse par émission de flamme, il y a deux raisons à cela : d'une part, la formation de radicaux réducteurs lors de la combustion, d'autre part et surtout, l'abaissement de la vitesse de déflagration par rapport au mélange oxyacétylénique.

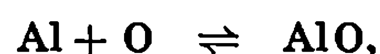
Les combustions rapides sont moins exploitables que les combustions lentes : en émission parce que le rendement de l'excitation est moins bon; en absorption atomique parce que le coefficient d'interception des photons de la lampe par les atomes fondamentaux est plus bas. De plus, elles posent des problèmes pour l'alimentation et la géométrie des brûleurs. C'est en espérant obtenir une flamme à la fois chaude et lente que la combustion du butane à la place de l'acétylène dans le protoxyde d'azote a été essayée. Le comportement de cette flamme dans la plupart des brûleurs, puis les données théoriques qu'il a été possible de se procurer ensuite ont confirmé l'hypothèse de départ.

Données théoriques. — *Température, vitesse de déflagration :*

Composition du mélange.	Température (°C).	Vitesse de déflagration (cm/s).
Air-butane	1895	83
Air-acétylène	2 050 à 2 400	160 à 270
Protoxyde d'azote-butane	2 500 à 2 750	200 à 250
Protoxyde d'azote-acétylène	2 700 à 2 955	680

La vitesse de déflagration est du même ordre que pour le mélange air-acétylène pour une température plus élevée.

Produits de combustion. — Ils semblent identiques dans les flammes protoxyde d'azote-acétylène et protoxyde d'azote-butane. Leurs spectres sont rigoureusement superposables, bien que celui de protoxyde-butane soit nettement moins intense. L. R. P. Butler et Anne Fulton [1] sont arrivés à la même constatation. Les constituants du fond de flamme sont essentiellement des groupements réducteurs. Comme ils sont en moins grande quantité dans la combustion protoxyde d'azote-butane, celle-ci sera moins réductrice et par là moins favorable à l'analyse des « réfractaires »; métaux comme Al, Si, Ti, V, W, etc. qui se combinent à l'oxygène disponible dans la flamme pour former des oxydes intermédiaires, exemple :



$$Al + O \rightleftharpoons AlO,$$

la réaction est réversible et l'équilibre se déplace vers la gauche dans les flammes énergétiques et réductrices.

Le fond de flamme est essentiellement constitué par les radicaux : CH, NH, CN, OH, NO, C_2. Comme dans les flammes air-acétylène et oxygène-acétylène; le radical OH apparaît dans toute la flamme; les autres sont surtout localisés dans la première zone de combustion.

Débit des gaz. — Suivant l'élément à analyser la flamme protoxyde d'azote-butane peut être utilisée avec une composition stœchiométrique, oxydante ou réductrice; mais pour la plupart des éléments, un changement dans la composition de la flamme ne modifie que très peu l'intensité du signal qui restera d'une très grande stabilité. La vitesse de déflagration du mélange étant assez basse, le débit des gaz pourra être maintenu assez faible. Dans les conditions d'utilisation de la flamme, la mesure faite avec une cuve à eau a donné : 60 l/h pour le butane et 480 l/h pour le protoxyde d'azote.

SES QUALITÉS POUR L'ANALYSE PHOTOMÉTRIQUE. — *Sa haute température :*

— rend possible le dosage par émission de métaux n'émettant pas assez en air-acétylène : cuivre, cobalt, nickel, fer, etc.;

— détruit les combinaisons moléculaires responsables des interférences chimiques (action de Al et P sur les alcalino-terreux et de Fe sur Li et Sr).

Sa vitesse de déflagration relativement basse la rend inoffensive et facile à utiliser. Rend possible l'utilisation de brûleurs laminaires à fente longue,

à condition qu'ils soient réfrigérés. Ceci permet d'augmenter la sensibilité d'analyse surtout en absorption.

Son faible fond de flamme ne perturbe pas la stabilité des signaux qui peuvent être alors facilement amplifiés et donner des limites de détection intéressantes, surtout en émission.

TABLEAU I.

Sensibilité d'émission en protoxyde d'azote-butane.

Bons émetteurs..............	Ba, Ca, Cr, In, K, Li, Mn, Na, Rb, Sr, Tl
Émetteurs moyens...........	Co, Cu, Fe, La (bandes LaO)
» médiocres........	Al, Pb

SES DÉFAUTS. — Elle n'est pas assez réductrice pour obtenir une bonne sensibilité pour les réfractaires pour lesquels le mélange protoxyde d'azote-acétylène semble le seul valable. Un tampon d'ionisation reste nécessaire pour l'analyse des alcalins et des alcalino-terreux.

COMPARAISON AVEC LES AUTRES TYPES DE FLAMME :

TABLEAU II.

	Sensibilités.				Interférences émission et absorption.		
	Absorption.		Émission.				Dissociation
	5,5 eV.	5,5 eV.	5,5 eV.	5,5 eV.	Effets d'ionisation.	Effets de matrice.	des oxydes réfractaires.
A.........	+++++	++	+++	o	+	++++	o
B.........	+++	+++	+++	+	++	++	o
C.........	+	++++	++	++++	+++++	o	+++++
D.........	++	+++	+++++	+++	+++	o	++

Potentiel d'ionisation des éléments : A, Flamme air-butane ou air propane; B, Flamme air-acétylène; C, Flamme protoxyde d'azote acétylène; D, Flamme protoxyde d'azote butane.

CONCLUSION. — La flamme protoxyde d'azote-butane semble donner des résultats comparables à la flamme air-acétylène en absorption atomique tout en étant moins sujette aux effets de matrice. Mis à part le problème de l'analyse des réfractaires qui pourra peut-être se résoudre à l'aide d'agents chélatants et de solvants organiques, elle offre, en émission, des possibilités d'analyse voisine de la flamme protoxyde d'azote acétylène.

— En Biologie, elle permet une bonne atomisation des sérums et semble particulièrement intéressante pour l'analyse des alcalino-terreux pour lesquels ne se manifeste plus l'interférence du phosphore.

— En Géochimie : En dehors du silicium, tous les éléments majeurs de la plupart des silicates peuvent être analysés; l'aluminium n'ayant des limites de détection que dix fois inférieures à celles obtenues en protoxyde

d'azote-acétylène peut très bien être dosé en émission, évitant même une trop forte dilution des solutions d'attaque. Le calcium, le sodium, le potassium et le manganèse donnent de meilleurs signaux en émission; le fer et surtout le magnésium sont beaucoup mieux dosés en absorption atomique.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) L. R. P. BUTLER et Anne FULTON, *Applied Optics*, 7, n° 10, 1968, p. 2131-2137.
(2) E. E. PICKETT et S. R. KOIRTYOHANN, *Spectrochimica Acta*, 23 B, 1967, p. 235-244.
(3) E. E. PICKETT et S. R. KOIRTYOHANN, *Analytical Chemistry*, 41, n° 14, 1969, p. 27-42.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique et Toxicologie, Faculté de Pharmacie, place Henri-Dunant, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme,*
et *Département de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, 5, rue Kessler, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de déshydratation du nitrate de cobalt.*

Note (*) de Mlles **Anne-Marie Martre** et **Paulette Pouillen**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons mesuré, par analyse enthalpique différentielle, la chaleur de transformation de l'hexahydrate du nitrate de cobalt en dihydrate pour laquelle nous avons obtenu 56,5 kcal/mole pour les formes normales. On a pu estimer que 45 % de cette quantité de chaleur correspond à la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate.

La même méthode de mesure appliquée aux formes « métastables » mises en évidence antérieurement, au cours de l'étude des chaleurs massiques, a conduit à une valeur plus faible de la chaleur de déshydratation qui est de 49,8 kcal/mole pour la transformation de l'hexahydrate en dihydrate.

La mesure des chaleurs de déshydratation du nitrate de cobalt (hexahydrate → tétrahydrate et tétrahydrate → dihydrate ou hexahydrate → dihydrate) a été effectuée par analyse enthalpique différentielle [1] soit à partir de la forme normale de l'hexahydrate, soit à partir d'une forme particulière, mise en évidence au cours d'une étude antérieure et qui donne naissance à un tétrahydrate et à un dihydrate métastables [2].

L'importance des effets thermiques accompagnant ces déshydratations a rendu nécessaire, pour rester dans les conditions de fonctionnement normal du calorimètre, une diminution notable de la masse des échantillons qui n'est plus ici que de 30 à 35 mg, soit environ 10 fois moins que les quantités utilisées pour les mesures de chaleurs massiques ou de chaleurs de transformation de l'hexahydrate.

Pour ce travail, les containers sont volontairement non étanches et l'on admet que la pression à l'intérieur du container est la même que dans l'enceinte calorimétrique : pression normale ou vide inférieur à 3.10^{-2} mm de mercure.

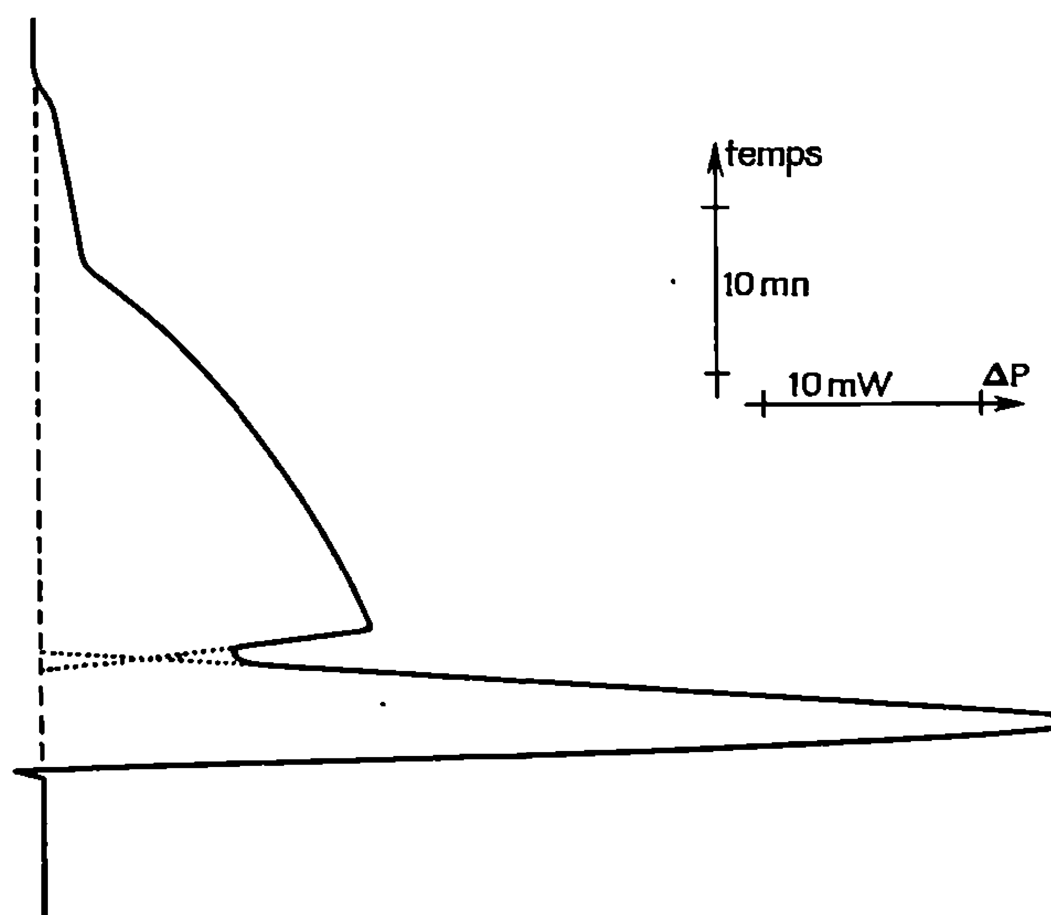
Pour exprimer en quantités de chaleur les surfaces mesurées sur les diagrammes, nous avons utilisé un nouvel étalonnage « absolu » du calorimètre après l'avoir comparé à celui obtenu sur le pic de fusion du mercure. Pour tenir compte de cette comparaison, une incertitude d'étalonnage de ± 1 % devra être ajoutée à celle résultant de la dispersion expérimentale qui ne porte que sur la détermination des surfaces.

Dans une première série d'expériences, la déshydratation s'opérait en soumettant l'échantillon, initialement sous vide, à une élévation linéaire de la température à partir de 275°K. Les transformations de l'hexahydrate en tétrahydrate et du tétrahydrate en dihydrate se produisaient alors successivement mais les caractéristiques des courbes dépendaient de la vitesse de chauffe. De plus, pour calculer les chaleurs de déshydratation proprement dites, il aurait fallu faire intervenir les chaleurs massiques des diverses formes d'hydrates existant à chaque température. Les données

acquises par cette méthode n'ont pu être exploitées de manière satisfaisante.

Les résultats que nous présentons ci-après ont été obtenus en provoquant la déshydratation par mise sous vide, à température constante contrôlée par le dispositif de consigne du calorimètre. Des essais préliminaires, sur une substance stable, ont permis de vérifier que ce mode opératoire ne perturbe pas l'enregistrement.

Le vide inférieur à 3.10^{-2} mm de mercure, établi à l'intérieur de l'enceinte calorimétrique permet d'être assuré qu'en fin de déshydratation, la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à cette valeur. Les expériences étant menées toujours dans les mêmes conditions de pression, la vitesse de déshydratation ne doit plus dépendre que de la température. Effectivement, les caractéristiques des courbes à une température donnée sont reproductibles. Nous avons choisi la température de 315°K qui permet une exploitation satisfaisante des diagrammes.



Formes normales. — Pour une quarantaine d'expériences, tous les résultats relatifs à la transformation de l'hexahydrate en dihydrate sont situés à l'intérieur de l'intervalle $57,0 \pm 5,0$ kcal/mole. Si l'on considère leur valeur moyenne et l'écart moyen, obtenu en divisant par le nombre d'expériences, la somme des écarts de chacun des points expérimentaux à cette valeur moyenne, l'ensemble des résultats est représenté par $56,5 \pm 2,3$ kcal/mole.

Parmi les causes de dispersion inhérentes à la méthode utilisée, il faut citer plus particulièrement ici, celle due à la détermination de la surface à mesurer (tracé de la ligne de base) devant lesquelles les erreurs de planimétrie sont certainement négligeables ainsi que celles provenant de la

pesée des échantillons et d'une variation de la teneur en eau de l'hexahydrate initial.

— On remarque, sur la courbe reproduite à titre d'exemple, que l'on peut déterminer les surfaces correspondant aux deux étapes de la déshydratation de l'hexahydrate en dihydrate. Lorsqu'une telle estimation a été possible, nous avons toujours trouvé que la surface correspondant à la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate représente de 44 à 46 % de la surface totale.

Des expériences, faites en arrêtant la déshydratation à la formation du tétrahydrate puis en déclenchant ultérieurement la déshydratation de ce tétrahydrate, ont alors montré que la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate représente effectivement, en valeurs moyennes, 44,7 % de la surface totale. On a donc ainsi respectivement 25,3 et 31,2 kcal/mole pour chacune des transformations correspondant au départ de 2 molécules d'eau.

Formes métastables. — Nous avons effectué, dans les mêmes conditions que pour la forme normale, des déshydratations à température constante pour la forme d'hexahydrate obtenue à 280°K, après un cycle à basse température sous pression réduite. Nous avions trouvé précédemment que les chaleurs massiques du tétrahydrate et du dihydrate provenant d'échantillons de ce type, mesurées de 120 à 300°K, étaient inférieures à celles des hydrates normaux [2].

Pour la chaleur de déshydratation de ces formes, nous avons obtenu, en valeurs moyennes, $49,8 \pm 1,7$ kcal/mole, pour le passage de l'hexahydrate au dihydrate. L'estimation de la quantité de chaleur correspondant à la formation intermédiaire du tétrahydrate n'a pas été possible pour ces formes métastables. On a donc une chaleur de déshydratation plus faible que pour les formes normales puisque la différence entre les valeurs moyennes est de l'ordre de 12 % alors que l'écart moyen sur chacun des résultats dépasse à peine 4 %, les causes d'erreurs expérimentales restant les mêmes dans les deux cas.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) E. Bonjour, J. Pierre, S. Agagliate, P. Bertrand, J. Faivre et R. Lagnier, Rapport C. E. A. n° 3-181, 1967.

(2) A. M. Martre, P. Pouillen et J. Saurel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 209.

*(Laboratoire de Thermodynamique,
Centre Scientifique
de l'Université Paris-Nord,
place du huit-mai 1945,
93-Saint-Denis,
Seine-Saint-Denis.)*

THERMOCHIMIE. — *Sur les composés formés par l'urée et les diacides αω-carboxyliques pairs de la série aliphatique de* C_4 *à* C_{16}. *Étude par analyse thermique différentielle.* Note (*) de M. **Jean-Louis Siémons**, présentée par M. René Lucas.

Suite d'une étude sur divers types de complexes formés par l'urée et les diacides αω-carboxyliques pairs aliphatiques de C_4 à C_{16}. De nouveaux composés complètent la série déjà étudiée par diffraction de rayons X ([1]). L'analyse thermique différentielle fait ressortir la stabilité des composés d'inclusion.

L'urée forme avec les diacides αω-carboxyliques pairs aliphatiques de C_4 à C_{16} des composés stœchiométriques (rapport urée : diacide égal à 2 : 1 ou 1 : 1) ou des composés d'inclusion ([1]). La série des composés 1 : 1 a été complétée par quatre nouveaux dérivés préparés par cristallisation

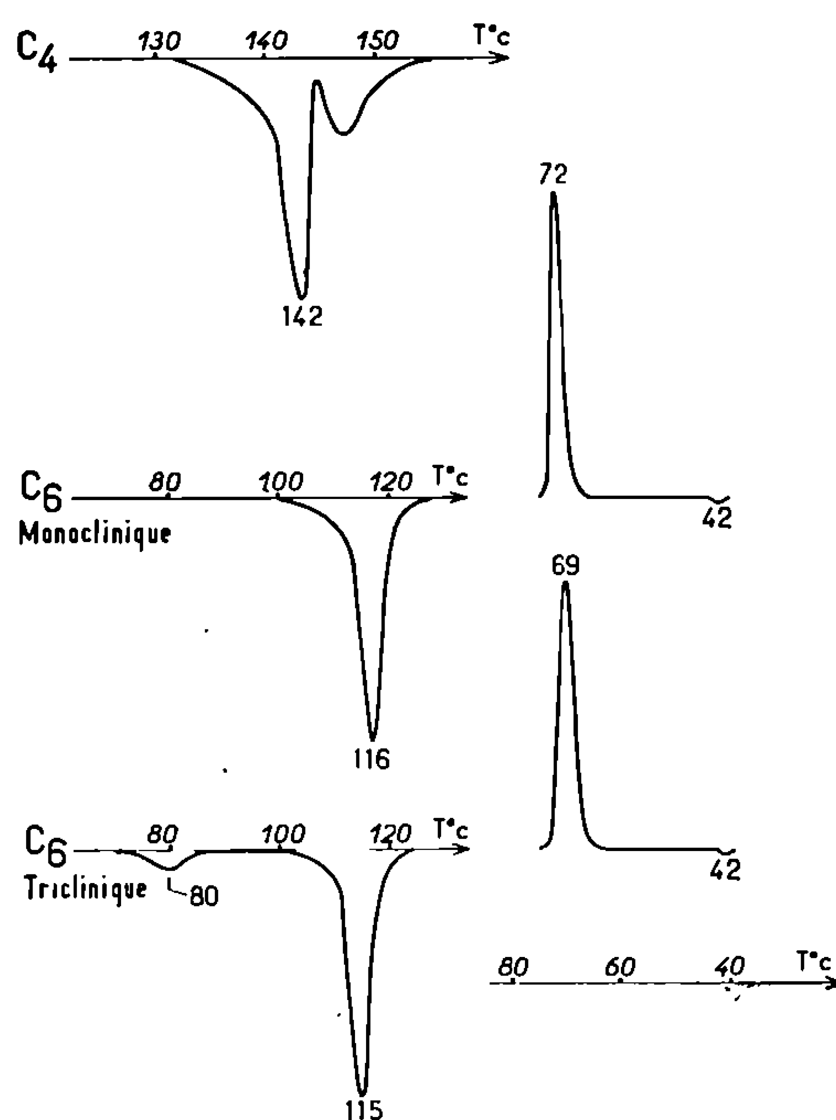


Fig. 1. — Composés urée-diacide 2 : 1.
Sur les trois figures,
les pics dirigés vers le bas correspondent à des phénomènes endothermiques.

dans l'éthanol (C_{12}) ou par broyage du mélange convenable urée-diacide suivi soit de fusion ménagée (C_{14} et C_{16}) soit de dissolution dans le méthanol et évaporation complète de ce solvant (C_6). Dans cette série, de C_6 à C_{16}, les diagrammes de Debye-Scherrer montrent des analogies cristallographiques marquées (en particulier, constance de la raie intense $d = 3{,}22$ Å). L'étude cristallographique de cette famille sera publiée ultérieurement ([2]).

L'analyse thermique différentielle des composés a été faite sur microanalyseur « Bureau de Liaison » (2 mg de produit; sensibilité : 50 μV/degré; vitesse de chauffage : 1 à 2°/mn). Chacune des courbes présentées (*voir* figures), avec les températures mentionnées, résulte de la comparaison de 10 à 20 expériences. Pour éviter l'apparition de pics secondaires

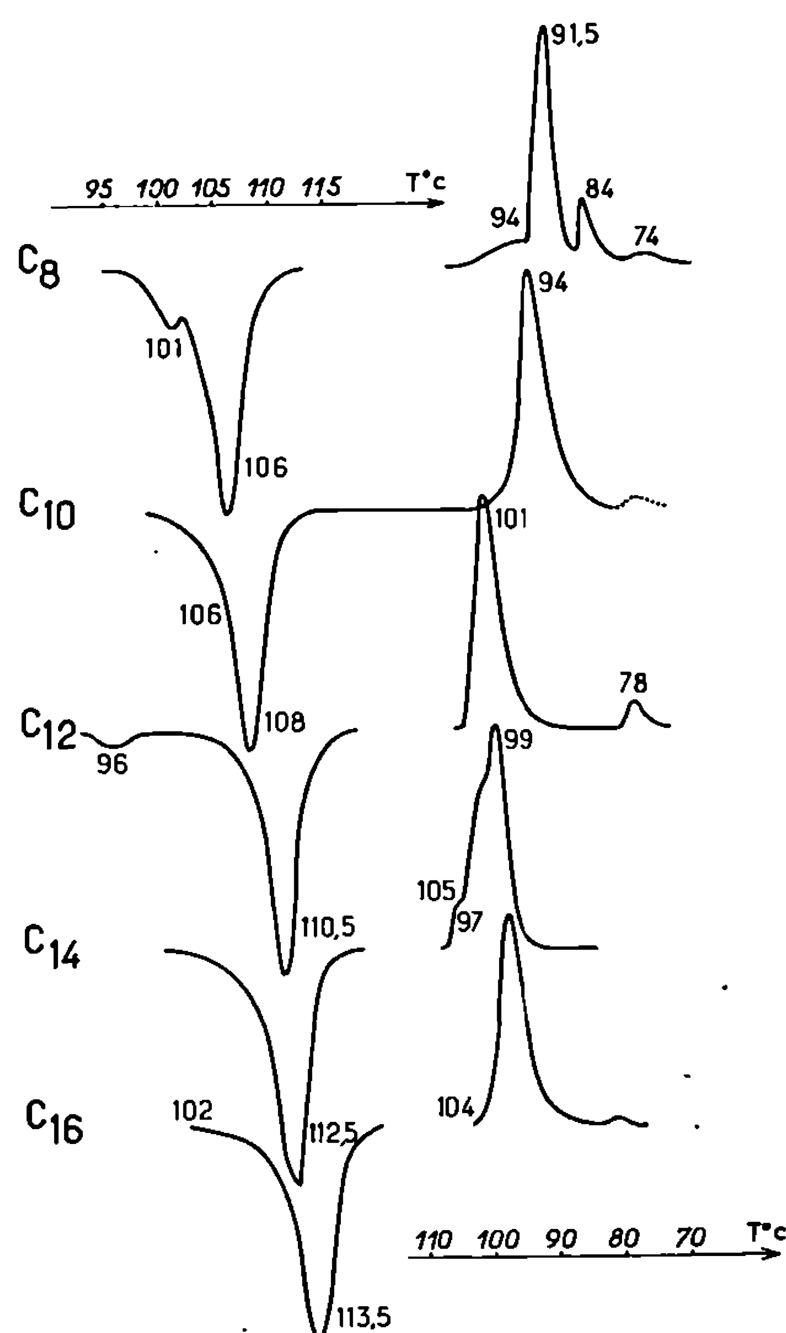


Fig. 2. — Composés urée-diacide 1 : 1.

au refroidissement, on a proscrit toute surchauffe après la décomposition du produit.

D'une façon générale, avec tous les diacides, à l'exception de C_4, la décomposition thermique des complexes de l'urée est sensiblement réversible. (Possibilité de préparer les divers composés par fusion ménagée de mélanges urée-diacide en proportions convenables.)

A. Composés stœchiométriques (C_4-C_{10}). — *a. Rapport urée : diacide* 2 : 1 (*fig.* 1). — C_6 : La température de décomposition (T_D) dépend largement de l'allure de chauffe; le premier pic apparaît entre 130 et 150°C environ; l'analyse thermogravimétrique simultanée révèle une perte de poids liée à ce pic (environ $2H_2O$); le produit intermédiaire formé se décompose ensuite chimiquement de façon complète (deuxième pic).

C_6 — Forme monoclinique : $T_D = 116°C$.

— Forme triclinique : vers 80°C, passage à la forme monoclinique (structure confirmée par rayons X) avec une enthalpie $\Delta H \sim 1{,}65$ kcal/mole de diacide. La forme monoclinique se décompose ensuite normalement vers 115°C.

b. Rapport urée : diacide 1 : 1 (C_8-C_{16}) (*fig.* 2). — Alors que le point de fusion des diacides libres décroît en passant des homologues inférieurs

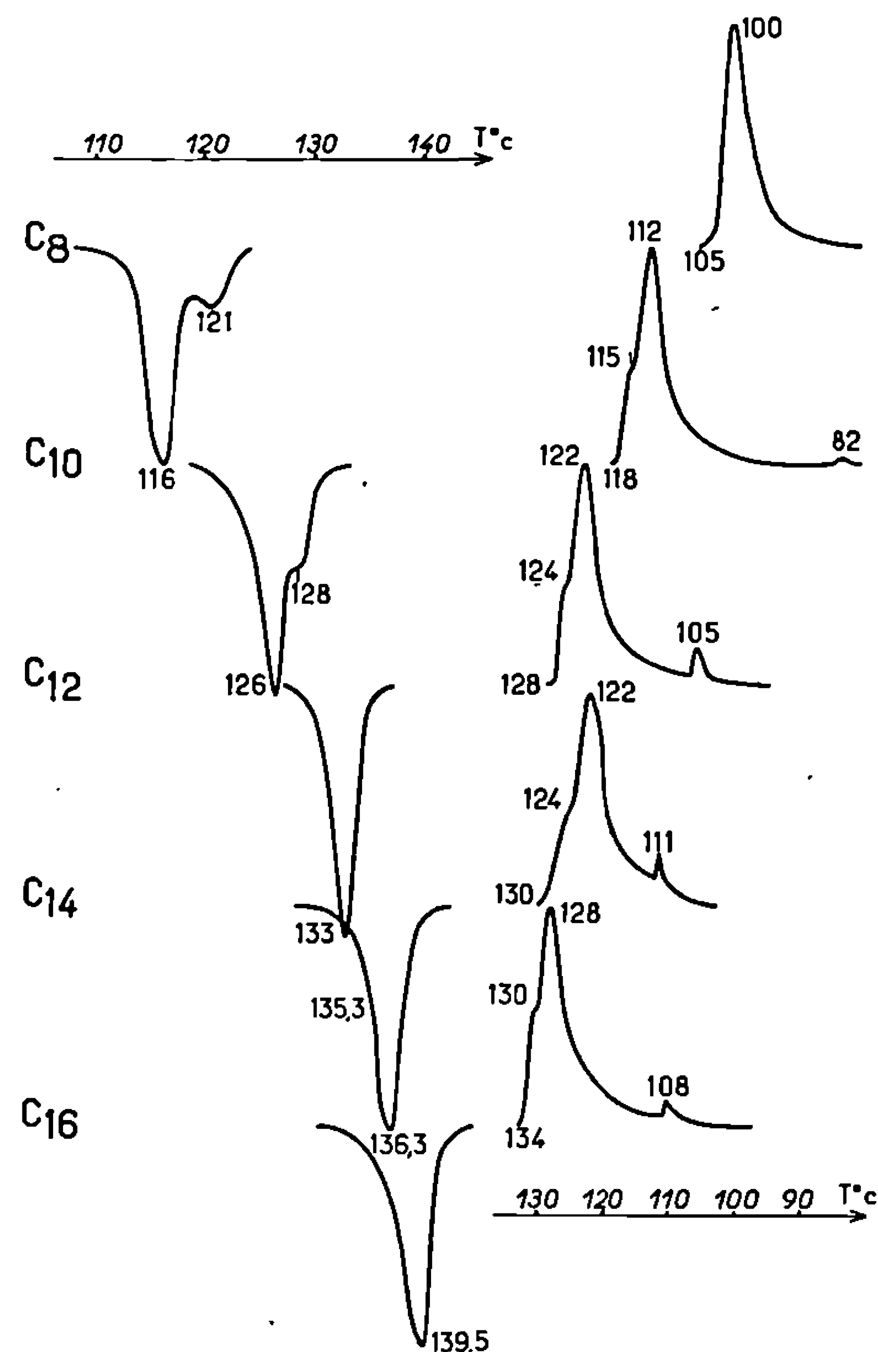


Fig. 3. — Composés d'inclusion.

aux supérieurs, la valeur de T_D pour les composés 1 : 1 croît progressivement de C_6 à C_{16} mais reste faible (106-113,5°C). Pour le composé C_6, qui a été obtenu mélangé avec un peu de composé 2 : 1, on trouve $T_D = 106$-108°C.

B. Composés d'inclusion (C_8-C_{16}) (*fig.* 3). — Les composés d'inclusion forment une série beaucoup plus stable que la précédente : les termes supérieurs se décomposent au-dessus du point de fusion de l'urée (132,5°C). Au chauffage, on note avec C_8 et C_{10} un pic à deux composantes dont la première est prépondérante; avec les autres diacides, la première composante n'apparaît plus (inflexion peu marquée). Au refroidissement, les pics sont souvent complexes; l'urée restant éventuellement libre recristallise avec 70°C.

Les composés d'inclusion mixtes cristallisés à partir de mélanges équimoléculaires de diacides C_8 et C_{10} donnent un thermogramme intermédiaire entre celui des composés C_8 et C_{10} (mais très voisin de ce dernier) et très différent de celui d'un mélange à parties égales de cristaux de composés C_8 et C_{10}. Ceci semble confirmer le fait déjà suggéré (1) que les deux diacides se trouvent ici inclus dans le même réseau hexagonal d'urée et dans une proportion favorable au diacide le plus long. Même observation avec le composé mixte C_8-C_{12}.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J.-L. SIEMONS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 565.

(2) J.-L. SIEMONS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).

(Laboratoire de Physique
de l'Institut National Agronomique,
16, *rue Claude-Bernard,* -
75-*Paris,* 5e.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Enthalpie de formation des mélanges fondus nitrate de sodium-nitrate de baryum à différentes températures.* Note (*) de Mme **Marcelle Gaune-Escard** et M. **Yves Doucet**, transmise par M. Pierre Rouard.

Des mesures directes de l'enthalpie de formation de mélanges fondus de nitrate de sodium et de nitrate de baryum ont été effectuées à 350, 450 et 500°C.
Les résultats obtenus permettent l'évaluation de l'enthalpie de fusion du nitrate de baryum à ces températures, dans l'hypothèse de l'idéalité de ces mélanges. On peut alors donner une valeur possible pour l'enthalpie de fusion normale, inaccessible par les méthodes directes.

Nous avons déterminé l'enthalpie de la réaction



$$x\mathrm{NaNO_3}(l) + y\mathrm{Ba(NO_3)_2}(s) \rightarrow (x\mathrm{NaNO_3},\, y\mathrm{Ba(NO_3)_2})(l) : \Delta H',$$

en fonction de la fraction molaire en nitrate de baryum $X_{Ba} = y/(x+y)$. L'appareil utilisé est un microcalorimètre Tian-Calvet du type haute température et le montage expérimental est le même que celui décrit dans une Note précédente ([1]).

L'enthalpie de formation des mélanges liquides nitrate de sodium-nitrate de baryum a été mesurée aux températures 350, 450 et 500°C. A ces températures le nitrate de sodium est liquide et le nitrate de baryum solide; lorsque, pour une température donnée, la fraction molaire en nitrate de baryum devient supérieure à la fraction molaire X^0_{Ba} correspondant au liquidus, le mélange obtenu comporte une phase liquide et une phase solide; la quantité de chacune de ces deux phases peut être connue en appliquant la règle de la raison inverse du bras de levier.

Ce calcul simple montre que le diagramme représentant la chaleur de formation $\Delta H'$ d'un tel mélange doit avoir une partie linéaire entre les fractions molaires $X_{Ba} = X^0_{Ba}$ et $X_{Ba} = 1$, si le mélange ne comporte pas de solutions solides.

Résultats. — Tous les thermogrammes obtenus au cours de cette étude sont endothermiques.

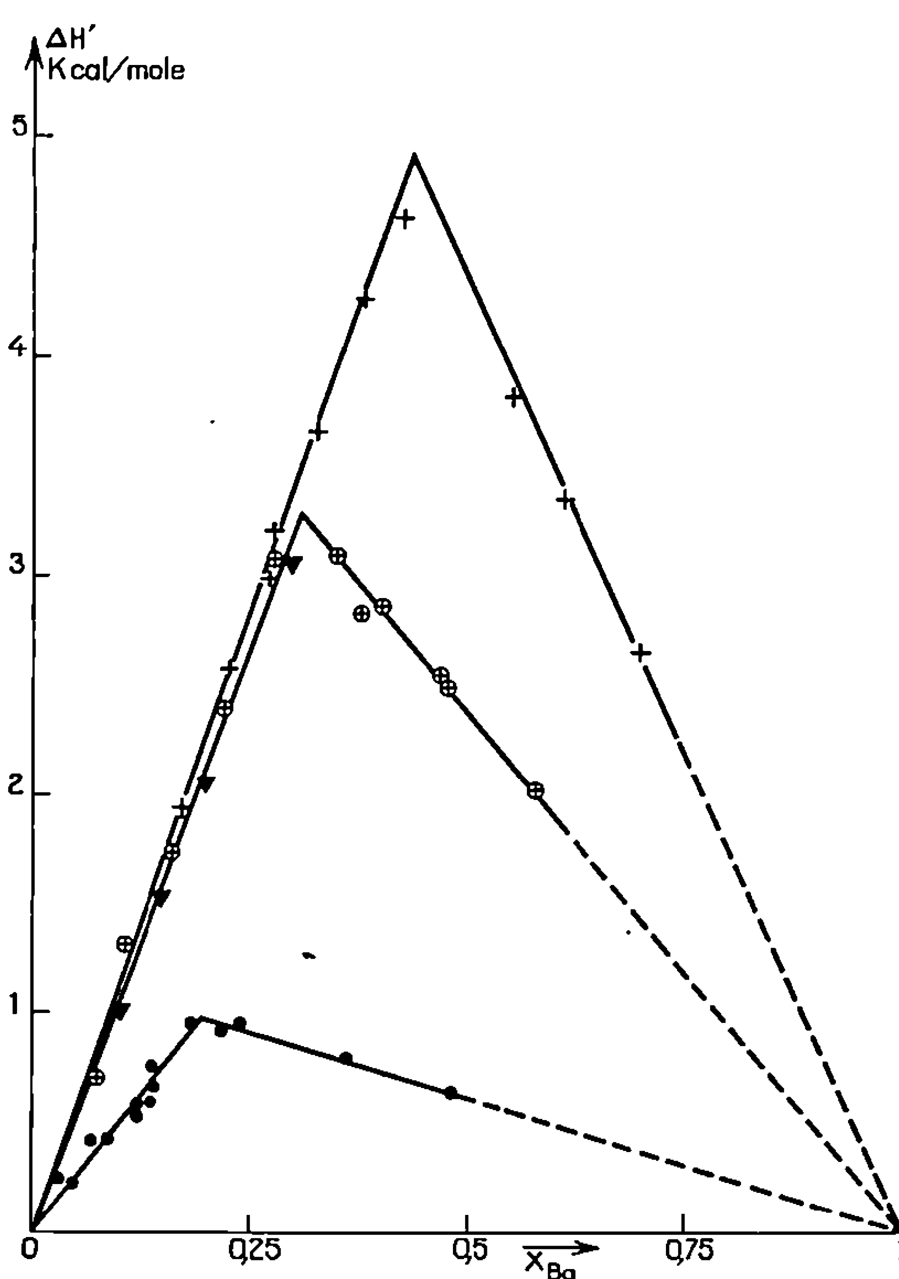
Sur la figure sont portées les trois courbes représentant l'enthalpie de formation des mélanges nitrate de sodium-nitrate de baryum pour les températures 350, 450 et 500°C.

Chaque graphe est constitué de deux parties : celle située à droite du sommet, correspondant aux mélanges liquide-solide, est linéaire comme prévu.

Les coordonnées du point d'intersection des deux portions de chaque courbe, $X_{Ba} = 0{,}180$, $X_{Ba} = 0{,}300$ et $X_{Ba} = 0{,}440$ sont en bon accord avec le diagramme de phase du système ([2]).

Nos résultats relatifs à l'enthalpie de formation de mélanges liquides à 450°C sont en bon accord avec ceux de Kleppa [3] qui a effectué ces mesures à cette seule température.

Pour chaque graphe la partie située à gauche du sommet, qui correspond aux mélanges liquides, est sensiblement linéaire; en effet, l'étude cryométrique du système nitrate de sodium-nitrate de baryum a montré que les solutions diluées en nitrate de baryum ont un comportement de solutions



$\Delta H'$ (en kcal/mole) $= f(X_{Ba})$.

● nos mesures à 350°C; + nos mesures à 500°C; »

⊕ » » à 450°C; ▼ D'après Kleppa à 450°C.

idéales [2]; l'enthalpie de mélange, l'état liquide étant pris comme référence, est donc nulle pour ce système. Ce fait est à rapprocher des résultats de Mc Auley, Rhodes et Ubbelohde [4] qui trouvent pour le même système des volumes d'excès nuls sur le domaine de température 300-500°. Avec cette hypothèse d'une enthalpie de mélange nulle, l'enthalpie de formation à une température donnée du mélange liquide s'identifie avec l'enthalpie de fusion du nitrate de baryum à cette température.

Les quotient $\Delta H'/X_{Ba}$ calculés pour chacune des températures 350, 450 et 500°C permettent d'évaluer l'enthalpie de fusion du nitrate de baryum à ces températures.

On trouve aux trois températures ci-dessus :

$$L_{350} = 5,6 \pm 1,2 \text{ kcal/mole},$$
$$L_{450} = 10,7 \pm 0,4 \quad \text{»}$$
$$L_{500} = 11,2 \pm 0,4 \quad \text{»}$$

L'incertitude dont est affectée chaque valeur correspond à la dispersion des résultats expérimentaux.

La valeur de l'enthalpie de fusion du nitrate de baryum à 350°C est déterminée avec une précision médiocre de l'ordre de 20 %; ceci semble dû, d'une part au fait qu'à cette température le domaine de concentration où le mélange est liquide est faible, d'autre part, à 350°C la cinétique de la réaction est lente; le nitrate de baryum, dont la température de fusion est évaluée à 595°C se dissout très lentement dans le nitrate de sodium liquide et souvent après plusieurs agitations successives.

A température plus élevée, la cinétique de la réaction devient plus rapide. Les enthalpies de fusion du nitrate de baryum à 450 et 500°C sont déterminées avec une précision de l'ordre de 4 %.

A partir de ces résultats nous avons essayé d'évaluer l'enthalpie de fusion du nitrate de baryum à son point de fusion (595°C), cette valeur étant en effet inaccessible directement à cause d'une décomposition thermique au voisinage de la fusion. Une extrapolation graphique situe L aux environs de 12,7 ± 0,9 kcal/mole.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) M. GAUNE-ESCARD, J. P. BROS et Y. DOUCET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 509.

(2) C. VALLET, *Thèse de Doctorat*, Marseille, 1970.

(3) O. J. KLEPPA, *J. Phys. Chem.*, U. S. A., 66, n° 9, 1962, p. 1668-1671.

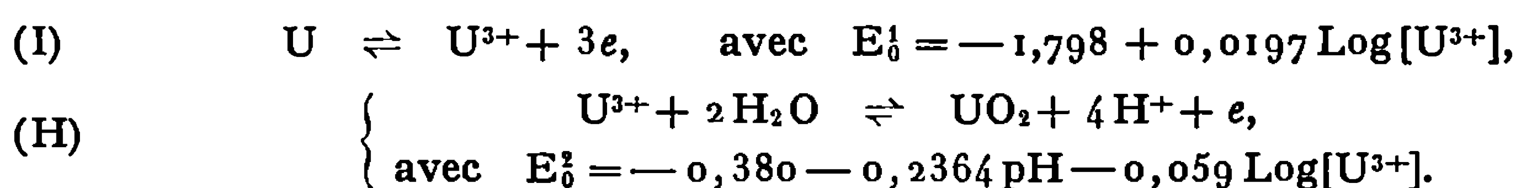
(4) W. J. MC AULEY, E. RHODES et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, G. B., A, 289, nos 1-417, 1965, p. 151-160.

(Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement électrochimique de l'électrode d'uranium au contact de solutions aqueuses et sur la nature des phases formées en fonction du pH.* Note (*) de MM. **Gérard Jouve**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude a été réalisée sur de l'uranium de pureté électrolytique ou de pureté nucléaire courante, laminé à chaud puis à l'ambiante et recuit à 640°C. Les solutions électrolytiques sont préparées à partir d'eau bidistillée et désaérée, de conductivité voisine de $10^{-6}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

1° Les *mesures de tension d'équilibre* de l'uranium de pureté nucléaire courante sont effectuées par rapport à une électrode au calomel saturé. L'ajustement du pH est obtenu par addition de H_2SO_4 ou de NaOH. Dans l'eau pure dégazée (pH 7 ± 0,05), le potentiel de dissolution de l'uranium poli électrolytiquement ou mécaniquement se fixe après plusieurs heures à environ — 1,200 V/S. C. E.; l'échantillon se recouvre d'une couche brune identifiée à l'oxyde UO_2. Le potentiel d'équilibre de l'uranium poli mécaniquement varie en fonction du pH dans l'intervalle de pH de 1 à 7, avec une pente de — 0,06 V par unité de pH, qui peut être identifiée au coefficient — 0,059 de proportionnalité entre le potentiel d'équilibre de réduction de l'hydrogène et le pH. Nous ne pensons pas que la réaction d'oxydation anodique soit, comme le dit Ward [1], indépendante du pH. Le potentiel de dissolution est plutôt un potentiel mixte faisant intervenir la réduction de l'hydrogène et plusieurs réactions d'oxydation dont l'une est contrôlée par le pH, suivant le schéma



$$\text{(I)}\qquad U \rightleftharpoons U^{3+} + 3e, \quad \text{avec } E_0^1 = -1{,}798 + 0{,}0197\,\text{Log}[U^{3+}],$$

$$\text{(II)}\qquad \begin{cases} U^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2 + 4H^+ + e, \\ \text{avec } E_0^2 = -0{,}380 - 0{,}2364\,\text{pH} - 0{,}059\,\text{Log}[U^{3+}]. \end{cases}$$

Ce schéma rend compte des résultats en milieux acide et neutre si la réaction (I) est rapide (U^{3+} en excès) et si la réaction (II) présente une forte surtension : la variation du potentiel en fonction du pH ne sera pratiquement pas affectée par la variation de E_0^2 avec le pH.

En milieu basique les tensions de dissolution à l'équilibre s'écartent radicalement de la droite obtenue en milieux acide et neutre vers des valeurs plus cathodiques. Le schéma précédent n'est plus applicable.

2° *Les courbes de polarisation de l'uranium en milieux acide et neutre* ont été tracées à partir d'uranium de pureté nucléaire courante. En raison de la forte irréversibilité des réactions, nous avons utilisé de très faibles vitesses de déroulement du potentiel. Les courbes obtenues sont représentées par la figure 1 :

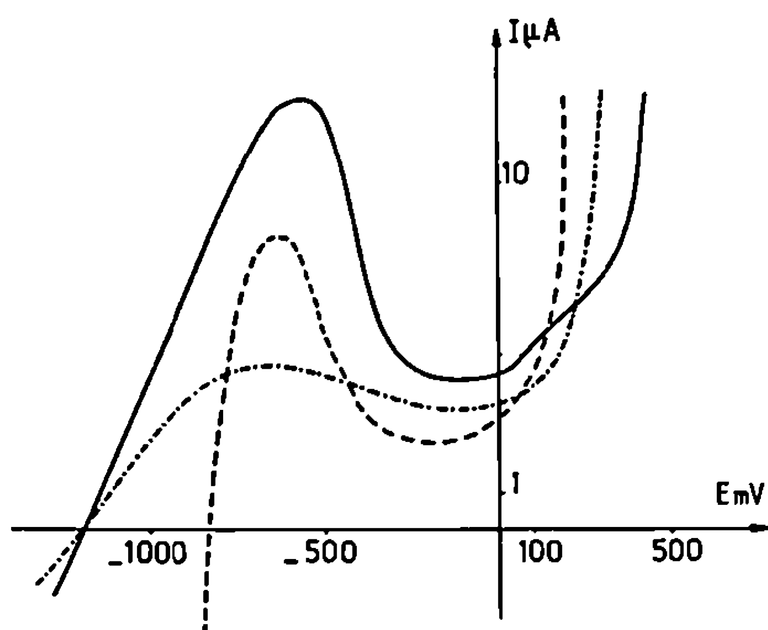
— entre — 0,5 et + 0,1 V/S. C. E. environ, il existe une diminution de l'activité anodique qui conduit à un palier de 3 à 4 μA;

— pour une valeur de pH donnée, l'amplitude du « pic d'activité » est liée à l'état de surface de l'échantillon;

— pour un état de surface donné, le « pic d'activité » est plus marqué pour un pH plus faible de la solution.

Il faut remarquer que le tracé des courbes « retour » à pH 7 ne fait pas apparaître de pic d'activité. Une fois formée, la couche d'oxyde est stable, même sous forte polarisation cathodique.

3° *Le comportement anodique de l'uranium en milieu basique* est complexe [(2), (3), (4)], et avant toute autre étude il nous a semblé utile de tracer les courbes de polarisation du métal dans des solutions basiques



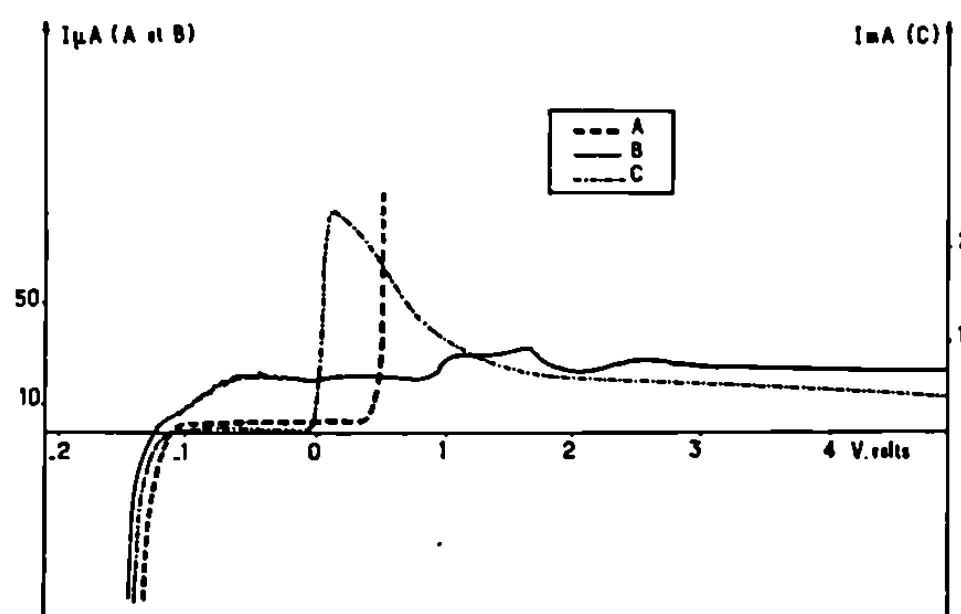


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de polarisation de l'uranium en milieux acide et neutre.
$\Delta V/\Delta t$ = 76 mV/h; surface : 4 cm².
——— pH 7 (poli mécanique);
—·—·— pH 7 (poli électrolytique);
- - - - - pH 2 (poli électrolytique).

Fig. 2. — Courbes de polarisation de l'uranium en milieu basique. Surface : 5 cm².
A : pH 14; B : pH 11,6; C : pH 13.

de pH croissant. L'uranium, de qualité électrolytique, est poli électrolytiquement en bain acétochromique. Les courbes sont tracées pour des solutions de NH_4OH 10 %, pH 11,6; NaOH 0,1 N, pH 13; NaOH 1 N, pH 14.

L'irréversibilité des réactions se traduit par une forte dépendance de la forme des courbes vis-à-vis de la vitesse de déroulement du potentiel $\Delta V/\Delta t$. Une étude préalable a permis de donner ici (*fig.* 2) des courbes significatives pour $\Delta V/\Delta t = 700$ mV/h. Ces courbes montrent le rôle primordial joué par le pH de la solution :

— à pH 11,6, la courbe présente l'aspect général d'un palier avec deux faibles zones d'activité au-delà de + 1 V/S. C. E.;

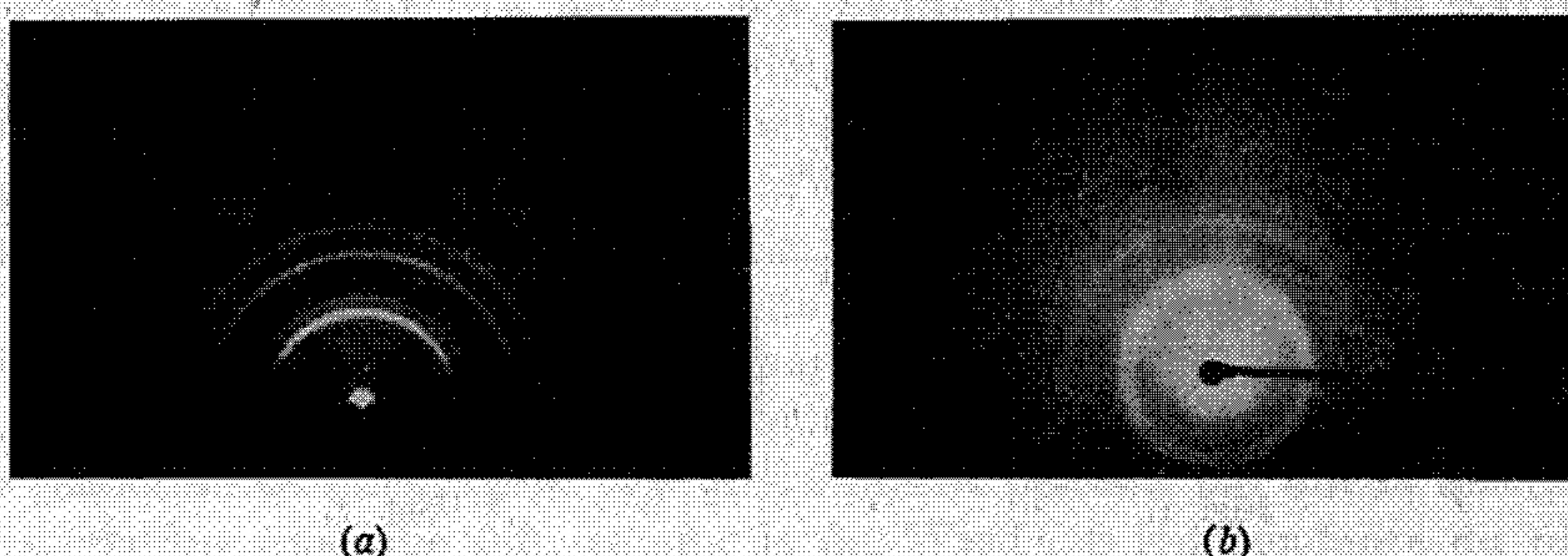
— à pH 13, la courbe présente une zone d'activité anodique suivie d'une décroissance de l'intensité avec le potentiel croissant;

— à pH 14, le « pic d'activité » est absent et l'intensité augmente à partir de + 0,4 V/S. C. E.

4° *Afin d'interpréter ces résultats et de préciser la nature des couches formées*, nous avons utilisé la diffraction électronique par réflexion, qui permet d'identifier des couches d'oxyde d'épaisseur inférieure à 5 000 Å (pour une tension d'accélération de 50 kV). L'uranium est oxydé dans des conditions potentiostatiques à des valeurs de potentiel significatives des courbes de polarisation (*fig.* 2) :

— à pH $\leq$ 7, et à toutes valeurs de potentiel, nous avons observé la formation de UO_2 (*fig.* 3 *a*) [5];

— à pH 13, pour des potentiels inférieurs à — 0,05 V/S. C. E., nous avons également mis en évidence UO_2. Aux potentiels supérieurs



(*a*) (*b*)

Fig. 3. — Diagrammes de diffraction électronique en réflexion de l'uranium :
(*a*) en milieux acide et neutre à tout potentiel;
(*b*) milieu de pH 13 à 700 mV/S. C. E.

— 0,05 V/S. C. E., le diagramme obtenu (*fig.* 3 *b*) correspond à l'oxyde $UO_3, 2H_2O$ [6];

— à pH 14, les phénomènes présentent une certaine analogie avec ceux obtenus à pH 13 : pour des potentiels inférieurs à 0 V/S. C. E., l'oxyde formé est UO_2. Pour les potentiels supérieurs à 0 V/S. C. E., nous n'avons pu retrouver $UO_3, 2H_2O$; le diagramme, semblable à celui de UO_2, présente un élargissement de la raie 3,15 Å, attribué par Ohse [2] à la présence de l'oxyde U_3O_8.

— Il n'a pas été possible d'obtenir un diagramme de diffraction sur l'uranium traité à pH 11,6 à cause de l'épaisseur trop faible des couches.

5° *Devant l'échec de la diffraction électronique par réflexion*, la nature des phases présentes dans la couche d'oxyde formée à pH 11,6 a été précisée en étudiant en fonction du temps les variations du potentiel de dissolution après interruption du tracé de la courbe potentiocinétique à des valeurs de potentiel caractéristiques [3]. La comparaison avec les tensions d'équilibre calculées par voie thermodynamique [7] permet de conclure à l'exis-

tence de tel ou tel oxyde dans la couche formée au potentiel atteint lors de l'interruption de la courbe potentiocinétique.

Nous avons ainsi pu montrer la formation de UO_2 entre — 1,160 et + 1,2 V/S. C. E. Aprés maintien de l'échantillon au potentiel de + 1,2 V/S. C. E., la tension de repos s'établit à — 0,550 V/S. C. E. (— 0,305 V/H_2). La tension d'équilibre calculée ([8]) de la réaction



$$\text{(III)} \qquad UO_2 + 3H_2O \rightleftharpoons UO_3, 2H_2O + 2H^+ + 2e,$$

ressort à — 0,303 V/H_2 et nous pouvons conclure à la présence de UO_3, 2 H_2O dans la couche édifiée à + 1,2 V/S. C. E.

A partir de + 2,2 V/S. C. E. l'enregistrement de la tension de repos en fonction du temps présente successivement deux niveaux d'équilibre. Le premier, très cathodique (+ 0,345 V/H_2), ne peut correspondre qu'à un équilibre entre U_3O_8 et UO_3. Le second niveau (— 0,280 V/H_2) correspond à l'équilibre (III); il semble donc que U_3O_8 formé au potentiel de + 2,2 V/S. C. E. se dismute en UO_3, 2 H_2O et UO_2.

6° Les oxydes ou hydrates formés anodiquement en milieu basique et principalement UO_3, 2 H_2O, sont solubles en milieu acide. Les ions U^{6+} en solution ont été réduits sous cathode de mercure à l'état U^{4+}. La connaissance de la quantité de courant nécessaire à la réduction permet de remonter à la quantité d'oxyde formée sur le métal. Après maintien de 15 mn à + 1,2 V/S. C. E., le poids d'oxyde déduit de la coulométrie était de $2{,}2 . 10^{-6}$ g/cm². Pour une densité moyenne de l'oxyde de 8, ceci conduit à une couche d'environ 30 Å. Pour des maintiens de 30, 60 et 240 mn, les épaisseurs trouvées sont respectivement 44, 69 et 70 Å. Ces épaisseurs, données seulement à titre indicatif, sont trop faibles pour donner lieu à des spectres de diffraction électronique.

En conclusion, la mesure des caractéristiques électrochimiques et l'emploi de la diffraction électronique ont permis d'identifier la nature des réactions électrochimiques à la surface de l'uranium dans différents milieux aqueux. Il reste à préciser les cinétiques de croissance des couches d'oxyde formées en fonction de leur structure.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J. W. WARD et J. T. WABER, *J. Electrochem. Soc.*, n° 2, 1962, p. 76-81.
(2) K. W. OHSE et E. RAUB, *Z. Phys. Chem.*, 31, 1962, p. 87-100.
(3) J. S. LLEWELYN LEACH et A. Y. NEHRU, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, p. 781-787.
(4) A. STEBBENS et L. SHRIER, *J. Electrochem. Soc.*, U. S. A., 108, n° 1, 1961, p. 30-36.
(5) R. K. HART, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 299-313.
(6) H. W. DUNN, *O. R. N. L.*, 2092, p. 30.
(7) M. POURBAIX, *Atlas électrochimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Métallurgie*,
Bât. 410-415,
Université Paris-Sud,
91-*Orsay, Essonne*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du potentiel de charge nulle de la face* (111) *de l'argent en solution aqueuse de fluorure de sodium.* Note (*) de M. **Georges Valette** et Mlle **Antoinette Hamelin**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'influence de la concentration de solutions aqueuses de fluorure de sodium au contact de la face (111) d'une électrode d'argent monocristalline, sur les courbes capacité différentielle-potentiel. Le potentiel de charge nulle se situe à — 0,69 V (e. c. s.). La théorie qui assimile un interphase idéalement polarisable métal-électrolyte aqueux à deux condensateurs en série est ici vérifiée dans le cas d'une électrode solide plane monocristalline.

Le rôle de l'orientation cristallographique de l'électrode sur les propriétés de la couche double électrochimique à l'interphase métal-électrolyte aqueux, a été pris en considération depuis peu de temps à la suite de l'impossibilité d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux obtenus sur des électrodes polycristallines. Quelques études en milieu sulfate de l'influence de la face critalline de l'argent ont été publiées [(1), (2), (3)].

Nous donnerons ici les courbes capacité différentielle-potentiel C(V) d'une électrode d'argent monocristalline d'orientation (111) au contact de solutions diluées de NaF, dont les ions sont supposés ne pas s'adsorber spécifiquement (6) permettant d'identifier le potentiel du minimum de capacité au potentiel auquel la charge de l'électrode considérée est nulle.

Les courbes C(V) sont enregistrées au cours d'un balayage permanent d'un domaine de polarisation où on n'observe par de réaction faradique sur les courbes intensité-potentiel, en superposant un signal alternatif de faible amplitude au signal triangulaire (4).

La fabrication des monocristaux a été donnée (5). Les solutions ont été préparées par dissolution directe de NaF suprapur « Merck » dans de l'eau tridistillée. La préparation de la surface, déjà décrite (3), donnait les résultats les plus reproductibles lorsque l'électrode était soumise à un court polissage électrochimique suivi d'un rinçage à l'eau tridistillée juste avant d'être introduite dans la cellule de mesure contenant la solution de NaF préalablement désaérée par un barbotage d'azote U à 25°C. Pour éliminer toute trace d'impureté ou d'oxygène adsorbés à la surface de l'électrode, on impose à celle-ci une prépolarisation cathodique à — 1,7 V(e. c. s.); les courbes C(V) sont ensuite enregistrées dans le domaine de polarisation choisi, elles évoluent jusqu'à désorption complète de l'hydrogène formé à — 1,7 V, on a alors des courbes reproductibles.

La figure 1 représente l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les coubres C(V) relevées à une fréquence de 20 Hz et pour un balayage anodique du domaine de polarisation (3) à la vitesse de 26 $mV.s^{-1}$ (conditions expérimentales optimales étant donné le temps de réponse de l'appareillage et les concentrations des solutions). Le potentiel est donné par

rapport à une électrode à calomel saturée sans correction du potentiel de jonction. Entre — 0,85 et — 0,45 V (e. c. s.) apparaît un minimum de capacité dont la valeur est d'autant plus faible que la dilution est plus grande. Le potentiel de ce minimum situé à — 0,69 ± 0,01 V (e. c. s.) est indépendant de la concentration, contrairement à celui observé en milieu sulfate ([3]), il n'y aurait donc pas d'adsorption spécifique de l'ion F^-. Les

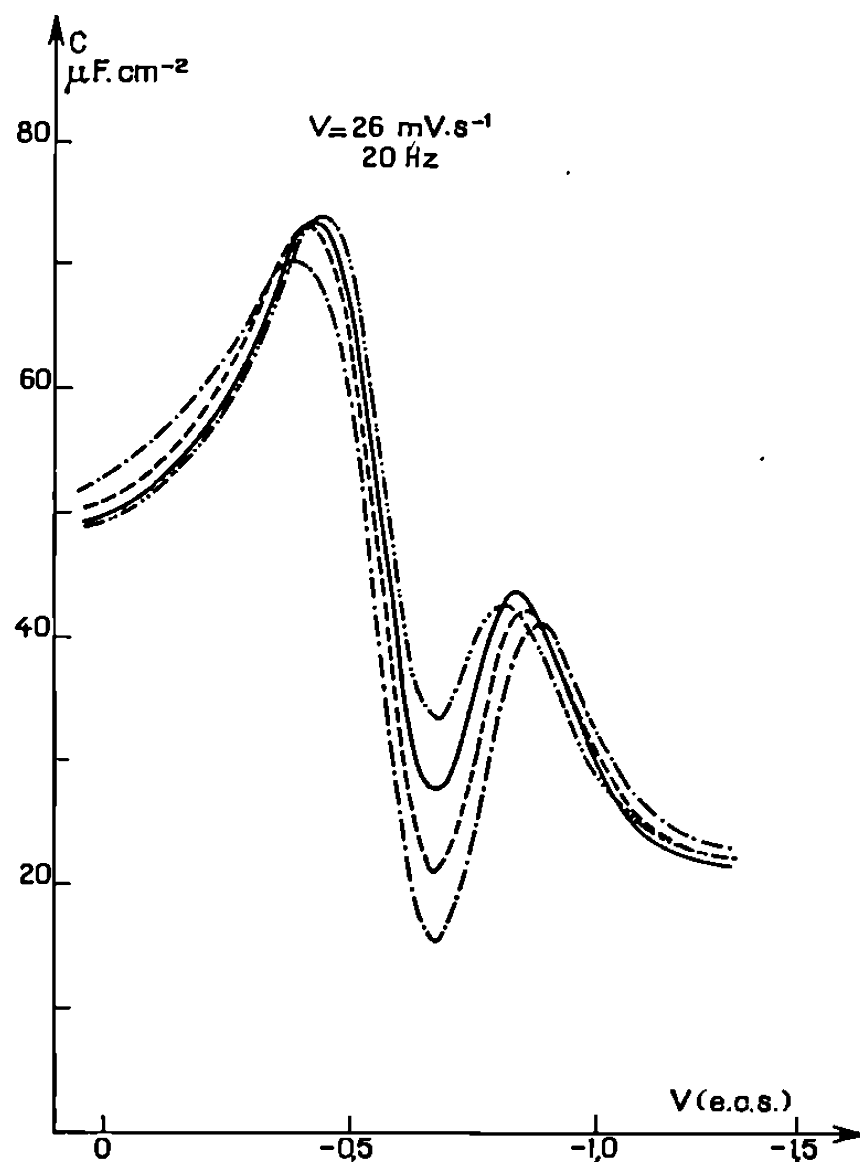


Fig. 1.

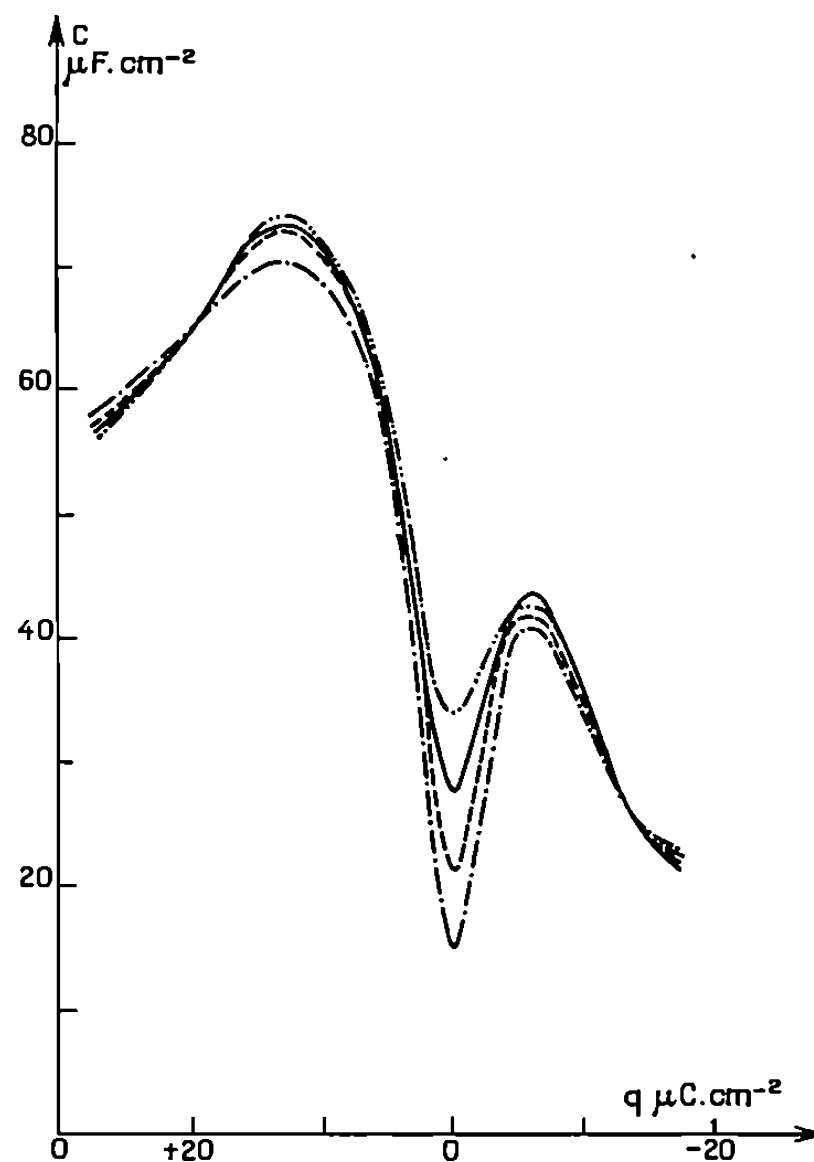


Fig. 2.

—— ·· —— 0,04 M NaF
———— 0,02 »
- - - - - - 0,01 M NaF
—— · —— 0,005 »

Fig. 1. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système face (111) de l'argent-NaF.

Fig. 2. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-charge superficielle de l'électrode du système face (111) de l'argent-NaF.

écarts sur les capacités mesurées sont de 5 % pour les différents essais à une même concentration. De — 0,45 à + 0,05 V, comme de — 1,20 à — 0,85 V, on observe un ordre inverse au précédent de la variation de la capacité avec la dilution : pour un potentiel donné la capacité est d'autant plus grande que la concentration est plus faible. Ce phénomène s'interprétera par l'analyse de la capacité différentielle non plus en fonction du potentiel, mais de la charge superficielle de l'électrode.

La représentation de la capacité en fonction de la charge q — obtenue par intégration des courbes C(V) en prenant comme potentiel où la charge s'annule celui du minimum — donne une variation de la capacité en fonction de la dilution dans le même ordre dans tout le même domaine de polarisation. Ces courbes coïncident pour les charges supérieures à $\pm 10\ \mu C.cm^{-2}$ à partir desquelles la capacité de la couche diffuse ne dépend théoriquement

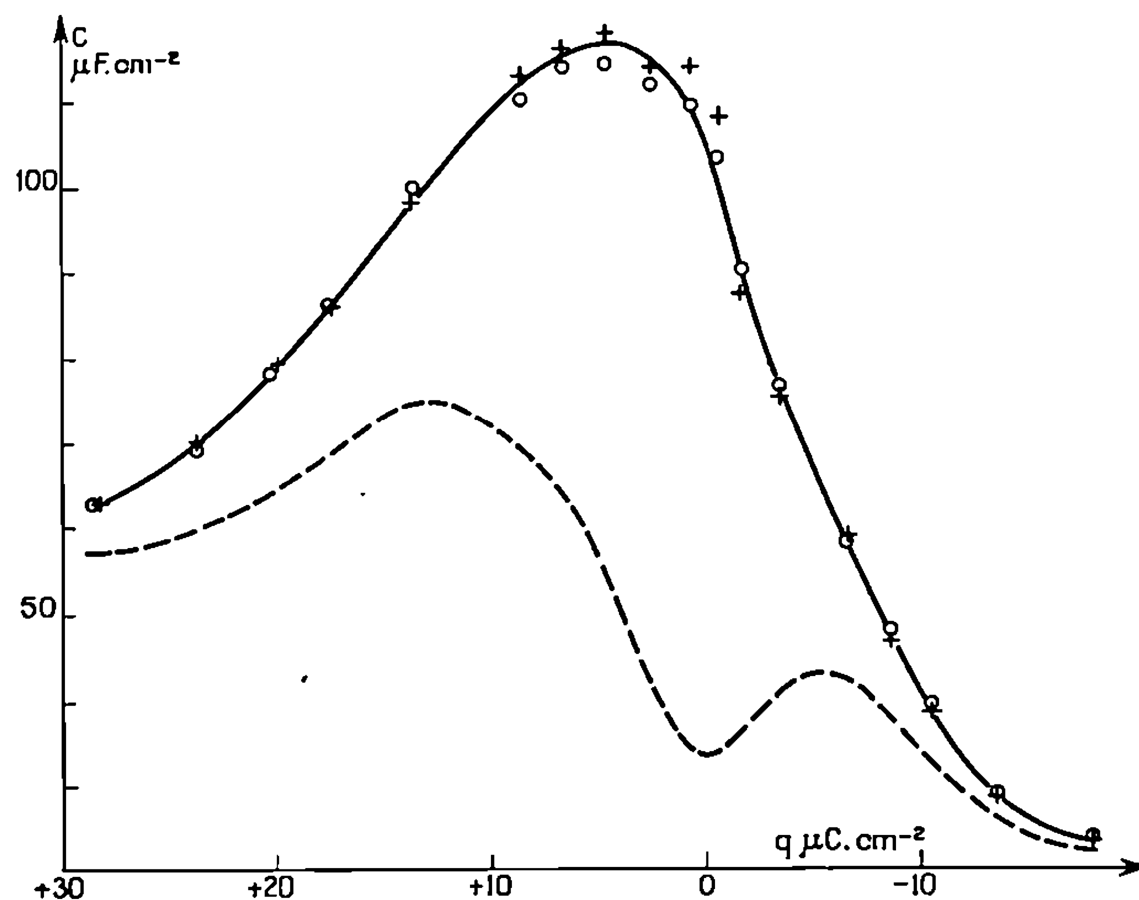


Fig. 3. — Variation de la capacité de la couche compacte calculée en fonction de la charge superficielle de l'électrode pour le système face (111) de l'argent-NaF.

——— C_c calculée : O NaF 0,04 M, + NaF 0,01 M;
— — — C_m mesurée : NaF 0,04 M.

plus de la concentration. Les accidents observés sur les courbes C(q) ont lieu alors à charge constante. A $-18\ \mu C.cm^{-2}$ la dispersion est due à la réduction des ions H^+ qui débute à une charge plus faible pour une dilution plus grande.

L'application de la relation

$$C_m^{-1} = C_c^{-1} + C_d^{-1} \tag{1}$$

reliant la capacité mesurée C_m à la capacité de la couche compacte C_c et à la capacité de la couche diffuse C_d, permet l'étude de C_m en fonction de C_d pour chaque concentration selon la théorie de la couche diffuse.

Au potentiel de charge nulle, C_c étant considérée comme indépendante de la concentration, on observe une variation linéaire de C_m^{-1} avec C_d^{-1} de coefficient angulaire 0,93. L'écart entre 0,93 et l'unité pourrait s'expliquer, ou par une surface réelle de l'électrode supérieure à la surface géométrique, ou par une adsorption spécifique de l'ion F^-. Celle-ci n'étant pas décelable, si la première hypothèse est justifiée, le coefficient de rugosité

calculé est $r = 1{,}07$, comparable à ceux très proches de l'unité, déterminés pour l'argent par d'autres auteurs [(2), (6)].

Le calcul à l'aide de la relation (1), de la capacité de la couche compacte dans tout le domaine de charge étudié, est alors possible connaissant C_m et C_d théoriques, compte tenu du coefficient de rugosité. La figure 3 représente la variation de C_c en fonction de la charge pour les solutions 0,04 et 0,01 M. On constate que pour une charge donnée, C_c est bien indépendante de la concentration, comme l'avait observé Grahame sur le mercure (7), le maximum de dispersion 4 % est de l'ordre des erreurs expérimentales.

La théorie assimilant un interphase idéalement polarisable métal-électrolyte aqueux à deux condensateurs en série se trouve donc vérifiée sur une électrode solide plane monocristalline. Il est intéressant de remarquer que pour les deux métaux, le maximum se situe à une même charge : $+4\ \mu C.cm^{-2}$.

Il reste à noter enfin les valeurs plus élevées des capacités pour l'argent que pour le mercure, en particulier dans le domaine le plus cathodique, la différence entre la capacité mesurée pour une surface réelle unité $20\ \mu F.cm^{-2}$ et celle mesurée pour le mercure $16\ \mu F.cm^{-2}$ semblent confirmer l'hypothèse qu'il existerait dans la couche compacte des interactions spécifiques non coulombiennes entre le métal et le solvant (8).

(*) Séance du 18 janvier 1970.

(1) E. S. SEVAST'YANOV et T. VITANOV, *Sov. Electrochem.*, 3, n° 3, 1967, p. 351.

(2) E. BUDEVSKI, T. VITANOV, E. S. SEVAST'YANOV et A. POPOV, *Sov. Electrochem.*, 5, n° 1, 1969, p. 79.

(3) A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1020.

(4) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.

(5) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1967, p. 221.

(6) F. CABANE-BOUTRY, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 1056.

(7) D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4819.

(8) L. H. KRISHTALIK, *Sov. Electrochem.*, 2, n° 12, 1966, p. 1354.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les produits d'autoprotolyse des mélanges eau-pyridine et les limitations du domaine d'acidobasicité.* Note (*) de M. **Jean-Louis Brisset** et Mlle **Danièle Meeroff**, présentée par M. Gaston Charlot.

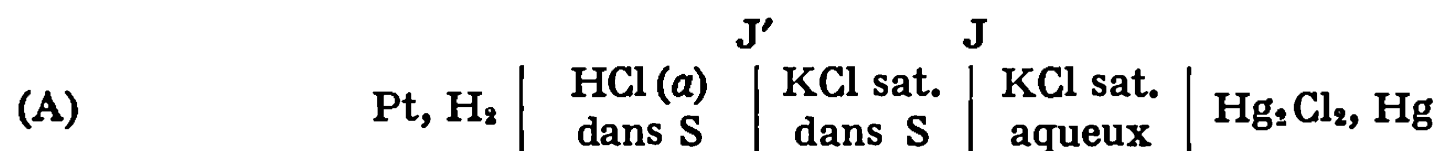
Les mélanges eau-pyridine ont été étudiés à l'aide de la pile :



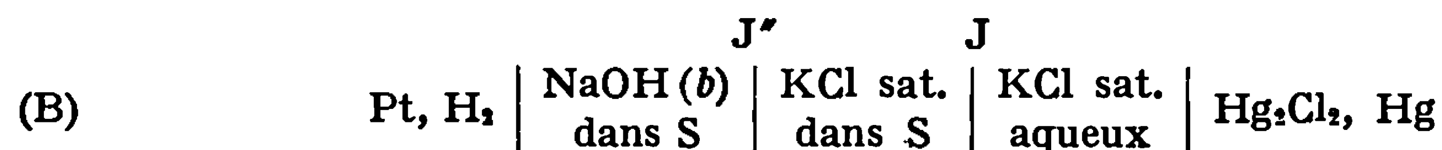
dans la gamme de concentration 9,6-78,4 % en masse. Les valeurs des f. é. m. obtenues permettent de déterminer les produits d'autoprotolyse et d'évaluer les niveaux d'acidité accessibles dans ces mélanges. Le produit d'autoprotolyse diminue plus vite ($K_s < 10^{-9}$ dès 10 % d'amine) que pour les autres solvants mixtes eau-amine et le domaine d'acidité utilisable, plus étendu, nécessite la réalisation de mélanges tampons, étudiés à l'aide d'une pile similaire.

La méthode d'investigation adoptée pour l'étude des mélanges eau-pyridine (S) a déjà été décrite [1] et a été expérimentée sur un nombre important de solvants mixtes aqueux [[2], [3], [5]]; elle fait appel aux piles :

(A)



(B)



La pile (C) :



résulte d'une association convenable des piles (A) et (B) et sa force électromotrice, qui s'exprime par $E_B - E_A$, conduit au calcul du produit d'autoprotolyse :

$$E_C = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,(pK_s + 2\log c + 2\log\gamma_\pm) + E_{J''} - E_{J'},$$

dans le cas de concentrations égales ($a = b = c$) en soude et en acide chlorhydrique.

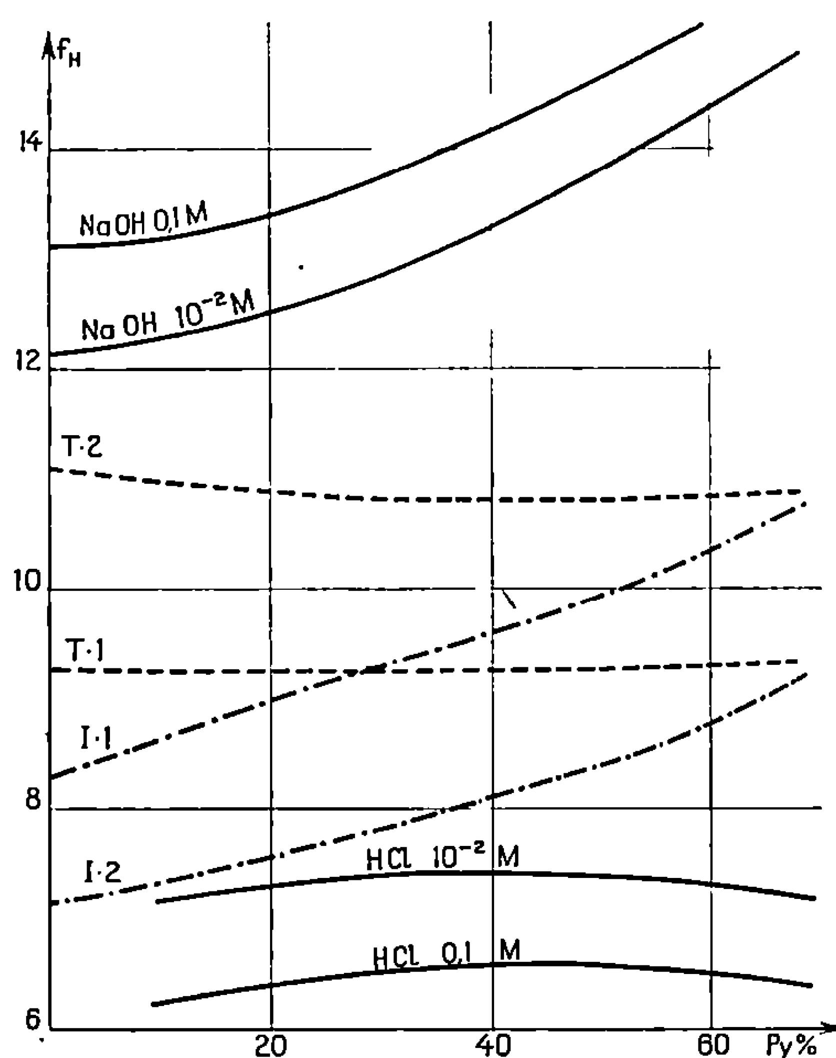
TABLEAU I.

Produit ionique des mélanges eau-pyridine en fonction du pourcentage en masse de pyridine.

Pyridine (% m)	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.
pK_s	$9{,}1_4$	$9{,}3_2$	$9{,}5_7$	$9{,}9_6$	$10{,}5_5$	$11{,}2_7$	$12{,}5$

Les potentiels de diffusion $E_{J''}$ et $E_{J'}$ sont voisins malgré la démixtion des solutions saturées de KCl lorsque S est riche en pyridine car la même phase (saturée en KCl) a été utilisée pour réaliser les piles (A) et (B). Ce mode opératoire permet de compenser la force électromotrice introduite par une différence de composition du solvant S entre les compartiments extrêmes et médian de la pile (C).

Les valeurs du pK_s ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I. Elles passent par un minimum d'environ 9 avant 10 % d'amine et dépassent 11 dès 60 %. L'étendue du domaine d'acidobasicité utilisable place ainsi



ces milieux entre les solvants hydroalcooliques (propanol, isopropanol, etc.) et les mélanges d'eau et d'amines aliphatiques (butylamine, éthylène diamine, hydrazine, etc.) [3] ainsi que l'on pouvait le prévoir à partir du pK_a de l'ion pyridinium en milieu aqueux [1].

Les niveaux d'acidité, évalués en présence de soude à partir des f. é. m. des piles (B) au moyen de la fonction $f_H = (E - \pi^0_{\text{calomel}})\, F/2{,}3\, RT$ (*fig.*), sont comparables à ceux des mélanges aqueux de butylamine, diéthylaminoéthanol (DEA) ou éthanolamine tandis que la divergence du faisceau des courbes f_H rapproche plus particulièrement la pyridine du DEA, avec toutefois les valeurs du produit d'autoprotolyse K_s plus fortes pour les solvants mixtes eau-DEA.

Cette étude a été complétée par la réalisation de piles du type


Pt, H_2 | Tampon 10^{-2} M dans S | KCl sat. dans S | KCl sat. aqueux | Calomel

dans lesquelles interviennent un grand nombre de tampons. Dans cette Note ([4]) nous avons choisi à titre d'exemple des couples du type BH^+/B, dont les pK_a, reportés dans le tableau II, ont été calculés selon une méthode exposée antérieurement ([5]) et dont les niveaux d'acidité exprimés dans l'échelle f_H varient très peu en fonction de la composition du solvant mixte.

TABLEAU II.

pK_a de quelques couples dans les mélanges d'eau et de pyridine.

Pyridine (% m)	0.	10.	30.	50.	70.
T 1	9,2	$4,0_8$	$4,0_4$	$3,9_0$	$4,1_3$
T 2	11,0	$5,8_0$	$5,5_0$	$5,4_4$	$5,6_9$
I 1	8,4	$3,5_6$	$4,0_0$	$4,5_5$	$5,6_5$
I 2	7,1	$2,1_6$	$2,5_2$	$3,0_4$	$4,1_6$

pK_a calculés à partir du pS^+ de mélanges tampons : T 1 : NH_3/NH_4^+; T 2 : 1.6-hexane diamine/1.6-hexane diaminium.
Indicateurs : nitro-3 phénol (I 1) et nitro-4 phénol (I 2).

Ces résultats ont eu une application immédiate dans la détermination des constantes d'acidité d'indicateurs colorés : nitrophénols, nitroanilines, nitroindazoles, etc. et nous avons reporté sur la figure les niveaux d'acidité des méta et para-nitrophénols. La forme particulière de la courbe de limitation inférieure $[(H^+) = 1]$ implique que les pK_a des divers systèmes rapportés au milieu d'étude (tableau II) passent par un minimum très accentué ainsi que l'avaient signalé Wilski et Kortüm ([6]) à propos du dinitro-2.6 phénol. Par ailleurs, cette courbe de limitation présente un palier au voisinage de 5,15, ce qui correspond très correctement à l'estimation qui pouvait être faite à partir du pK_a de l'ion pyridinium en milieux aqueux ($pK_a = 5,2$).

(*) Séance du 1er février 1971.

([1]) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 201.
([2]) R. Gaboriaud, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1155; J.-Cl. Hallé, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1851.
([3]) R. Gaboriaud et J.-L. Brisset, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1715; J.-L. Brisset, R. Gaboriaud et R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1726.
([4]) R. Schaal, J.-L. Brisset et R. Gaboriaud (à paraître).
([5]) R. Gaboriaud, R. Schaal et O. Fillaux, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 730.
([6]) H. Wilski et G. Kortüm, *Z. Phys. Chem.*, N. F., Bd 5, H 5/6, 1955, p. 333-343.

(Laboratoire de Physicochimie des Solutions, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Thiocyanation et sélénocyanation par voie électrochimique en milieu organique.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Gérard Pierre**, présentée par M. Louis Néel.

L'obtention des dimères $(SCN)_2$ et $(SeCN)_2$ par oxydation électrochimique des ions SCN^- et $SeCN^-$ au sein de l'acétonitrile est mise à profit pour préparer divers composés aromatiques thiocyanés et sélénocyanés.

Dans les deux Notes que nous avons consacrées antérieurement à l'oxydation électrochimique des ions thiocyanate (1) et sélénocyanate (2) dans l'acétonitrile, nous avons signalé que lorsque ces oxydations sont effectuées en présence de certains substrats organiques, elles peuvent constituer des méthodes de thiocyanation et de sélénocyanation satisfaisantes. La présente Note se propose de donner plus de détails sur les possibilités synthétiques qui ont été ainsi mises en évidence.

Les procédés de thiocyanation et de sélénocyanation qui sont décrits dans la littérature comportent tous la préparation extemporanée du thiocyanogène $(SCN)_2$ et du sélénocyanogène $(SeCN)_2$ soit par voie chimique [(3), (4)], soit par voie électrochimique [(5), (6)]. Il est vraisemblable qu'il en est de même pour les méthodes de sélénocyanation qui utilisent le sélénocyanate de sélénium $Se(SeCN)_2$ [(7), (8)] puisque nous avons montré (2) que ce composé fournit spontanément du sélénocyanogène.

L'obtention de thiocyanogène et de sélénocyanogène par oxydation à potentiel contrôlé, en milieu organique, des ions SCN^- et $SeCN^-$ présentait *a priori* au moins deux avantages. Le contrôle du potentiel devait en effet éviter d'oxyder le substrat organique à condition, toutefois, que le potentiel d'oxydation de celui-ci soit supérieur aux potentiels d'oxydation des ions SCN^- et $SeCN^-$ (respectivement $0{,}32 \pm 0{,}02$ et $0{,}06 \pm 0{,}02$ V par rapport au système $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M dans l'acétonitrile). En outre, le milieu organique aussi déshydraté que possible devait favoriser un rendement de substitution élevé puisque diverses observations ont montré antérieurement (9) que l'eau réagit avec les dimères $(SCN)_2$ et $(SeCN)_2$. C'est d'ailleurs cette réaction qui explique sans doute la modicité de certains rendements rapportés jusqu'ici, en particulier à propos des sélénocyanations électrochimiques en milieux hydroorganiques (10 à 20 % pour des anilines substituées) (6).

Le tableau réunit les résultats obtenus avec divers composés dont on connaissait déjà les dérivés thiocyanés ou sélénocyanés. La cellule utilisée a été décrite par ailleurs (10); son anode est constituée par une plaque de platine et l'électrolyte est maintenu vers —10°C afin de stabiliser le thiocyanogène et le sélénocyanogène [(1), (2)] dont la réaction avec le composé organique peut demander plusieurs heures.

TABLEAU.

Produits obtenus par thiocyanation et sélénocyanation électrochimiques dans l'acétonitrile.

Composé initial.	$E_{1/2}$ (a).	E_{anode} (a).	Composé obtenu (b).	F (°C).	F_{litt} (°C) (réf.).	Rdt % (c).
Aniline	0,63	0,40	SCN-4	54	57 (12)	78
		0,25	SeCN-4	88	86 (4)	70
N-méthylaniline	0,59	0,35	SCN-4	43	43 (12)	65
		0,25	SeCN-4	48	46 et 50 (4)	62
N, N-diméthylaniline (d)	0,41	0,20	SeCN-4	105	105 (4)	70
N-éthylaniline	0,54	0,35	SCN-4	54	55 (12)	55
		0,25	SeCN-4	87	82 (4)	72
N, N-diéthylaniline (d)	0,37	0,20	SeCN-4	53	55 (4)	65
o-toluidine	0,53	0,35	SCN-4	69	70 (14)	70
		0,25	SeCN-4	94	97 (4)	75
m-toluidine	0,56	0,35	SCN-4	82	83 (14)	62
		0,25	SeCN-4	95	92 (4)	68
Phénol (e)	1,25	0,6	SCN-4	61	61 (13)	70

(a) En volts par rapport au système Ag/Ag^+ 10^{-2}M dans l'acétonitrile.

(b) Structures démontrées par l'analyse centésimale et les méthodes spectroscopiques habituelles.

(c) En produit pur après une recristallisation dans l'éther de pétrole 40-60 par rapport au composé *organique* initial, l'électrolyse étant effectuée de façon exhaustive sur la quantité stœchiométrique du sel *minéral*. Les rendements en produits bruts sont compris entre 95 et 100 %.

(d) Ces composés ont des potentiels d'oxydation trop proches de celui de l'ion SCN^- pour que l'on puisse oxyder sélectivement ce dernier.

(e) Ce composé réagit trop lentement avec $(SeCN)_2$ pour que l'on puisse isoler son dérivé sélénocyané.

Deux procédures expérimentales ont été utilisées. Dans la première l'électrolyse est menée en présence d'électrolyte indifférent ($LiClO_4$ 10^{-1}M), la quantité stœchiométrique de thiocyanate ou de sélénocyanate de potassium étant oxydée de façon exhaustive. Dans la seconde méthode, le thiocyanate ou le sélénocyante de potassium est à la concentration 5.10^{-2} M et il joue le rôle d'électrolyte indifférent. La première méthode dispense de l'utilisation d'un excès de thiocyanate ou de sélénocyanate. En outre, dans le cas de la sélénocyanation, elle évite la formation de l'association $(SeCN)_3^-$ se produisant entre sélénocyanogène et ion sélénocyanate (11). Cette association réagissant avec les substrats organiques moins vite que le dimère $(SeCN)_2$ (11), cette méthode fournit donc les composés substitués plus rapidement et avec un rendement légèrement supérieur vis-à-vis de l'ion $SeCN^-$ consommé.

Les détails du mécanisme des réactions de thiocyanation et de sélénocyanation observées dans le présent travail feront l'objet d'une publication ultérieure ([11]) qui montrera en outre que certains composés qui ne réagissent pas avec les dimères $(SCN)_2$ et $(SeCN)_2$ peuvent néanmoins être substitués.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

([1]) G. Cauquis et G. Pierre, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 883.
([2]) G. Cauquis et G. Pierre, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 740.
([3]) H. P. Kaufmann et E. Weber, *Arch. Pharm.*, 267, 1923, p. 192.
([4]) L. B. Agenäs, *Arkiv. für Kemi.*, 30, 1969, p. 417.
([5]) E. L. Helwig, Brevet américain n° 1.816.848 du 3 octobre 1929.
([6]) N. N. Melnikov, S. I. Slyarenko et F. M. Cherkasova, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 9, 1939, p. 1819 (*C. A.*, 34, 3699_4); *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 14, 1944, p. 113 (*C. A.*, 35, 3615_4); *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 16, 1946, p. 1025 (*C. A.*, 41, 2697_d).
([7]) F. Challenger, A. T. Peters et J. Halevy, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1648.
([8]) T. W. Campbell et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1029.
([9]) *Voir* les références citées dans ([1]) et ([2]).
([10]) G. Cauquis et B. Haemmerlé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2000.
([11]) G. Cauquis et G. Pierre (à paraître).
([12]) R. Riemeschneider, F. Wojahn et G. Orlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5905.
([13]) A. A. Petrov, G. A. Balaev et D. V. Ioffe, *Zhur. Obshchei Khim.*, 23, 1953, p. 663 (*C. A.*, 48, 7584_b).
([14]) E. Söderbäck, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1851.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
Cedex 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère*
et *Faculté des Sciences de Grenoble.*)

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Variations des fréquences des bandes d'absorption* (1250-350 cm^{-1}) *de zéolithes* Y *désaluminées en fonction de la concentration en aluminium.* Note (*) de M. **Pierre Pichat**, Mme **Réjane Beaumont** et Mlle **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

Des zéolithes désaluminées ont été préparées en traitant une zéolithe synthétique Y par l'acide E. D. T. A. Les fréquences de cinq de leurs bandes d'absorption situées dans la région 1200-350 cm^{-1} sont inversement proportionnelles aux rapports Al/(Al + Si) tant que ce rapport reste supérieur à 0,16. Les droites obtenues prolongent celles tracées précédemment par d'autres auteurs pour des zéolithes X ou Y à teneurs en aluminium plus élevées que la zéolithe initiale. On en déduit qu'une attaque modérée des zéolithes Y par l'acide E. D. T. A. ne modifie pas sensiblement leur structure.

Pour divers silicoaluminates, plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont constaté que les fréquences de certaines des bandes M—O (M mis pour Al ou Si) de la région 1200-350 cm^{-1} sont inversement proportionnelles au rapport Al/(Al + Si). La plus grande longueur des liaisons Al—O par rapport aux liaisons Si—O et le caractère moins électronégatif de l'aluminium par rapport au silicium expliquent la diminution de la constante de force M—O quand la teneur en aluminium croît. La linéarité de la relation fréquence-concentration en aluminium proviendrait de la stabilité du mode d'arrangement des tétraèdres MO_4. Cette linéarité est d'autant mieux respectée que les silicoaluminates possèdent la même structure : c'est le cas des zéolithes X ou Y étudiées antérieurement [(1), (2), (3)].

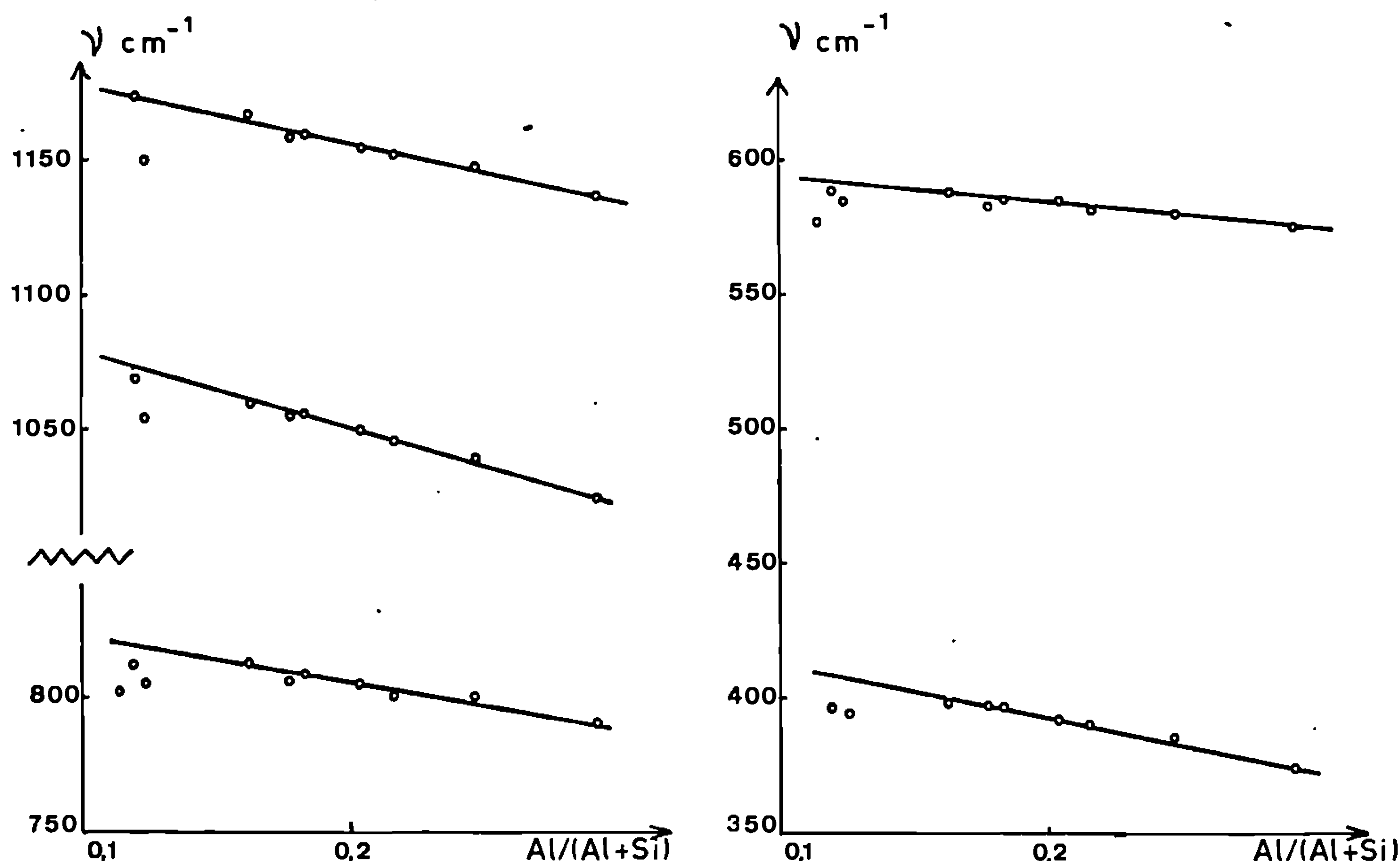
Par conséquent, cette propriété peut permettre de déterminer si une élimination progressive de l'aluminium d'une zéolithe perturbe la structure initiale.

Nous avons donc préparé des zéolithes désaluminées selon la méthode décrite par Kerr (5), c'est-à-dire en traitant par l'acide éthylène diaminotétracétique (E. D. T. A.) une suspension aqueuse d'une zéolithe Y (Linde) ammoniée. Les solides obtenus sont ensuite traités à 550°C sous courant d'air sec.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide des spectrophotomètres « Perkin-Elmer » n° 125 (1300-400 cm^{-1}) ou 225 (400-300 cm^{-1}). Les pastilles employées contenaient 1,5 mg de zéolithe pour 1 g de KBr. Il a été vérifié que les fréquences tirées des spectres des zéolithes, mouillées au nujol, sont identiques.

L'allure générale des spectres des zéolithes désaluminées reste sensiblement la même dans la région 1300-300 cm^{-1} pour les rapports Al/(Al + Si) supérieurs à 0,16. Cela nous a permis de tracer les droites de la figure pour les bandes à environ 1150 et 1050 cm^{-1} (vibrations de valence asymétriques O—M—O), 800 cm^{-1} (vibrations de valence

symétriques O—M—O), 585 cm^{-1} (vibrations des prismes hexagonaux) et 395 cm^{-1} (vibrations de pulsation des anneaux formant l'ouverture des pores ?); ces attributions sont celles de Flanigen et coll. (3). Les points correspondants aux échantillons pour lesquels Al/(Al + Si) est supérieur à 0,16 sont convenablement alignés sur ces droites. Cependant, les fréquences observées pour les vibrations de la zéolithe synthétique initiale diffèrent



Variations des fréquences des bandes d'absorption en fonction de la concentration en aluminium.

légèrement de celles notées auparavant [(1), (2), (3)]. Cela provient vraisemblablement de l'influence du cation (H^+ au lieu de Na^+) et des traitements subis par la zéolithe ainsi que l'ont montré Zhdanov et coll. (4). En revanche, le tableau indique que les pentes des droites de la figure pour les zéolithes désaluminées protonées sont voisines de celles trouvées précédemment [(1), (2), (3)] pour des zéolithes X ou Y sodées à teneurs en aluminium plus élevées que la zéolithe industrielle initiale. Cela prouve

TABLEAU.

Pentes des droites (en cm^{-1}/0,1 fraction atomique d'aluminium).

		Fréquences (cm^{-1}).				
	Al/(Al + Si).	1150.	1050.	800.	585.	395.
Présent travail.....	0,292–0,16	21	23,5	17	9,5	10,5
Réf. (1)............	0,475–0,282	–	–	15,5	7,5	–
Réf. (2)............	0,455–0,292	–	23,5	22	9,5	–
Réf. (3)............	0,455–0,261	–	20	23	9	11

la stabilité du mode d'arrangement des tétraèdres de ces zéolithes pour un assez large domaine de valeurs du rapport Al/(Al + Si) : 0,16 à 0,475 environ. Il est toutefois très important de remarquer que les études antérieures concernaient des zéolithes sans déficit en aluminium ou silicium, tandis que le présent travail montre qu'il est possible d'éliminer une partie de l'aluminium sans affecter la relation linéaire fréquence-concentration en aluminium.

En dessous de la valeur limite 0,16, l'existence d'une notable proportion de phase amorphe est révélée par la dispersion des points expérimentaux de la figure et par la modification de l'allure générale des spectres. Cette limite correspond à peu près à l'élimination d'un atome d'aluminium sur deux de la zéolithe de départ et coïncide aussi avec le début de l'élimination du silicium. Il est intéressant de remarquer qu'elle borne également le domaine d'existence des tectosilicates naturels ([4]), groupe auquel appartiennent les zéolithes.

Les spectres infrarouges de ces zéolithes désaluminées seront présentés et discutés plus en détail dans une publication ultérieure.

Mme M. C. Bertrand a exécuté une partie du travail expérimental.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, V. L Lygin et T. L. Titova, *Russian J. Phys. Chem.*, 38, 1964, p. 1299.
([2]) A. C. Wright, J. P. Rupert et W. T. Granquist, *Amer. Mineralogist*, 53, 1968, p. 1293.
([3]) E. M. Flanigen, H. Khatami et H. A. Szymanski, *2nd International Conference on Moleeular Sieve Zeolites*, Worcester, 1970, Preprints p. 460.
([4]) R. G. Milkey, *Amer. Mineralogist*, 45, 1960, p. 990.
([5]) G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2594.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Chimie industrielle,*
Faculté des Sciences,
69-*Lyon, Rhône.*)

CHIMIE DE COORDINATION. — *Obtention et caractérisation par spectroscopie de RMN* (^{11}B, ^{31}P, ^{1}H) *des complexes formés par le borane* (BH_3) *et les alcoxychlorophosphines* ($P(OR)_{3-n}Cl_n$). Note (*) de MM. **Claude Jouany, Patrick Cassoux** et **Gérard Jugie**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'action directe du diborane gazeux sur les alcoxychlorophosphines permet d'obtenir les complexes de formule générale $Cl_n(RO)_{3-n}P \rightarrow BH_3$. La présence d'une liaison donneur-accepteur $P \rightarrow B$ au sein de leur structure est confirmée par spectroscopie de RMN (^{11}B, ^{31}P et ^{1}H).

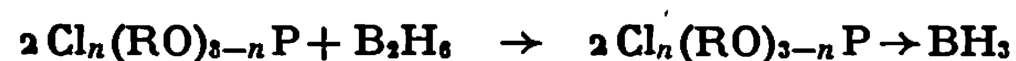
L'étude des propriétés générales de la liaison de coordination $P \rightarrow B$ nous a amenés à préparer des complexes de formule générale $(XYZ)P \rightarrow B(X'Y'Z')$ présentant des substituants variés aussi bien autour de l'atome de bore que de l'atome de phosphore [(1), (2)] et dans un article récent (3) nous avons envisagé l'influence exercée sur les propriétés de cette liaison donneur-accepteur par l'introduction d'atomes d'halogène (Cl ou Br) au voisinage de l'accepteur. Poursuivant cet examen systématique, nous présentons dans cette Note, les résultats relatifs aux séries

(I) $Cl(RO)_2P \rightarrow BH_3$;

(II) $Cl_2(RO)P \rightarrow BH_3$

pour lesquelles l'introduction de l'halogène se fait sur le donneur. Ces complexes n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune description dans la littérature.

Mode d'obtention. — Pour préparer les composés envisagés nous avons utilisé l'action directe d'un excès de diborane gazeux sur les phosphines convenables suivant



$$2\,Cl_n(RO)_{3-n}P + B_2H_6 \rightarrow 2\,Cl_n(RO)_{3-n}P \rightarrow BH_3$$

L'évolution de la réaction a été suivie grâce à la spectroscopie de résonance magnétique du noyau ^{31}P en comparant les intensités des pics attribuables respectivement aux donneurs libres et complexés.

Tableau I.

Composés.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R_M (cm³).	ρ_M (0,5780) (μr).	$\chi_M \cdot 10^6$ (u. é. m. C. G. S.).
$Cl(CH_3O)_2P \rightarrow BH_3$ ...	64/13	$1,440_5$	1,1032	34,0	709	— 82
$Cl(C_2H_5O)_2P \rightarrow BH_3$ ...	77/11	$1,437_5$	1,0201	43,8	857	—106
$Cl(C_4H_9O)_2P \rightarrow BH_3$ ...	94/1,5	$1,445_8$	0,9695	62,3	1150	—152

La réaction est totale pour les dialcoxychlorophosphines et les complexes obtenus peuvent être purifiés par distillations fractionnées. Leurs principales constantes physiques sont réunies dans le tableau I; les grandeurs moléculaires — réfraction (R_M), rotation (ρ_M) et susceptibilité (χ_M) magnétiques — ont été déterminées dans les conditions habituelles au laboratoire ([4]). Les résultats de leur analyse effectuée par le Service Central de Microanalyse du C. N. R. S. sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composés.		C.	H.	P.	B.	Cl.
$Cl(CH_3O)_2P \rightarrow BH_3$	th.......	16,87	6,37	21,76	7,56	24,91
	tr.......	17,01	6,11	21,58	7,99	24,71
$Cl(C_2H_5O)_2P \rightarrow BH_3$	th.......	28,20	7,69	18,18	6,34	20,80
	tr.......	28,48	7,73	18,05	6,58	–
$Cl(C_4H_9O)_2P \rightarrow BH_3$	th.......	42,42	9,34	13,86	4,77	15,65
	tr.......	42,59	9,26	13,78	5,19	15,80

Au contraire, il nous a été impossible de parvenir à une complexation totale des alcoxydichlorophosphines et les tentatives faites pour isoler les produits d'addition ou pour en obtenir des solutions pures à partir des mélanges réactionnels se sont révélées infructueuses. Nous pensons que la réaction de formation est, en fait, dans ce cas un équilibre.

La nature de ces composés a pu être cependant précisée sans ambiguïté par spectroscopie de RMN.

TABLEAU III.

Composé	$\delta\,^{11}B$.	$^1J_{\underline{B}H}$.	$^1J_{\underline{B}P}$.	$\delta\,^{31}P$.	$\delta_{C\underline{H}_3}$.	$\delta_{C\underline{H}_2}$.	$^3J_{POC\underline{H}}$.	$\delta_{B\underline{H}}$.	$^1J_{B\underline{H}}$.	$^2J_{PB\underline{H}}$.
$Cl(CH_3O)_2P \rightarrow BH_3$:	38	101	67	—29	—3,88	–	12,8	—0,8	102	16
$Cl(C_2H_5O)_2P \rightarrow BH_3$:	39	104	72	—28	—1,40	—4,22	9,0	—0,75	103	–
$Cl(C_4H_9O)_2P \rightarrow BH_3$:	39	–	–	—29	–	–	–	–	–	–
$Cl_2(CH_3O)P \rightarrow BH_3$:	30	106	–	—41	—4,02	–	14,8	—1,31	106	9
$Cl_2(C_2H_5O)P \rightarrow BH_3$:	31	110	22	—40	—1,44	–	–	–	≅100	–
$Cl_2(C_4H_9O)P \rightarrow BH_3$:	31	110	–	—41	–	–	–	–	–	–

Les spectres de RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre opérant à 19,25 MHz pour ^{11}B, 24,29 MHz pour ^{31}P et 60,00 MHz pour ^1H. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (10^{-6}) et les constantes de couplage en hertz (Hz). Les étalons utilisés sont respectivement $(C\underline{H}_3)_4Si$ interne, $(C_2H_5)_2O \rightarrow \underline{B}F_3$ externe et $\underline{P}_4O_6$ externe. Dans le cas des spectres de résonance du noyau ^1H les produits ont été examinés en solution dans CH_2Cl_2 à des concentrations voisines de 10 %.

Les spectres de RMN (^{11}B, ^{31}P et ^{1}H). — Les spectres les plus significatifs de la nature des composés envisagés ici sont, encore une fois, ceux du noyau ^{11}B; en effet, pour ces deux séries, le signal de résonance se décompose en un octuplet — plus ou moins bien résolu suivant la nature du radical R — qui résulte de l'interaction du bore avec, d'une part, la particule complexe formée par les trois noyaux d'hydrogène ($I_T = 3/2$) et, d'autre part, le noyau de phosphore ($I = 1/2$). Ces figures de résonance constituent à elles seules une première preuve de l'édification du motif $\geqslant P \rightarrow BH_3$.

En ce qui concerne le noyau ^{31}P, tous les spectres sont constitués par un pic large, non résolu, nettement déplacé ($\simeq 27.10^{-6}$) vers les champs forts par rapport à celui du ligand libre, nouvelle preuve de l'utilisation du doublet libre porté par l'atome de phosphore. Ce glissement est d'ailleurs comparable à celui ($+ 22.10^{-6}$) observé pour les trialcoxyphosphines-boranes (4).

L'étude RMN ^{1}H est limitée aux termes méthyliques et éthyliques. Dans les spectres obtenus deux parties principales se distinguent :

— d'une part, les massifs de résonance des protons des rameaux alcoxylés liés au phosphore. Ils sont déplacés vers les champs faibles par rapport à ceux relatifs aux phosphines libres, ce phénomène est caractéristique de la complexation;

— d'autre part, la figure de résonance des noyaux $B—\underline{\underline{H}}$, constitués par un quadruplet (intervention du couplage $^{1}J_{B-H}$) dont chaque membre subit à son tour un dédoublement (couplage $^{2}J_{P-B-H}$) qui est significatif de la proximité du noyau ^{31}P.

L'allure de ces divers spectres ainsi que les valeurs des paramètres issus de l'analyse des spectres (J et δ) constituent un faisceau convergent de preuves de la structure des complexes des séries I et II : malgré la présence d'autres donneurs potentiels (O, Cl) au sein des coordinats phosphorés libres, la liaison dative $P \rightarrow B$ est, comme on pouvait le prévoir, la seule à s'édifier.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) G. Jugie et J.-P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 838.
(2) J.-P. Laussac, G. Jugie et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 698.
(3) G. Jugie, J.-P. Laussac et J.-P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4238.
(4) *Cf.*, par exemple, J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 677.

(Département de Chimie inorganique
de l'Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trenie-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie du fer et du chrome dans le cuivre pur.* Note (*) de MM. **Gérard Barreau**, **Gérard Brunel** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion en volume, à dilution infinie. du fer et du chrome radioactifs dans le cuivre pur ont été mesurés par la méthode de Gruzin généralisée. Les valeurs des paramètres caractéristiques correspondant à ces processus sont les suivants :

$$^{59}\text{Fe}\begin{cases} D_0 = 1{,}36\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \\ Q_v = 52\ 000\ \text{cal/at-g}; \end{cases} \qquad ^{51}\text{Cr}\begin{cases} D_0 = 1{,}02\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \\ Q_v = 53\ 500\ \text{cal/at-g}. \end{cases}$$

Nous nous sommes proposés d'étudier, à l'aide des radiotraceurs ^{59}Fe et ^{51}Cr, l'hétérodiffusion en volume à dilution infinie dans le cuivre O. F. H. C. Cette étude a été effectuée dans l'intervalle de températures comprises entre 460 et 1070°C pour le ^{59}Fe, et entre 800 et 1070°C pour le ^{51}Cr. Nous avons donc pu calculer les coefficients de diffusion en volume du chrome et du fer dans le cuivre; parallèlement, nous avons tenté de déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains du fer dans le cuivre O. F. H. C.

Le cuivre O. F. H. C. utilisé avait la composition chimique suivante : $P < 3.10^{-6}$; $S < 40.10^{-6}$; $Zn < 3.10^{-6}$; $Mg < 1.10^{-6}$; $Pb < 10.10^{-6}$.

Les coefficients de diffusion en volume D_v du ^{59}Fe ont été déterminés à partir d'échantillons polycristallins (taille moyenne des grains $\geqq 250\ \mu$) ou en utilisant des monocristaux de cuivre. Le cuivre monocristallin a été employé à $T < 800$°C afin d'éviter tout effet parasite de diffusion intergranulaire. Ces monocristaux ont été préparés par solidification progressive [méthode décrite et utilisée par Ferran ([1])].

Les coefficients de diffusion D_v du ^{51}Cr n'ont été déterminés qu'à partir d'échantillons polycristallins de cuivre, la température des recuits de diffusion étant supérieure à 800°C. Nous avons bien essayé d'effectuer des recuits à plus basse température, mais du fait de la longue durée de ces recuits et de la période relativement courte de l'isotope considéré, la distribution de l'activité résiduelle n'a pu être déterminée avec suffisamment de précision.

Après dépôt électrolytique de fer (^{59}Fe) ou après chromage au tampon (^{51}Cr), les échantillons ont été scellés sous vide dans des ampoules de quartz, puis recuits à différentes températures pendant des temps déterminés. Les courbes activité résiduelle-pénétration, obtenues par spectrométrie γ, ont été dépouillées par la méthode de Gruzin généralisée [([2]) à ([5])], en tenant compte des faibles valeurs, calculées expérimentalement, des coefficients d'absorption μ des rayonnements émis respectivement par ^{59}Fe et ^{51}Cr, soit

$$\mu_{Fe} = 0{,}53\ \text{cm}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \mu_{Cr} = 0{,}26\ \text{cm}^{-1}.$$

Sur la figure 1, les valeurs des coefficients D_v du fer dans le cuivre pur ont été portées en fonction de $1/T°K$. Ces résultats exploités par la méthode des moindres carrés, conduisent à l'équation suivante :

$$D_v Fe(cm^2.s^{-1}) = 1{,}36 \exp\left(-\frac{52\,000}{RT}\right).$$

Les constantes $D_0 = 1{,}36\ cm^2.s^{-1}$ et $Q_v = 52 \pm 1$ kcal/at-g sont en excellent accord avec les valeurs publiées récemment par Mackliet [6] et

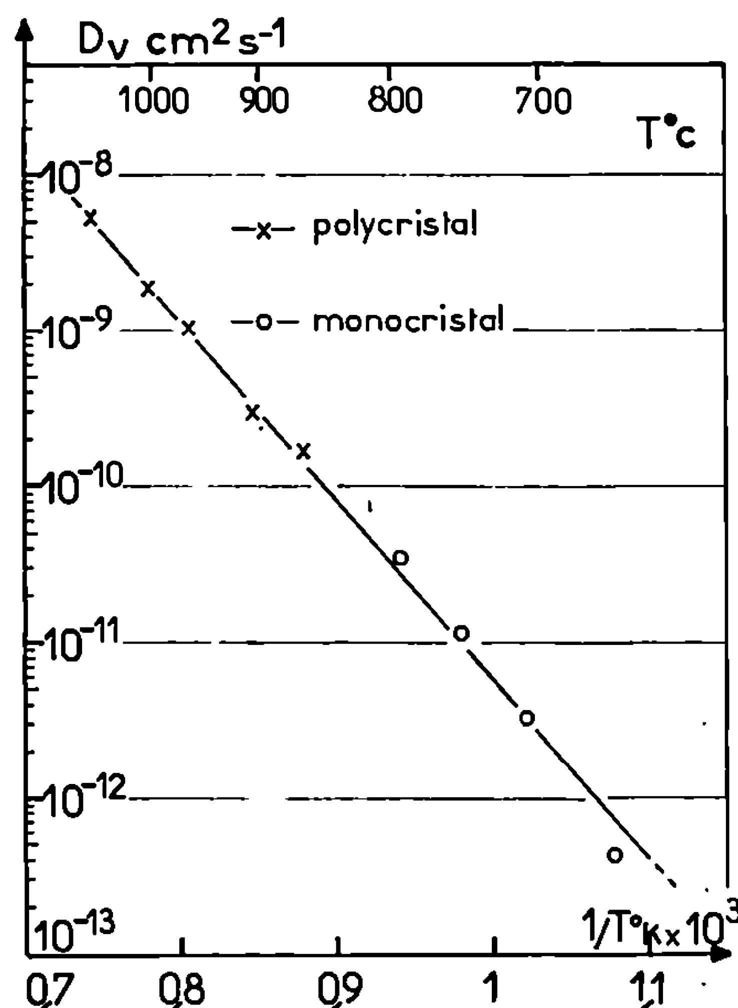


Fig. 1.

Mullen [7] et les complètent dans le domaine des basses températures ($T < 700°C$).

Nous avons effectué les mêmes expériences (temps de recuit et températures identiques) en remplaçant successivement le cuivre pur par deux alliages faiblement chargés utilisés comme conducteurs électriques : Cu O. F. H. C. + 0,12 % pds Zr et Cu O. F. H. C. + 0,8 % pds Cr; les valeurs des coefficients D_v obtenues sont similaires à celles trouvées dans le cas du cuivre pur. Les éléments chrome et zirconium sont sans influence notable sur les valeurs des coefficients de diffusion en volume, du moins dans la mesure où ils sont ajoutés en faible quantité au cuivre de base. Cette conclusion est à rapprocher de celle qui avait été déduite antérieurement des mesures de diffusion de ^{110}Ag dans ces mêmes alliages [8].

Par autoradiographie, sur polycristaux de cuivre O. F. H. C., nous avons pu mettre en évidence une contribution notable du processus de diffusion intergranulaire en dessous de 700°C, nous avons calculé à l'aide de la méthode de Fisher [9] les valeurs des produits $D_j\delta$ caractérisant la diffusion aux joints de grains du ^{59}Fe dans le cuivre, mais les valeurs des

coefficients $D_j\delta$ obtenus nous paraissent anormalement élevées, c'est pourquoi nous n'avons pas porté ces valeurs $D_j\delta$ sur un graphique en fonction de 1/T°K; en effet, la variation de $D_j\delta$ en fonction de l'inverse de la température absolue serait de la forme

$$D_j\delta(\text{cm}^3.\text{s}^{-1}) = 6{,}04.10^{-3}\left(-\frac{50\,500 \pm 10\,000}{RT}\right).$$

Toutefois, il faut souligner que les valeurs des constantes D_0 et Q_j sont approximatives. En effet, l'isotope ^{59}Fe a une courte période : 45 jours,

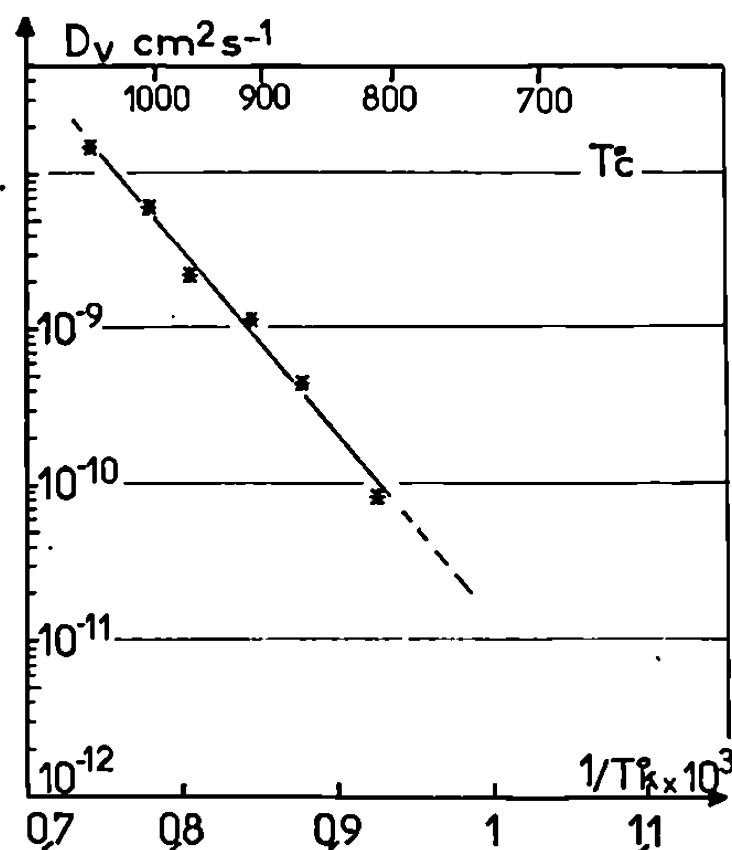


Fig. 2.

or les durées des recuits de diffusion nécessaires pour mettre clairement en évidence la diffusion intergranulaire sont sensiblement doubles de la valeur de cette période et l'activité résiduelle, après recuit, s'est révélée très faible; de ce fait, les comptages deviennent peu précis.

Les valeurs des coefficients D_v du ^{51}Cr dans le cuivre O. F. H. C. ont été portées en fonction de 1/T°K sur la figure 2; on peut en déduire la relation d'Arrhénius suivante :

$$D_v\text{Cr}(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 1{,}02 \exp\left(-\frac{53\,500 \pm 5\,000}{RT}\right).$$

A notre connaissance, il s'agit de la première détermination des constantes D_0 et Q_v de la diffusion en volume à dilution infinie de ^{51}Cr dans le cuivre.

Comme nous l'avons déjà noté, il n'a pas été possible d'effectuer des recuits à des températures inférieures à 800°C, nous n'avons donc pu étudier valablement la diffusion intergranulaire du chrome dans le cuivre.

En conclusion, nous avons déterminé les valeurs des énergies d'activation et des facteurs de fréquence caractérisant la diffusion en volume à dilution

infinie du fer et du chrome dans le cuivre pur; nous avons par ailleurs montré que le calcul de l'énergie d'activation aux joints de grains du ^{59}Fe dans le cuivre, conduit à une valeur plus élevée qu'il n'était prévisible d'après les valeurs du rapport Q_v/Q_j couramment observées.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) G. FERRAN, *Thèse*, Madrid, 1967.
(2) P. L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 88, 1952, p. 289.
(3) P. GUIRALDENQ, *Thèse*, Paris, 1964.
(4) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, 1, P. U. F., Paris, 1966, p. 265.
(5) C. LEYMONIE, *Les traceurs radioactifs*, Dunod, p. 54.
(6) C. A. MACKLIET, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1964.
(7) J. G. MULLEN, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1649.
(8) G. BARREAU, G. BRUNEL, G. CIZERON et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 270, série C 1970, p. 516.
(9) J. C. FISHER, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 410-415,
91-*Orsay, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation d'un « gaz » bidimensionnel de potassium sur le cuivre* (1). Note (*) de MM. **Yves de Ribaupierre** et **Jean-Pierre Borel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la désorption du potassium à partir d'une surface de cuivre montre qu'à faible densité ($\sim 10^{-3}$ monocouche), il existe une phase très mobile qui est interprétée comme un gaz de surface.

Cette Note a pour objet l'étude de la désorption d'atomes alcalins sur une surface monocristalline, entreprise dans les conditions suivantes : technique de jets atomiques en ultravide, détection par jauges à ionisation de contact (2) et surface orientée. Nous avons choisi d'adsorber du potassium sur du cuivre, parce que, d'une part le cuivre permet de réaliser des surfaces reproductibles et que, d'autre part, le potassium ne réagit pas avec le cuivre (3) et qu'il se détecte d'une façon simple, sensible et sélective.

L'échantillon est un cylindre de cuivre monocristallin de 1 cm de diamètre. Il est obtenu par la méthode de Bridgeman, à partir de cuivre à 99,99 %. Il est coupé par électro-érosion, suivant une face orientée (100), en sorte que l'angle entre la normale à cette surface et l'axe du cylindre soit d'environ 56°. Par le même procédé, l'échantillon est ensuite percé d'un trou dans lequel se loge un filament de tantale, servant de chauffage. Un thermocouple nickel, nickel-chrome est brasé sous vide sur la surface du cylindre. Après une nouvelle orientation par rayons X, la surface est polie électrolytiquement sur une machine à électrodes tournantes (4).

L'échantillon est alors monté sur un support isolé, ce qui permet la mesure de courant ionique émis lors de la désorption. Enfin, une fois sous ultravide, la surface est préparée par une série de recuits (650°C), adsorptions, désorptions de potassium. Cette méthode donne des résultats plus reproductibles que les recuits et bombardements ioniques. Pour maintenir une faible pression de potassium au voisinage de l'échantillon, celui-ci est entouré d'un écran en cuivre refroidi à l'azote liquide ($P_K < 6.10^{-14}$ Torr).

Cet écran est percé de trous qui permettent de définir les jets suivants (*fig.*) :

— un jet atomique de potassium, de flux Q_0 incident sur la surface S_1;

— un jet atomique, de flux $Q_{1\,at}$, désorbé par la surface S_1;

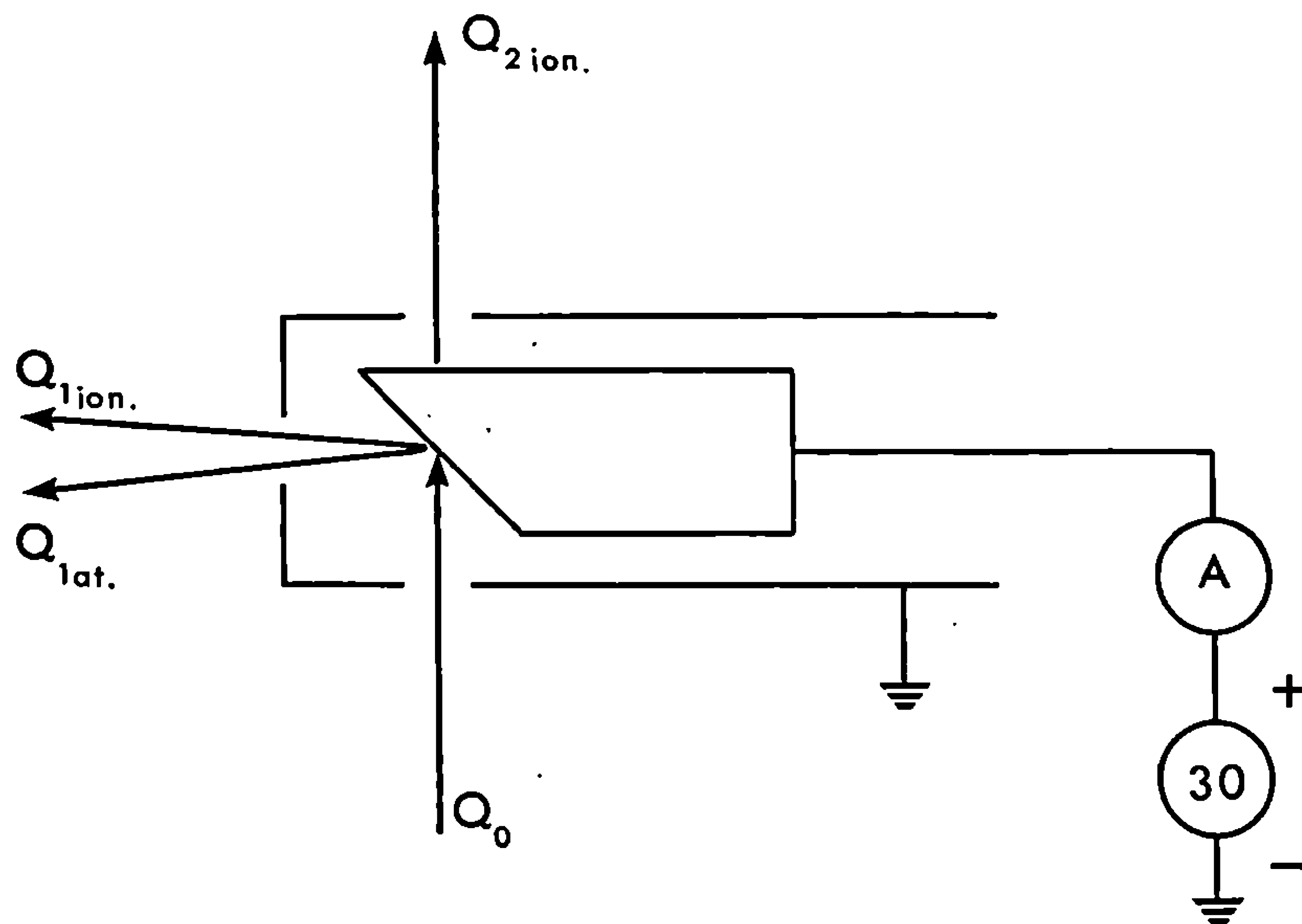
— un jet ionique, de flux $Q_{1\,ion}$ désorbé par cette même surface;

— un jet ionique de flux $Q_{2\,ion}$, désorbé par une surface S_2, non touchée par le jet incident et distante d'environ 1 cm de la surface S_1.

Les jauges qui mesurent ces jets ont une sensibilité de 10^9 atomes ou ions désorbés, par seconde et par centimètre carré d'échantillon (en suppo-

sant une désorption uniforme). L'ultravide est maintenu par une pompe ionique; le gaz résiduel est essentiellement de l'hydrogène à une pression inférieure à 10^{-8} Torr.

L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon une impulsion rectangulaire du jet Q_0, et de mesurer les flux désorbés. Pour une température de l'échantillon comprise entre 450 et 600° et un flux incident $Q_0 \sim 10^{11}$ atomes par seconde et par centimètre carré, les divers flux désorbés sont tous ioniques, varient simultanément et suivent des fonctions du temps qui



sont en première approximation des exponentielles de même constante de temps τ. Ce dernier point montre l'existence d'une phase adsorbée unique. De plus, la simultanéité des réponses indique que cette phase est très mobile. En admettant qu'en régime stationnaire le flux du jet incident se répartisse uniformément sur tout l'échantillon, on trouve une densité inférieure à 3.10^{11} atomes/cm² ($\sim 10^{-3}$ monocouche). L'hypothèse de la répartition uniforme est confirmée par la comparaison des flux Q_1 et Q_2. Nos mesures montrent donc qu'il existe, sur la surface, une phase unique peu dense et très mobile, que l'on peut appeler gaz de surface. Le fait que cette phase soit unique justifie la recherche d'une énergie d'activation. En répétant l'expérience à différentes températures, on vérifie que la densité N d'adsorbés suit bien une loi d'Arrhénius :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau} N, \qquad \frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E}{kT}}.$$

L'énergie d'activation vaut $(2,5 \pm 0,1)$ eV. Il en résulte une valeur de A comprise entre les limites $A_{min} = 10^{15}$ et A_{max} 4.10^{16}.

Le facteur A est interprété dans le modèle de Frenkel comme une fréquence effective. Pour des phénomènes liés à l'agitation thermique des atomes, cette fréquence est de l'ordre de 10^{13} Hz. Dans notre cas, on constate que la fréquence effective déterminée expérimentalement est du même ordre de grandeur que la fréquence plasma du cuivre, qui vaut $2,6.10^{15}$ Hz ([5]).

Lorsqu'on augmente la concentration, on observe l'apparition d'un flux de désorption atomique dans la région d'impact, une augmentation de la densité de l'adsorbé dans cette région (densité déterminée par un bilan), et une diminution de la mobilité. De plus, les flux désorbés ne sont plus des fonctions simplement exponentielles du temps. Ces faits permettent de déduire qu'à partir d'une certaine concentration la phase gaz de surface n'est plus stable et qu'il y a apparition d'une phase condensée, localisée dans la région de l'impact.

Nos interprétations sont en accord avec les prévisions thermodynamiques de Volmer ([6]) qui propose une équation d'état pour la phase adsorbée, et avec le modèle de liaison étudié par Gadzuk ([7]). Les calculs de cet auteur montrent, en particulier, que dans le cas d'atomes alcalins adsorbés sur une surface métallique on peut se représenter les adsorbés comme étant partiellement ionisés, des électrons étant localisés au voisinage et sous la surface.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) Recherche financée par le crédit Fonds National n° 2.109.69.

(2) NORMAN F. RAMSEY, *Molecular Beams*, Oxford at the Clarendon Press, 1963.

(3) W. KLEMM, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 310, 1961.

(4) FEHMER et UELHOFF, *J. Scient. Instr.*, 2, 1969, p. 771.

(5) L. MARTON, L. B. LEDER et H. MENDLOWITZ, *Advances in Electronics and Electron Physics*, VII, 1955, p. 183-238.

(6) M. VOLMER, *Zeit. Physikal. Chem.*, 115, 1925, p. 253.

(7) J. W. GADZUK, *Surface Science*, 6, 1967, p. 133-158.

(*Laboratoire de Physique expérimentale,*
École Polytechnique Fédérale,
33, *avenue de Cour,*
CH 1007 *Lausanne, Suisse.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Micromachine de traction pour microscope électronique « Hitachi »* Hu-11 A *réalisée à partir d'un porte-échantillon orientable.* Note (*) de MM. **Jean Mignot**, **Daniel Rondot** et **Daniel Mairey**, présentée par M. Paul Bastien.

La nécessité d'observer les défauts cristallographiques d'un métal ou d'un alliage pendant la déformation plastique nous a conduits à réaliser une micromachine de traction dont la particularité est d'utiliser le mécanisme d'inclinaison d'un porte-échantillon pour commander la déformation.

Dispositif expérimental. — Le porte-échantillon orientable « Hitachi type HK-3 A » est construit sur le principe ([1]) schématisé sur la figure 1. L'inclinaison de l'échantillon est provoquée par le déplacement du cylindre A par rapport à la partie C′ de la platine fixe ([2]).

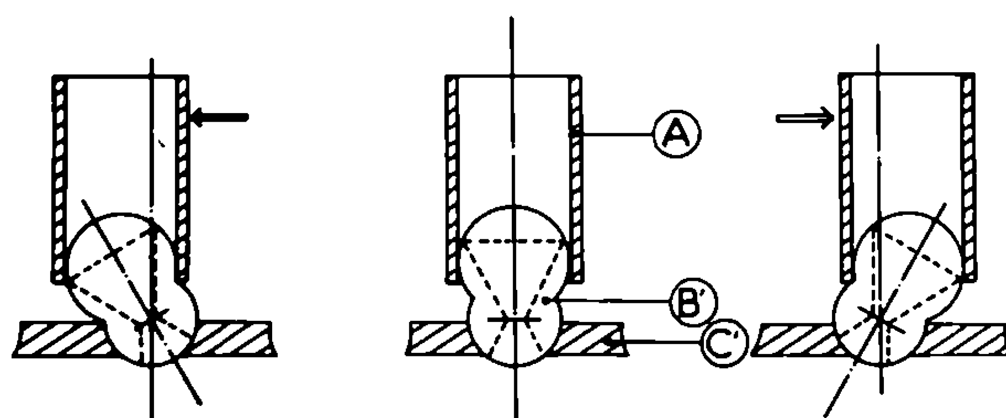


Fig. 1. — Principe du porte-échantillon orientable.

Dans notre montage (*fig.* 2 et 3), la partie C′ est remplacée par un canon C destiné à recevoir la micromachine. Ce canon est suffisamment long (13 mm) pour assurer la stabilité de l'appareil durant la traction exercée sur l'échantillon. Il permet aussi le centrage et le positionnement en hauteur de l'objet.

La micromachine de traction est constituée d'un corps B qui s'encastre dans le canon C et d'un levier D susceptible de pivoter autour d'un axe lorsque le cyclindre A, mobile, vient appuyer sur la butée réglable E solidaire de D.

L'échantillon est fixé par vis et plaquettes, d'une part à l'extrémité mobile F du levier D, d'autre part à la base fixe H du corps.

L'utilisation d'un levier comme organe de commande de la déformation provoque une légère inclinaison du plan de l'échantillon qui, cependant, reste inférieure à 45 s d'arc pour une déformation maximale de 20 %.

Application de la contrainte. — L'inclinaison de l'objet dans toutes les directions est rendue possible dans le porte-échantillon orientable HK-3 A

grâce à deux déplacements perpendiculaires du cylindre A. Dans la micromachine de traction, l'application de la contrainte s'opère grâce à l'un des déplacements du cylindre A. L'axe de rotation du levier D est orienté perpendiculairement à la direction de déplacement, par un guide G solidaire du porte-échantillon. Ce guide est conçu de telle façon qu'à chaque introduction dans le microscope, la micromachine soit convenablement orientée.

La contrainte est appliquée à l'échantillon, lorsque le cylindre A est venu dans sa course entraîner le levier D ([3]), par l'intermédiaire de la butée E.

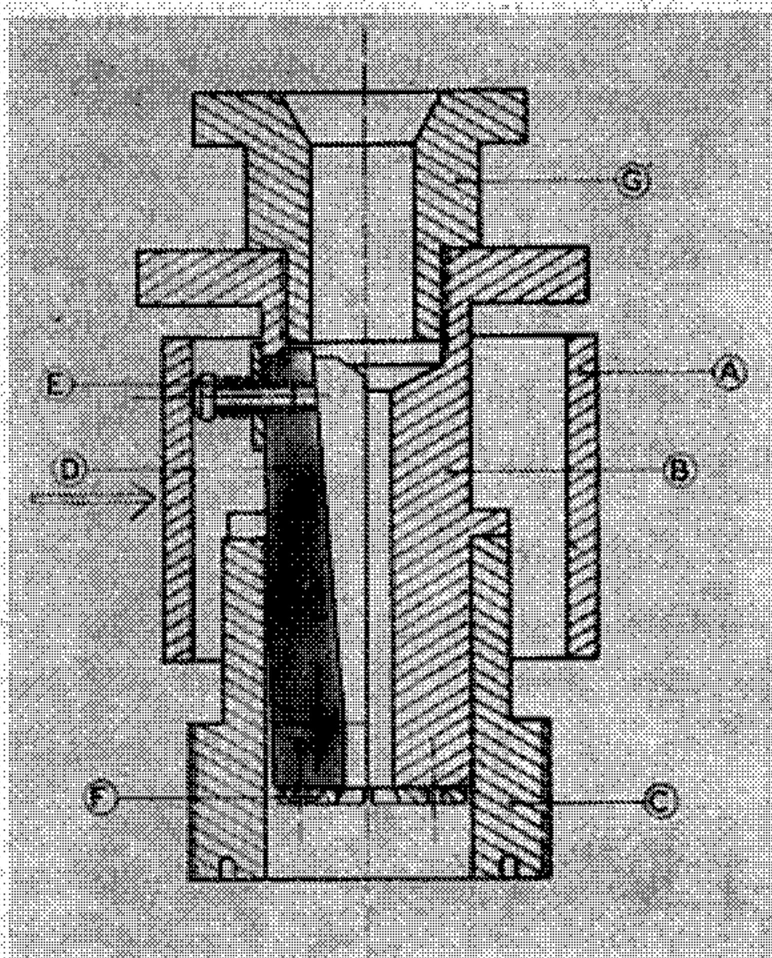


Fig. 2.

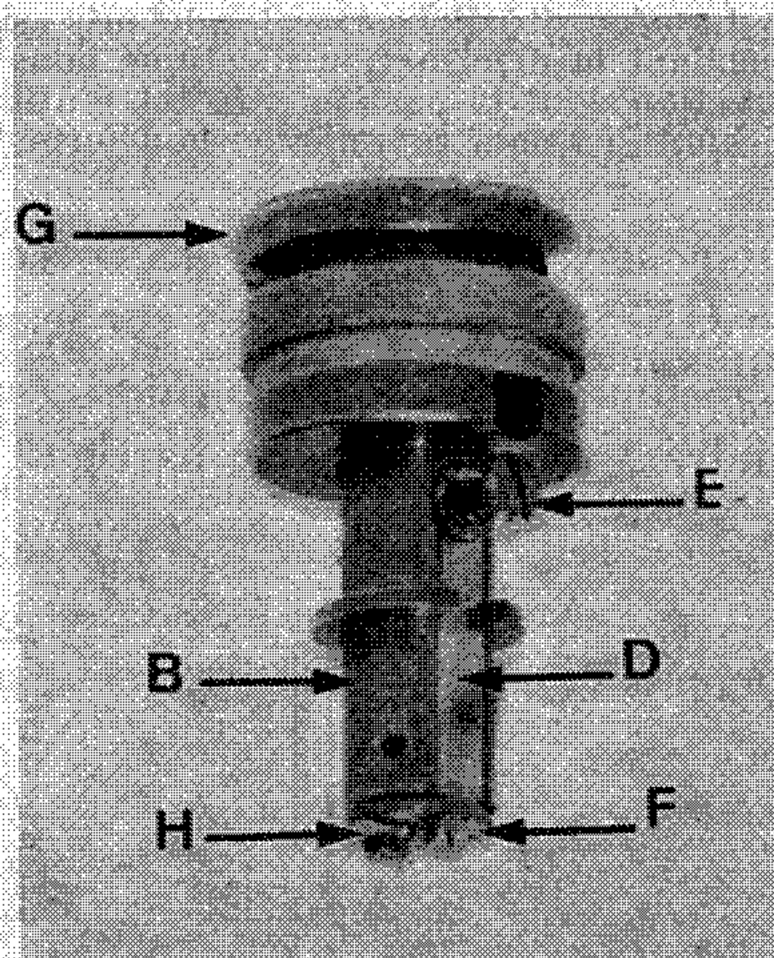


Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Principe et réalisation de la micromachine de traction.

Un ressort permet à l'extrémité mobile de l'échantillon de suivre les déplacements imposés par la translation de A et ceci quel que soit son sens.

Controle du déplacement, qualité de l'observation. — Dans le dispositif HK-3 A, l'inclinaison de l'échantillon est repérée sur l'écran d'un boîtier de contrôle optique. Lors de l'utilisation de la micromachine le même boîtier donne les déplacements. Un tour de la poignée de manœuvre, provoque une translation de la machoire mobile du porte-échantillon de 0,1 mm. Il est donc aisé d'effectuer un déplacement de l'ordre de 10 μ.

Toute translation de l'image peut être compensée par la manœuvre d'une seule commande de déplacement de la platine, ceci permet à l'observateur d'exercer la traction tout en conservant la même plage d'observation.

On peut noter de plus que tout déplacement de la platine n'entraîne aucune variation de la contrainte grâce au système de biellettes coulissantes dont est pourvu le dispositif initial du porte-échantillon orientable.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les premiers essais de cette micromachine ont été réalisés sur un alliage Cu-Ni-Zn [1] de composition suivante :

Cu : 61,68 at. %; Ni : 17,30 at. %; Zn : 20,67 at. %.

Les échantillons sont prélevés dans des feuilles préalablement recuites sous vide 4 h à 600°C et légèrement déformées par flexions. Cette déformation prélable introduit une petite quantité de défauts (la densité des dislo-

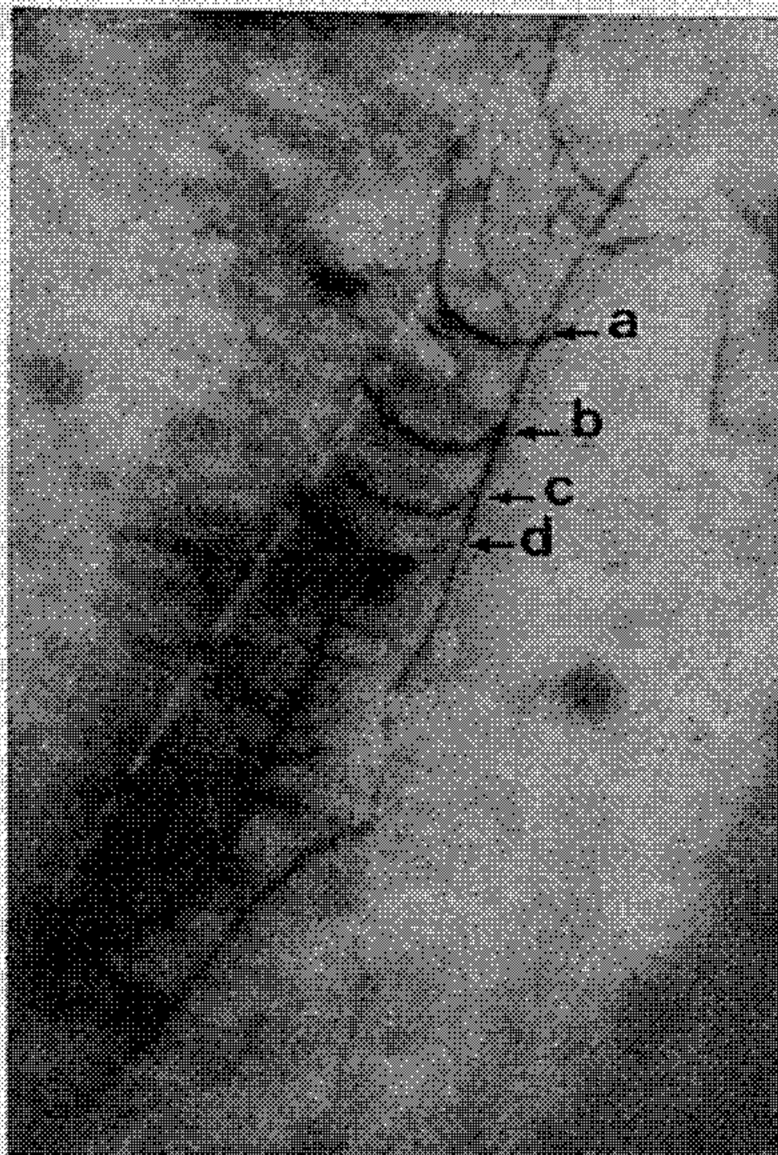


Fig. 4.

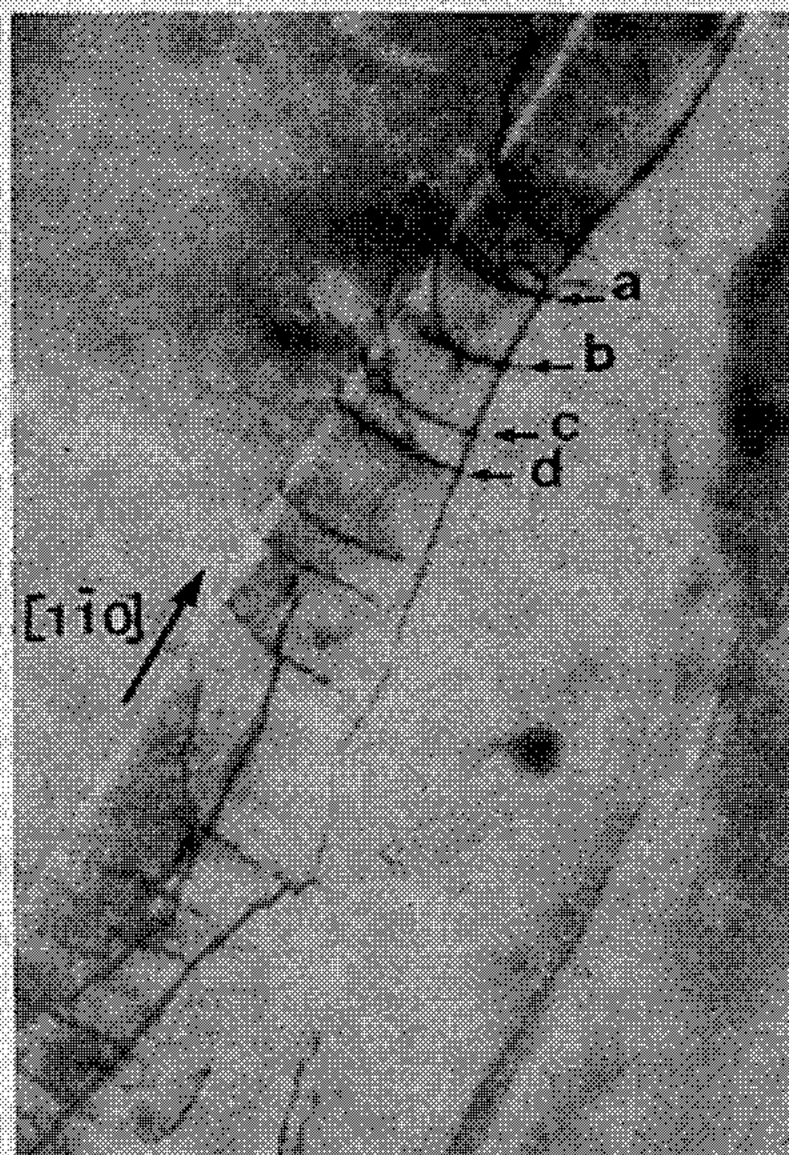


Fig. 5.

Fig. 4 et 5. — Évolution des dislocations sous contrainte (G × 40 000).

cations est alors de l'ordre de 4.10^9 cm/cm^3) dont nous pouvons suivre le comportement sous contrainte.

Les micrographies des figures 4 et 5 sont prises respectivement avant et après déformation. On peut observer la présence de deux systèmes de dislocations :

— l'un formé de longues lignes de dislocations parallèles au plan de la lame (110);

— l'autre se présentant sous forme d'un empilement dans un plan (111). Les intersections de ce plan avec les faces de la lame sont aisément repérables sur les clichés et donnent la direction [1$\bar{1}$0]. Cette direction est celle d'un glissement facile dans le système cubique à faces centrées et l'application d'une contrainte (*fig.* 5) montre le déplacement de certaines

dislocations (a, b, c, d, ...) de l'empilement. En outre, il se produit une nette évolution de la courbure des lignes de ces mêmes dislocations sous l'influence de la composante dans la direction $[1\bar{1}0]$ de la contrainte appliquée.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) Instructions for Type HK-3 A Wide-Angle Tilting Device.

(2) B. LETHINEN, E. BROBERG et L. DAHNE, *J. Scient. Instr.*, 44, 1967, p. 289.

(3) M. FUMERON, E. L. MATHE et M. JAULIN, *J. Microscopie*, 7, n° 1, 1968, p. 1.

(4) D. RONDOT, J. MIGNOT et R. POTIER, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1054.

(*Laboratoire de Physique des Solides,*
Faculté des Sciences,
Université de Besançon,
route de Gray, La Bouloie,
25-Besançon, Doubs.)

MÉTALLURGIE. — *Transformation thermomécanique martensite → austénite.* Note (*) de MM. **François Jovane, Joseph Carro-Cao** et **Jacques Pomey**, Membre de l'Académie.

Par coupe orthogonale d'un acier martensitique carburé et riche en nickel, la formation plastique du copeau s'accompagne d'une striation par lames minces d'austénite, parallèles, sensiblement équidistantes et planes. Celles-ci caractérisent la direction des glissements, l'instabilité de l'équipartition en plasticité adiabatique et une transformation thermomécanique inverse de la transformation martensitique.

Notre étude porte sur un acier d'analyse $c = 0{,}55$ $Ni = 18{,}5$ %, austénitisé, homogénéisé, trempé, passé au froid à — 196°C. Sa structure est : 86 % martensite 14 % austénite résiduelle; sa dureté est 600 kgf/mm Vickers. Cet acier est soumis à la coupe orthogonale, avec outil en carbure, dans les conditions suivantes : vitesse de coupe : $V = 3{,}65$ m/mn, épaisseur enlevée : $a = 0{,}127$ mm, angle d'attaque : $\alpha = 30°$ (*fig.* 1), $\alpha = 15°$ (*fig.* 2). Après coupe la micrographie dans le plan médian montre une alternance relativement régulière de larges bandes de martensite colorée par l'attaque et écrouies (grâce à la plasticité conférée par l'austénite résiduelle) et de lamelles étroites blanches d'austénite pure parallèles entre elles. La surface libre du copeau présente des rides (*fig.* 1) ou des vagues (*fig.* 2) de longueur d'onde correspondant à la distance entre les lames successives. Dans la région voisine de la face libre du copeau, ces lamelles sont sensiblement planes, elles s'inscrivent progressivement pour devenir tangentes à l'interface de frottement de glissement du copeau sur l'outil, où apparaît une lame blanche d'austénite pure. Celle-ci est la conséquence du retour à l'état austénitique de la couche limite de frottement du copeau sur l'outil, car celle-ci a été portée à très haute température [1]; l'austénite se conserve après refroidissement car $M_s = 0°C$.

Le phénomène de striation est une conséquence du principe d'instabilité de l'équipartition en plasticité adiabatique que l'un de nous a établi [2]; mais dans le cas présent il revêt un caractère particulier. La direction de glissement est donnée par ces lames minces d'austénite. Considérons un élément de matière de la pièce qui s'écoule pour devenir une partie du copeau. Il est soumis à un glissement unidirectionnel par plans élémentaires parallèles. Comme le temps total de déformation est extrêmement court (s'il correspond à la période de formation de ces stries, il est de l'ordre de 2.10^{-4} s), la déformation est adiabatique. La température atteint celle A_c de transformation à l'échauffement pour le glissement critique γ_c, tel que :

$$\int_0^{\gamma_c} \tau\, d\gamma = J c \rho (A_c - \theta_0,$$

où τ est la scission et θ_0 la température ambiante. Vu le temps extrêmement court, le revenu de la martensite avec rejet de carbure ε on de cémentite n'a pas pu se produire. Dans la surface de glissement qui atteint cette température, l'effet de l'échauffement combiné avec celui du glissement provoque la transformation martensite → austénite sans migration de carbone et selon le processus inverse de la formation de la martensite. Cette transformation apparaît instantanément et simultanément tout au long d'une surface de glissement puisqu'elle est isotherme. Le carbone qui était en solution martensitique devient en solution austénitique, celle-ci est donc très fortement sursaturée et elle le reste pendant la très courte durée du cycle thermique. La dureté de l'austénite est 150 Vickers. Le glissement facile dans l'auténite entraîne une relaxation des contraintes et la martensite reprend l'état élastique. A partir de ce moment la déformation est localisée dans la lame mince d'austénite qui s'échauffe seule et flue.

Ceci se poursuit jusqu'à ce que cette lame sorte du domaine de déformation imposée par la géométrie pièce-outil. Ensuite la déformation reprend en amont dans la masse de l'acier, jusqu'à ce que la déformation critique γ_c et la température A_c, soient atteintes sur une nouvelle surface, une lame d'austénite apparaît qui localise la déformation jusqu'à ce que la déformation totale géométriquement imposée soit atteinte et tout recommence; la force appliquée est soumise à des oscillations de relaxation dont la fréquence est de l'ordre de 5 000 Hz.

Si, avant essai, dans la matière, dans le plan médian de la coupe orthogonale, on avait tracé un cercle, celui-ci après la déformation γ_c deviendrait une ellipse dont le grand axe ferait l'angle ψ_c avec la direction de glissement tel que

$$\gamma_c = 2 \operatorname{cotg} 2\psi_c.$$

Ensuite le glissement localisé dans une lame d'austénite cisaillerait cette ellipse en donnant un décrochement λ. Si les lames sont d'équidistance ε et si tous les glissements se font dans une même direction, l'axe d'allongement maximal de l'ensemble de la figure 3 formée par cette ellipse déformée par le décrochements successifs ferait avec la direction de glissement l'angle ψ_m pour la valeur moyenne γ_m du glissement total. On peut alors écrire ce glissement moyen de deux manières que nous égalons :

$$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 2(\operatorname{cotg} 2\psi_m - \operatorname{cotg} 2\psi_c).$$

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Angle d'attaque : $\alpha = 30^\circ \times 1000$.
Fig. 2. — Angle d'attaque : $\alpha = 15^\circ \times 400$.

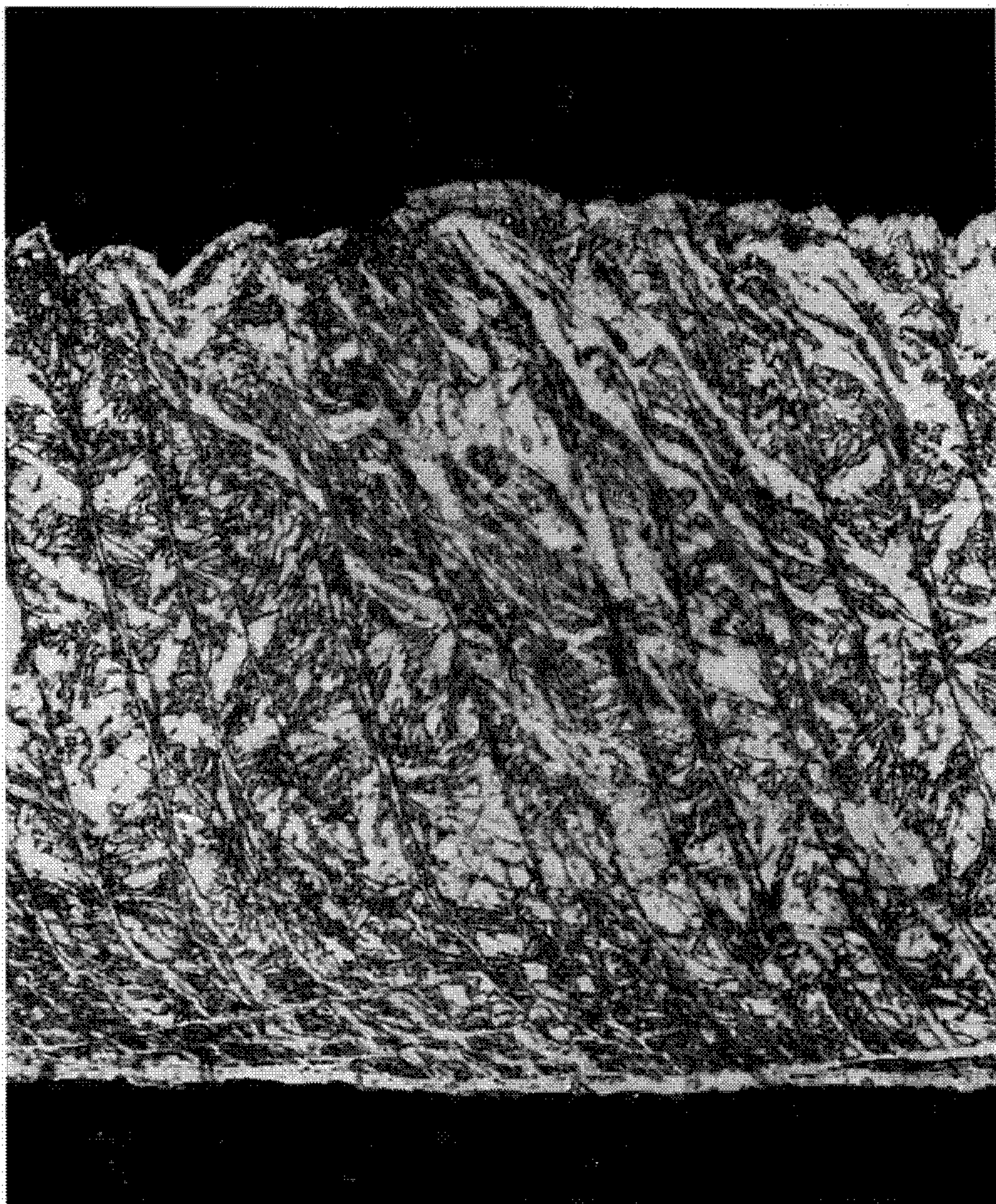


Fig. 1.

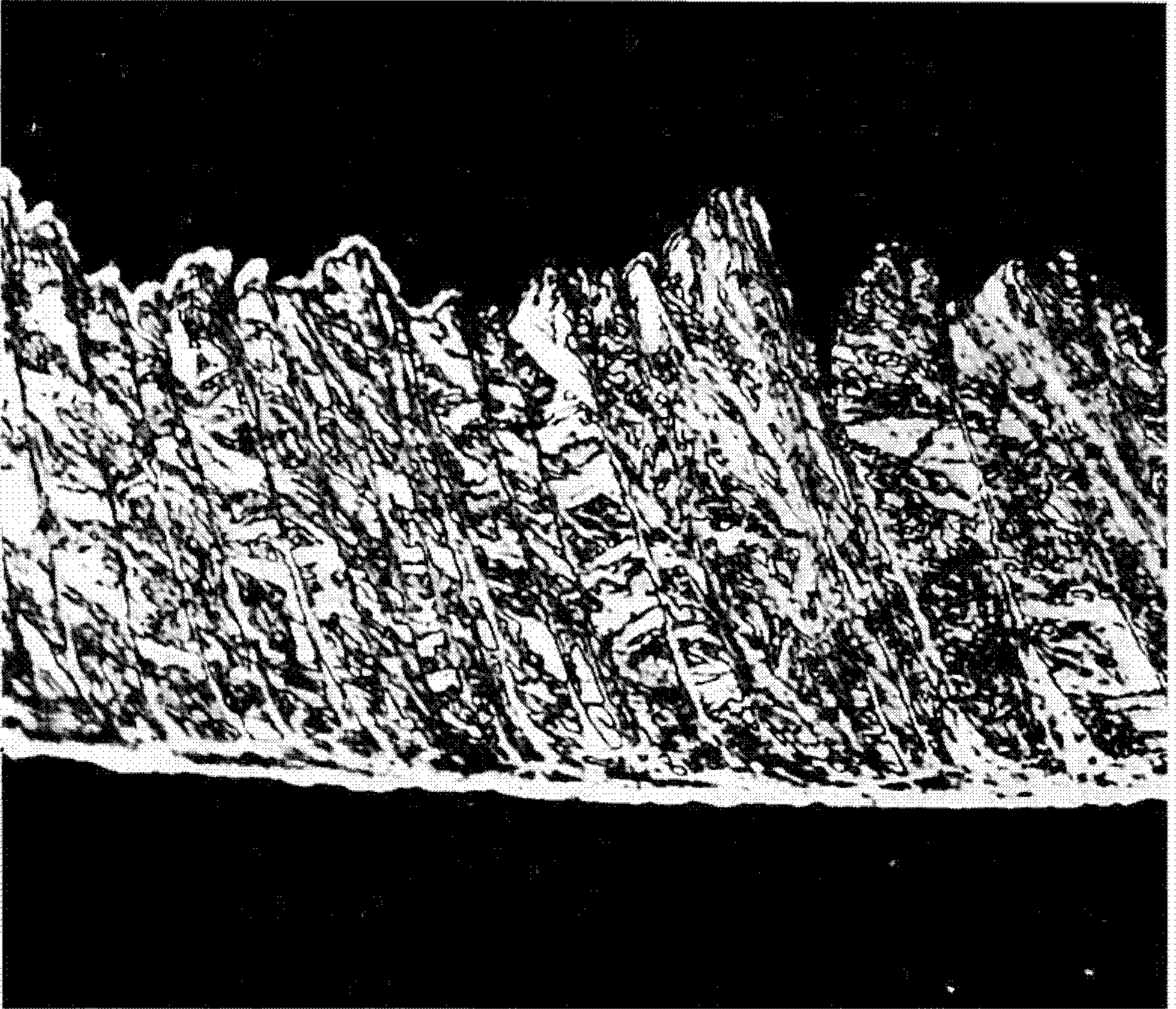


Fig. 2.

Cette relation ne peut pas se définir à partir des bandes claires laissées par l'attaque micrographiques de la figure, parce qu'avec cet acier la structure initiale est aciculaire et trop grossière. L'étude se poursuit pour apporter plus de précision expérimentale.

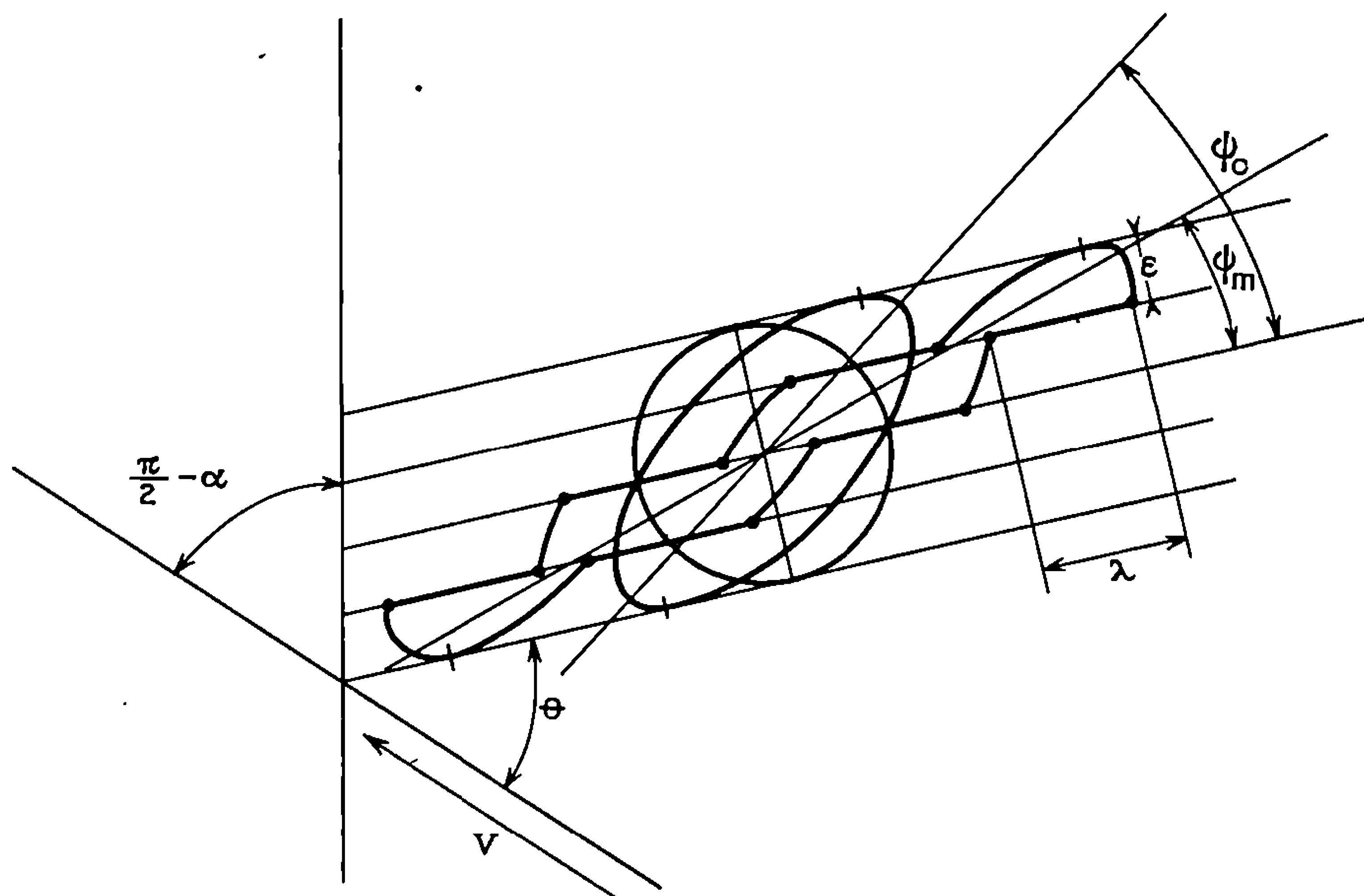


Fig. 3. — Schéma de principe établi en prenant :
Angle d'attaque : $\alpha = 30$,
Angle entre V et direction de cisaillement : $\Phi = 45°$, $\gamma_c = 1$, $\gamma_m = 4$.
L'épaisseur des lames d'austénite n'a pas été figurée pour la clarté du dessin.

En conclusion, le mécanisme du glissement intense par surfaces parallèles en conditions adiabatique que donne le processus de la coupe entraîne dans cet acier spécial une striation, qui a pour propriété de mettre en évidence : la direction des glissements, l'instabilité de l'équipartition et surtout l'existence d'une transformation thermomécanique inverse de la transformation martensitique.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) *Comptes rendus*, 263, série A, 1966, p. 96.

(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4204; *Revue Française de Mécanique*, n° 12, 1964, p. 5.

(*Isiituto di Technologia Meccanica*
della Universita,
Pisa, Italie
et 13, *rue de Médicis*,
75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur un mode original de réduction de la capacité d'oxydation des élastomères insaturés.* Note (*) de M. **Jean Le Bras** et Mme **Jacqueline Morand**, présentée par M. Georges Champetier.

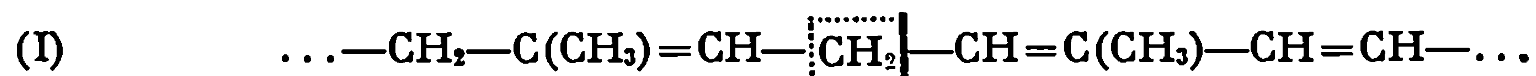
L'examen des caractères particuliers de la cinétique d'oxydation des caoutchoucs maléiques obtenus sous l'action de la chaleur seule conduit à supposer que la modification maléique désactive les sites sensibles qui amorcent l'oxydation radicalaire et que le phénomène procède alors suivant un mécanisme non radicalaire, éventuellement par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde α-vinylidénique. Il en résulte une forte diminution de la capacité d'oxydation et une amélioration importante de la résistance des vulcanisats au vieillissement.

Il a été montré (1) que l'anhydride maléique peut être combiné chimiquement au caoutchouc naturel selon deux processus : par voie radicalaire en présence d'un amorceur, ou sous l'action de la chaleur seule; la fixation du groupement anhydrosuccinique se ferait dans le premier cas sur le méthylène situé en α de la double liaison isoprénique et, dans le second, sur le carbone du groupe =CH— de cette double liaison avec transposition de cette dernière et formation d'un groupe vinylidène. Nous avons mentionné antérieurement [(2), (3)] que la cinétique d'oxydation de caoutchoucs maléiques préparés selon ce second processus ne présente à aucun moment, même pour une modification relativement légère (4 maillons isopréniques sur 100), le caractère autocatalytique propre à l'oxydation du caoutchouc cru; *la vitesse d'oxydation est constamment décroissante :* d'abord supérieure, pendant une courte période initiale, à celle du témoin non modifié, elle lui devient ensuite inférieure et l'écart observé s'accentue rapidement au cours du temps (13). Nous avons donc cherché quelle pouvait être la cause de ce comportement particulier.

Les hypothèses basées, soit sur l'existence d'un effet antioxygène puissant du réactif fixé sur les chaînes polyisopréniques, soit sur la décomposition des hydroperoxydes par des groupements acides résultant d'une hydrolyse partielle des restes anhydrosucciniques n'ont pu être retenues, car les courbes d'oxydation correspondantes présentent des différences importantes avec celle qui nous intéresse.

Mais on sait qu'il existe, dans la structure du caoutchouc naturel et de composés modèles vulcanisés, des séquences de doubles liaisons conjuguées [(4), (5)]; or, nous avons également vérifié récemment, par une méthode colorimétrique, leur présence dans le caoutchouc cru et divers élastomères de synthèse (6). On peut penser que ces séquences, plus réactives que les doubles liaisons isolées, sont susceptibles de réagir préfé-

rentiellement, sous l'action de la chaleur seule, avec l'anhydride maléique selon le mécanisme de synthèse diénique de Diels et Alder. On sait, par ailleurs, que l'incorporation à des polydiènes de composés contenant de telles séquences a un effet néfaste sur leur oxydabilité [7]. En outre, lorsque ces séquences font partie de la chaîne macromoléculaire, leur présence fait apparaître une structure comportant un méthylène entre deux doubles liaisons :



(I) $\ldots\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)=CH\text{—}\boxed{CH_2}\text{—}CH=C(CH_3)\text{—}CH=CH\text{—}\ldots$

beaucoup plus réactif que ceux placés en α des doubles liaisons isolées [8]; il a d'ailleurs été suggéré [9] qu'un basculement de la double liaison isoprénique à haute température pourrait conduire à l'apparition de méthylènes placés entre deux doubles liaisons et que ces structures plus oxydables doivent disparaître les premières au cours de l'oxydation. On peut admettre, de même, que les méthylènes de la structure (I) doivent constituer des sites particulièrement sensibles lors de l'amorçage de l'autoxydation du caoutchouc. La fixation de l'anhydride maléique, en bloquant les doubles liaisons conjuguées, peut donc inhiber de deux manières l'amorçage radicalaire de l'oxydation : en supprimant l'action prooxygène de ces groupements et en réduisant la réactivité des méthylènes adjacents. Il n'est pas exclu que cette désactivation des sites sensibles se traduise par un changement complet de la cinétique d'oxydation; mais il serait nécessaire de vérifier que des philodiènes autres que l'anhydride maléique produisent le même effet. Une fois désactivées ces fonctions labiles susceptibles d'amorcer la fixation radicalaire de l'oxygène, l'hydroperoxydation pourrait se produire, d'après une hypothèse déjà exprimée [3], selon le même schéma que la fixation purement thermique de l'anhydride maléique, avec formation d'un hydroperoxyde α-vinylidénique qui présenterait une certaine stabilité en raison de l'effet de proximité favorable et évoluerait vers des produits stables suivant une cinétique différente de celle correspondant au processus d'autoxydation radicalaire [11].

Du point de vue pratique, quel que soit le mécanisme qui gouverne cette cinétique, la modification maléique entraîne non seulement une réduction importante de la capacité d'oxydation de l'élastomère, mais aussi une très nette amélioration du comportement de ses vulcanisats au vieillissement. Des essais comparatifs ont montré que : par rapport au témoin à base de caoutchouc non modifié, la diminution de résistance à la rupture après 1 mois à 70°C à l'étuve de Geer n'est que de 2 % au lieu de 50 %; en ce qui concerne la résistance aux flexions répétées, on ne constate qu'une faible propagation de l'entaille après 2 millions de cycles, alors que le témoin se rompt après 500 000 cycles [12]. Ces expériences mettent donc en évidence le principe d'une méthode entièrement nouvelle de limiter fortement les effets nuisibles de l'oxydation sur un élastomère

insaturé, en nè modifiant que peu le taux d'insaturation et avec des conséquences d'une ampleur inattendue.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) *Voir* J. Le Bras, R. Pautrat et C. P. Pinazzi dans *Chemical reactions of polymers*, E. M. Fettes ed., Interscience Publishers, New York, 1964, p. 194.

(2) J. Morand et J. Le Bras, *Rev. gén. Caout.*, 40, 1963, p. 1699; *Rubber Chem. Techn.*, 36, 1963, p. 1043.

(3) J. Morand, *Thèse*, Paris, 1964; *Rev. gén. Caout. Plast.*, 44, 1967, p. 79 et 499.

(4) M. B. Evans, G. M. C. Higgins et D. T. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 1959, p. 340.

(5) F. J. Linnig, E. J. Parks et J. E. Stewart, *J. Res. N. B. S.*, 68 A, 1964, p. 499.

(6) J. Morand, Travaux non publiés.

(7) D. S. Camprell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1969, p. 1013.

(8) J. L. Bolland, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 358.

(9) E. M. Bevilacqua, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5071.

(10) C. S. Foote, *Accounts of Chem. Research*, 1, 1968, p. 104.

(11) M. L. Kaplan et P. G. Kelleher, *Polymer Preprints*, 11, 1970, p. 731; *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 1970, p. 3163.

(12) J. Le Bras, *Kaut. und Gummi*, 15, 1962, p. WT 407; *Rev. gén. Caout.*, 40, 1963, p. 1501.

(13) Cette cinétique inhabituelle, déjà fort curieuse en elle-même, est propre aux échantillons modifiés sous l'effet de la chaleur seule, car de récents essais ont montré que ceux obtenus par voie radicalaire s'oxydent suivant le processus autocatalytique à vitesse croissante.

(14) Il est à mentionner que ce genre d'hydroperoxydation se produit effectivement, mais sous l'action de l'oxygène singulet, dans le cas des oléfines simples (10) et du polybutadiène (11).

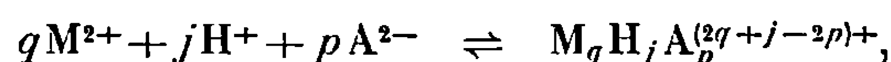
(*Institut Français
du Caoutchouc,
42, rue Scheffer, 75-Paris, 16e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Constantes de stabilité des complexes de l'acide aminométhylphosphonique.* Note (*) de MM. **Michel Wozniak**, **Jacques Nicole** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les constantes apparentes de stabilité des différents complexes de l'acide aminométhylphosphonique avec divers cations M^{2+} : Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, ont été déterminées par pHmétrie. Les résultats expérimentaux s'expliquent par la formation de complexes mixtes de formule générale $M_qH_jA_p^{(2q+j-2p)+}$ (A^{-2} étant la forme totalement ionisée du coordinat) avec $q = 1$; $j = 0$, 1 ou 2 ; $p = 1$ ou 2 et $p \geqq j$.

Une étude systématique des propriétés complexantes d'acides aminoalkylphosphoniques de formule générale $R^1R^2N(CH_2)_nCR^3R^4PO_3H_2$ est entreprise. L'acide le plus simple de cette série est l'acide aminométhylphosphonique ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $n = 0$) analogue phosphonique de la glycine, le groupement —COOH étant remplacé par le groupement $—PO_3H_2$. Les constantes de stabilité des complexes formés avec les cations M^{2+} : Mg^{2+}, Ca^{2+} Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{++} sont calculées à partir des résultats de la pHmétrie.

La réaction globale de formation d'un complexe, en tenant compte de l'existence de complexes mixtes, s'écrit :



$$qM^{2+} + jH^+ + pA^{2-} \rightleftharpoons M_qH_jA_p^{(2q+j-2p)+},$$

la constante globale de stabilité étant

$$\beta_{qjp} = \frac{\{M_qH_jA_p^{(2q+j-2p)+}\}}{\{M^{2+}\}^q\{H^+\}^j\{A^{2-}\}^p},$$

{ }, concentration molaire;
M^{2+}, atome central;
A^{2-}, forme totalement ionisée du ligand : $NH_2CH_2PO_3^{2-}$.

Les résultats expérimentaux s'expliquent par la formation des complexes $M_qH_jA_p^{(2q+j-2p)+}$ avec $q = 1$; $j = 0$, 1, 2 ; $p = 1$, 2 et $p \geqq j$.

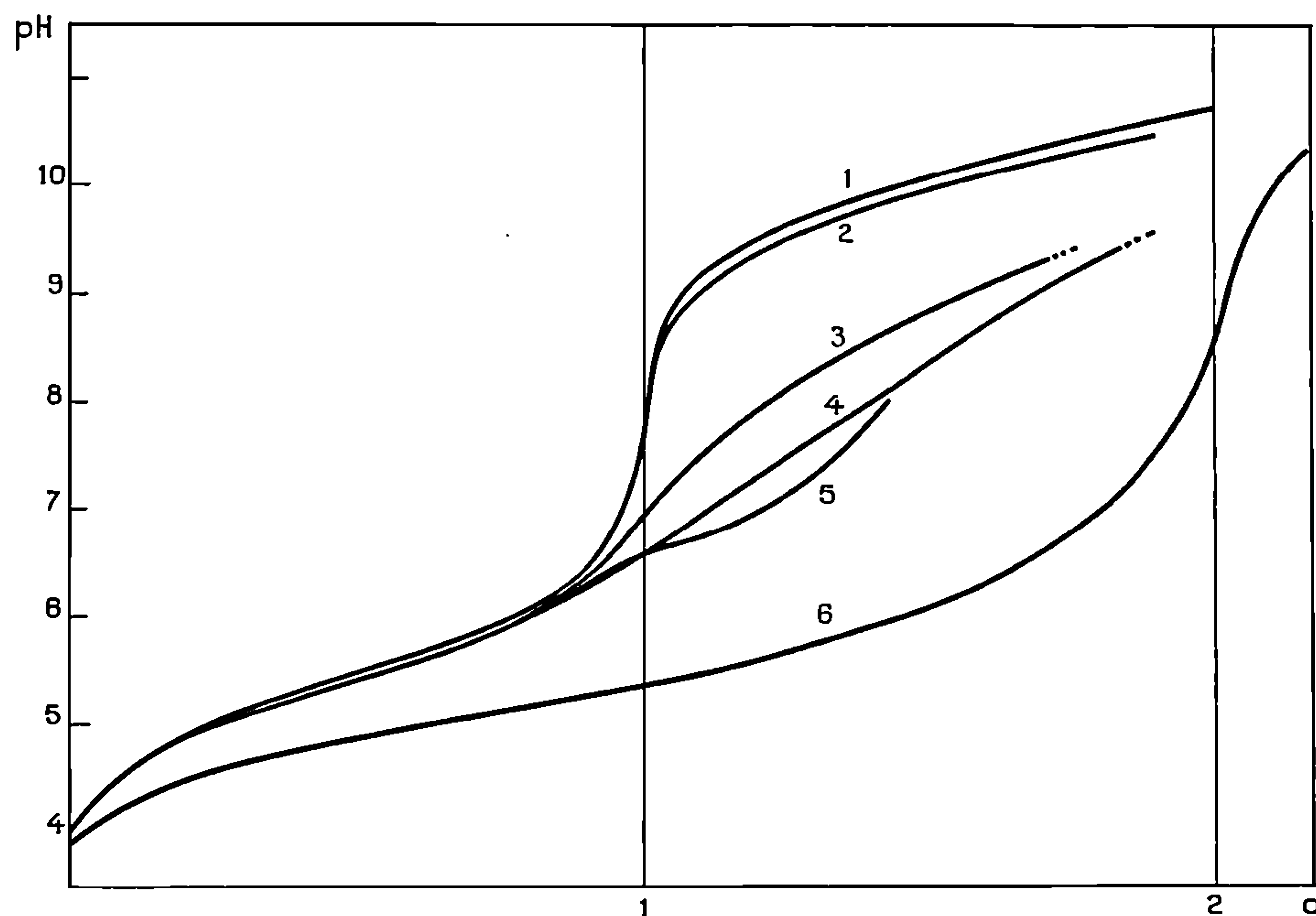
Le calcul des constantes de stabilité des complexes à formation séparée ou successive a été effectué par la méthode de Österberg ([5]) généralisée au cas des complexes MHA^+, MH_2A_2, MHA_2^-, MA et MA_2^{2-}.

La méthode générale d'intégration développée par Hedström ([4]) et Sillen ([7]) dans le cas de complexes polynucléaires et appliquée aux espèces $M_qH_jA_p$ par Österberg ([6]) a permis le calcul des constantes de stabilité des complexes à formation simultanée.

Le titrage par la potasse décarbonatée ([1]), de l'acide ou des différents mélanges d'acide et de cation métallique est suivi par pHmétrie. La température est fixée à 25°C et la force ionique à 0,1 mole.l^{-1} par addition de KNO_3; la concentration de H^+ est calculée à partir de l'activité, obtenue par pHmétrie, en prenant 0,783 comme coefficient moyen d'activité de H^+

à cette force ionique. Les autres conditions opératoires ont déjà été décrites [8]. Les rapports molaires, métal/coordinat, sont de 1/1 et 1/2 pour Mg^{2+}, Ca^{2+} Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, la concentration totale du ligand étant égale à $3{,}96.10^{-3}$ $M.l^{-1}$. Dans le cas de Cu^{2+}, dont la concentration est constante et égale à 2.10^{-3} $M.l^{-1}$, ces rapports sont : 1/0,66; 1/1; 1/1,5; 1/2; 1/2,5 et 1/3.

La courbe de neutralisation de l'acide présente deux zones tampon correspondant à des constantes de dissociation nettement distinctes et calculables par les méthodes classiques [1].



Courbes de neutralisation.

(a) Nombre d'ions OH^- ajoutés par mole d'acide.

(1) Acide AMP seul à la concentration $3{,}96.10^{-3}M.l^{-1}$; (2) 1 Mg^{2+}/1 AMP; (3) 1 Co^{2+}/2 AMP; (4) 1 Ni^{2+}/2 AMP; (5) 1 Zn^{2+}/2 AMP; (6) 1 Cu^{2+}/2 AMP.

Les courbes relatives aux mélanges contenant Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, correspondent pour $a < 1$ à la formation des complexes acides MHA^+, MH_2A_2 et vers $a = 1$ et $a > 1$ aux complexes MA, MHA_2^-, MA_2^{2-}, les formes MH_2A_2, MHA_2^-, MA_2^{2-} n'apparaissant qu'avec certains de ces cations. Un saut de pH, par rapport à l'acide seul, étant plus ou moins important suivant la stabilité des complexes formés.

Dans le cas des mélanges contenant Cu^{2+}, il n'y a qu'une seule zone tampon pour $0 < a < 2$: les complexes MHA^+, MH_2A_2, MA, MHA_2^- et MA_2^{2-} coexistent.

TABLEAU I.

Cation.	Complexes formés ($\log \beta_{qjp}$).
H^+.....	HA^-(9,99 [5]), H_2A (15,37) Travaux antérieurs : HA^-(10,0), H_2A (15,35), H_3A^+(17,20) [Réf (2)] HA^-(9,97), H_2A (15,28 [5]) dans $NaClO_4$ 0,5M [Réf (3)]
Mg^{++}..	$MgHA^+$(11,35), MgA (2,04)
Ca^{++}...	$CaHA^+$(11,01), CaA (1,84)
Zn^{++}..	$ZnHA^+$(11,68), ZnH_2A_2(23,6), ZnA (5,64)
Co^{++}...	$CoHA^+$(11,71), CoH_2A_2(23,3), $CoHA_2^-$(16,7), CoA (4,18), CoA_2^{2-}(8,1)
Ni^{++}...	$NiHA^+$(11,64), NiH_2A_2(23,6), $NiHA_2^-$(16,8), NiA (5,18), NiA_2^{2-}(9,0) Travaux antérieurs [(Réf. (3)] : NiA (4,94), NiA_2^{2-}(8,5)
Cu^{++}...	$CuHA^+$(12,80), $CuHA_2^-$(20,6), CuA (7,85), CuA_2^{2-}(14,6) Travaux antérieurs [(Réf. (3)] : CuA (7,77), CuA_2^{2-}(14,1)

Le tableau rassemble les valeurs des constantes de stabilité ainsi que les résultats partiels antérieurs.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) ALBERT et SERJEANT, *Ionization Constants of Acids and Bases*, Methuen, Londres, 1962.

(2) CHAVANE, *Ann. Chim.*, 12 (4), 1949, p. 372.

(3) GIRON-FOREST, *Thèse*, Lyon, 1970.

(4) HEDSTRÖM, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 613.

(5) ÖSTERBERG, *Arkiv. Kemi*, 13, 1959, p. 393.

(6) ÖSTERBERG, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 471; 16, 1962, 2434; 19, 1965, p. 1445.

(7) SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1981.

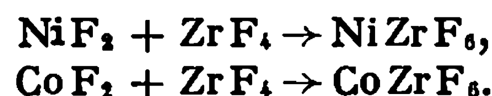
(8) TRIDOT, NICOLE et WOZNIAK, *Chimie analytique*, 52 (3), 1970, p. 265.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve d'Ascq, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectroscopique des fluorozirconates de nickel et de cobalt.* Note (*) de MM. **Marcel Poulain**, **Maurice Drifford** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres d'absorption des composés $MZrF_6$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}) ont été effectués entre 2 000 et 20 000 Å. L'interprétation des transitions observées confirme l'hypothèse structurale et permet d'accéder aux paramètres de champ cristallin.

Dans une Note précédente [1], nous décrivions la préparation des fluorozirconates $M^{II}ZrF_6$. Les composés $NiZrF_6$ et $CoZrF_6$ ont été synthétisés par réaction directe entre les fluorures en tube scellé de nickel à 850°C :



$$NiF_2 + ZrF_4 \rightarrow NiZrF_6,$$
$$CoF_2 + ZrF_4 \rightarrow CoZrF_6.$$

Ces composés cristallisent dans le système cubique, type ReO_3, avec ordre des cations. Le groupe d'espace est $Fm3m$. Les ions Ni^{2+} et Co^{2+} s'y trouvent donc placés dans un site $4a$ de symétrie ponctuelle $m3m\,(O_h)$. L'environnement de ces ions est octaédrique. Si l'on néglige le couplage spin-orbite, les différences d'énergie entre les niveaux de l'ion libre ne dépendent que des deux coefficients de Racah B et C. Par exemple, pour l'ion Ni^{2+}, les niveaux ^3F, ^1D, ^3P, ^1G ont pour valeur relative

$$E_F = 0,$$
$$E_P = 15\,B,$$
$$E_D = 5\,B + 2\,C,$$
$$E_G = 12\,B + 2\,C.$$

Sous l'influence du champ cristallin, les niveaux de l'ion libre sont perturbés, et il y a une levée partielle de dégénérescence. Ainsi pour

TABLEAU I.

Configuration.	Termes.	Niveaux.	Énergies en fonction de Dq, B et C.
$3d^8$ (Ni^{2+})	^3F	Γ_2	0
		Γ_5	$10\,Dq$
		Γ_4	$7,5\,B + 15\,Dq - \frac{1}{2}[(9\,B - 10\,Dq)^2 + 144\,B^2]^{\frac{1}{2}}$
	^3P	Γ_4	$7,5\,B + 15\,Dq + \frac{1}{2}[(9\,B - 10\,Dq)^2 + 144\,B^2]^{\frac{1}{2}}$
	^1D	Γ_3	$8,5\,B + 10\,Dq + 2\,C - \frac{1}{2}[(B + 20\,Dq)^2 + 48\,B^2]^{\frac{1}{2}}$
		Γ_5	$8,5\,B + 15\,Dq + 2\,C - \frac{1}{2}[(B + 10\,Dq)^2 + 48\,B^2]^{\frac{1}{2}}$
$3d^7$ (Co^{2+})	^4F	Γ_4	$7,5\,B - 3\,Dq - \frac{1}{2}(225\,B^2 + 100\,Dq^2 + 180\,BDq)^{\frac{1}{2}}$
		Γ_5	$2\,Dq$
		Γ_2	$12\,Dq$
	^4P	Γ_4	$7,5\,B - 3\,Dq + \frac{1}{2}(225\,B^2 + 100\,Dq^2 + 180\,BDq)^{\frac{1}{2}}$

l'ion Ni^{2+} (d^8), en site octaédrique, le terme fondamental ^3F est scindé suivant trois niveaux qui se transforment comme trois représentations irréductibles du groupe O : un singulet Γ_2 (ou A 2 *g*) et deux triplets Γ_4 (ou T 1 *g*) et Γ_5 (ou T 2 *g*). Ces niveaux dépendent, d'une part des paramètres B et C, d'autre part du paramètre D*q* caractérisant le champ cristallin. On a reporté sur le tableau la position de ces niveaux, ainsi que leur expression en fonction de D*q*, B et C (²).

Les spectres d'absorption ont été effectués sur un spectrophotomètre « CARY » 14 entre 2 000 et 20 000 Å, à la température ambiante. Les échantillons pulvérulents ont été dispersés dans du nujol et placés entre deux

E(cm⁻¹)	Mesuré		Calculé	
^3P	23400	Γ_4	23380	Γ_4
^1D	21300	Γ_5	21270	Γ_5
10^4	14800	Γ_3	14650	Γ_3
	12100	Γ_4	12020	Γ_4
^3F 0	7000	Γ_5	7100	Γ_5
	0	Γ_2	0	Γ_2

lames monocristallines de CaF_2. Pour certains spectres, nous avons utilisé une méthode différentielle, en plaçant le composé $MgZrF_6$ dans le faisceau de référence.

Le spectre d'absorption de $NiZrF_6$ présente trois bandes importantes. Leur intensité reflète des transitions entre niveaux de même multiplicité de spin. La première bande située vers 7 000 cm^{-1} est attribuée à la transition $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$. La deuxième bande localisée à 12 100 cm^{-1} provoque la coloration jaune-vert du produit : c'est une $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3F)$. La bande la plus intense à 23 400 cm^{-1} s'interprète comme une transition $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3P)$. Il reste deux bandes faibles vers 14 800 cm^{-1} et 21 300 cm^{-1}. Elles correspondent respectivement à :

$$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_3(^1D) \quad 14\,800\ cm^{-1},$$
$$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^1D) \quad 21\,300\ cm^{-1}.$$

Ces transitions sont interdites de spin : on passe en effet de ^3F à ^1D. C'est ce qui explique leur faible intensité.

L'utilisation des formules du tableau I nous conduit aux valeurs moyennes :

$$Dq = 710\ \text{cm}^{-1},\quad B = 940\ \text{cm}^{-1},\quad C = 3\,900\ \text{cm}^{-1}.$$

Nous en déduisons :

$$E_P = 15\,B = 14\,100\ \text{cm}^{-1},$$
$$E_D = 5\,B + 2\,C = 12\,500\ \text{cm}^{-1},$$
$$E_G = 12\,B + 2\,C = 19\,080\ \text{cm}^{-1}.$$

On a représenté sur la figure le diagramme des énergies mesurées et calculées pour l'ion Ni^{2+} dans ce composé.

Le spectre de $CoZrF_6$, effectué dans les mêmes conditions, présente trois bandes intenses dont l'attribution est la suivante :

$$6\,900\ \text{cm}^{-1}: \Gamma_4(^4F) \to \Gamma_5(^4F),$$
$$14\,700\ \text{cm}^{-1}: \Gamma_4(^4F) \to \Gamma_2(^4F),$$
$$18\,870\ \text{cm}^{-1}: \Gamma_4(^4F) \to \Gamma_4(^4P).$$

On observe également une bande plus faible située à 21 300 cm^{-1} correspondant à la transition $\Gamma_4(^4F) \to \Gamma_4(^2G)$. Le calcul nous conduit aux valeurs :

$$Dq = 790^{-1},\quad B = 865\ \text{cm}^{-1}.$$

Nous constatons une diminution des valeurs de B et C par rapport à celles de l'ion libre, aussi bien pour Co^{2+} que pour Ni^{2+}. En effet, pour l'ion libre Ni^{2+} : $B = 1030\ \text{cm}^{-1}$ et $C = 4\,080\ \text{cm}^{-1}$. Cette diminution, de l'ordre de 10 à 20 %, met en évidence la covalence partielle des liaisons Ni—F. De même, $B = 972\ \text{cm}^{-1}$ pour l'ion Co^{2+}; on voit que la contraction de B est voisine de 15 %.

Tableau II.

	Ion libre.	NiF_2.	$NiZrF_6$.	$KNiF_3$.
Dq...........	–	725	710	725
B............	1 030	1 000	940	955
C............	4 800	3 900	3 900	4 234

Tableau III.

	Ion libre.	CoF_2.	$CoZrF_6$.	$KCoF_3$.	$KMg(Co)F_3$.
Dq...........	–	720	790	770	800
B............	972	–	865	880	880

Nos résultats sont en bon accord avec les paramètres connus pour Ni^{2+} (3) et Co^{2+} (4) dans divers composés fluorés en coordinence 6 (tableaux II et III).

Les résultats spectroscopiques confirment donc la coordinence octaédrique des ions Ni^{2+} et Co^{2+} et sont en bon accord avec les résultats cristallographiques.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) M. POULAIN et J. LUCAS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 822.
(2) M. DRIFFORD, *Thèse*, Paris, 1967.
(3) K. KNOX, R. G. SHULMAN et S. SUGANO, *J. Chem. Phys.*, 40-7, 1964, p. 1897.
(4) FERGUSSON, D. L. WOOD et K. KNOX, *J. Chem. Phys.*, 39-4, 1963, p. 881.

(*Laboratoire de Chimie minérale D,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine*
et *D. P. C. C. E. N., Saclay,*
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire* $MgSO_4$-H_2O. Note (*) de MM. **Marc Polo**, **Norbert Gérard** et **Michel Lallemant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent une nouvelle bombe de solubilité et son application au système binaire $MgSO_4$-H_2O.

Les données antérieures [1], relatives au système binaire $MgSO_4$-H_2O, et rassemblées figure 1 sont en bon accord jusqu'au point E ($t = 67°5$). Les résultats concernant la composition des phases, la température

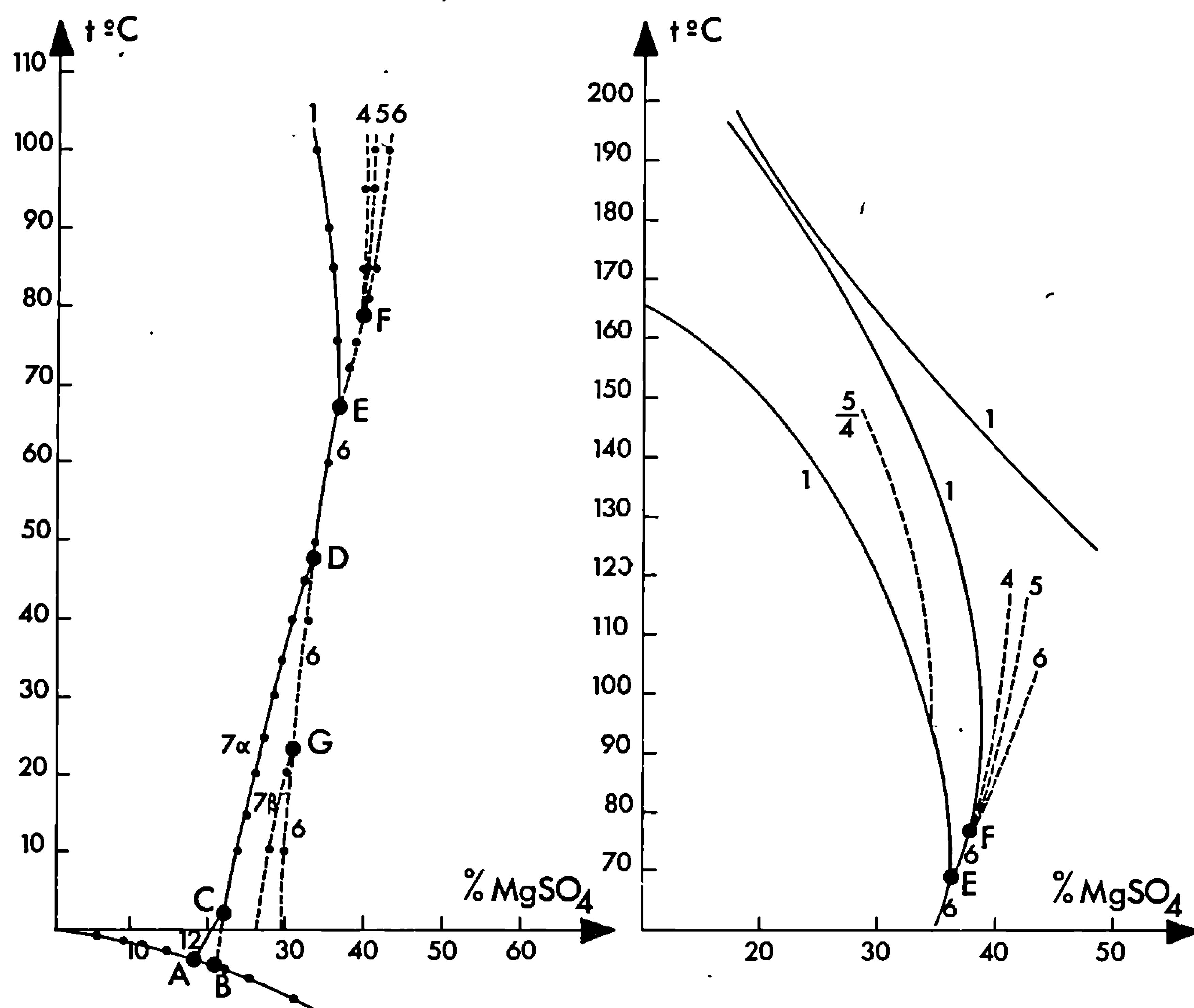


Fig. 1. — Données bibliographiques sur l'étude du système binaire $MgSO_4$-H_2O.

des points de transition et la valeur de la solubilité à température donnée diffèrent ensuite selon les auteurs avec l'apparition de courbes rétrogrades.

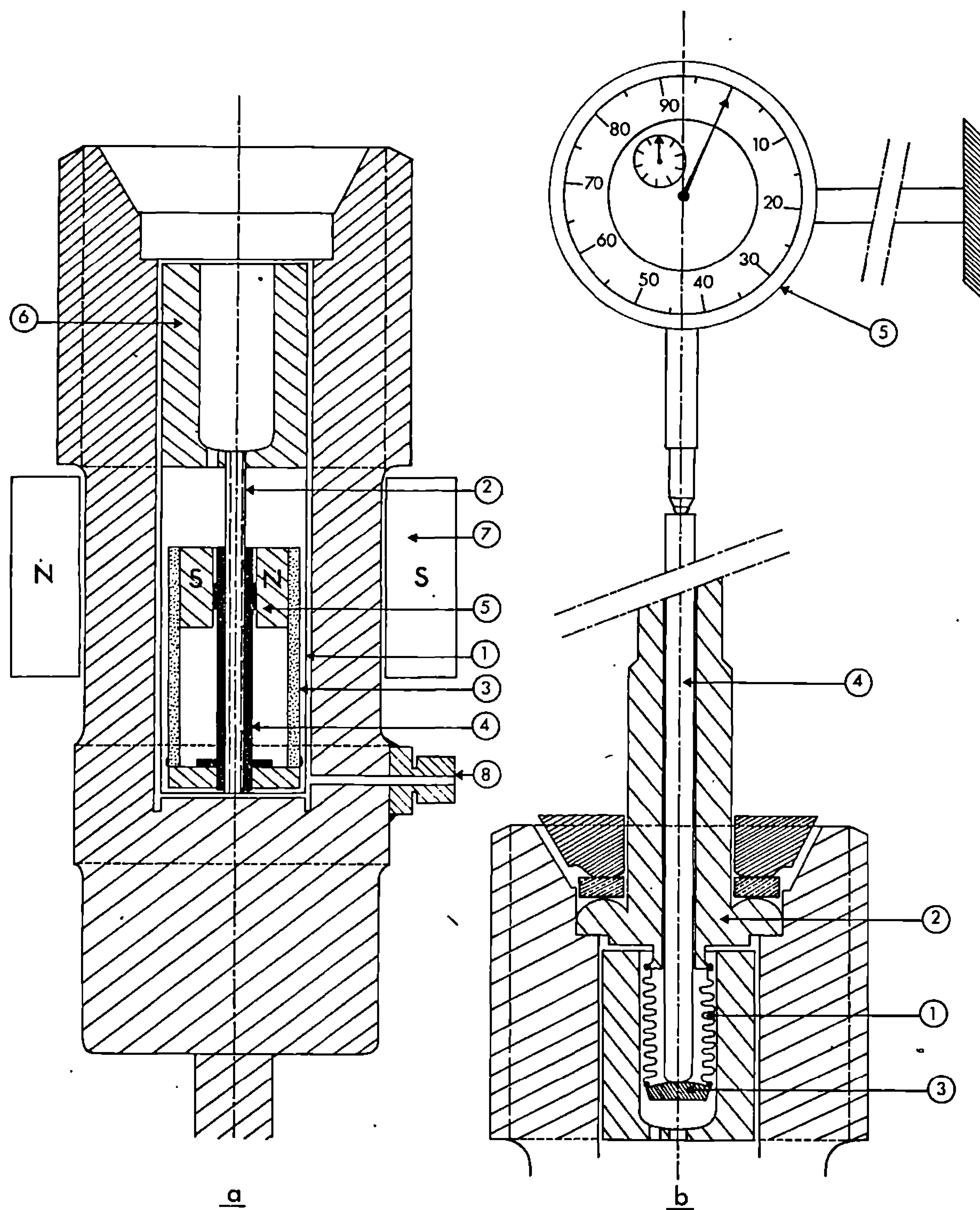


Fig. 2.

a. Bombe de solubilité : coupe schématique.

b. Dispositif de mesure de pression dans les bombes de solubilité.

Il semble possible d'attribuer ces divergences au fait qu'aucune des techniques utilisées ne possède simultanément les caractéristiques fondamentales suivantes :

— Un volume mort aussi réduit que possible diminuant l'effet de détitrement des solutions;

— Un procédé de séparation convenable des phases solide et liquide permettant l'identification des phases solides;

— Un moyen de mesure en continu de la pression de vapeur à l'intérieur de la bombe de solubilité. Cette dernière technique permettant de vérifier

que l'équilibre est atteint et de mesurer les tensions de vapeur des solutions saturées.

Ces considérations nous ont amenés à entreprendre la réalisation d'une nouvelle bombe de solubilité représentée en coupe (*fig.* 2 *a*). Elle comprend :

— Un récipient cylindrique en acier inoxydable (R 1) ajusté dans le corps de la bombe et dans l'axe duquel est fixée une vis (R 2). Il est fermé à sa partie supérieure par un bloc métallique (R 6);

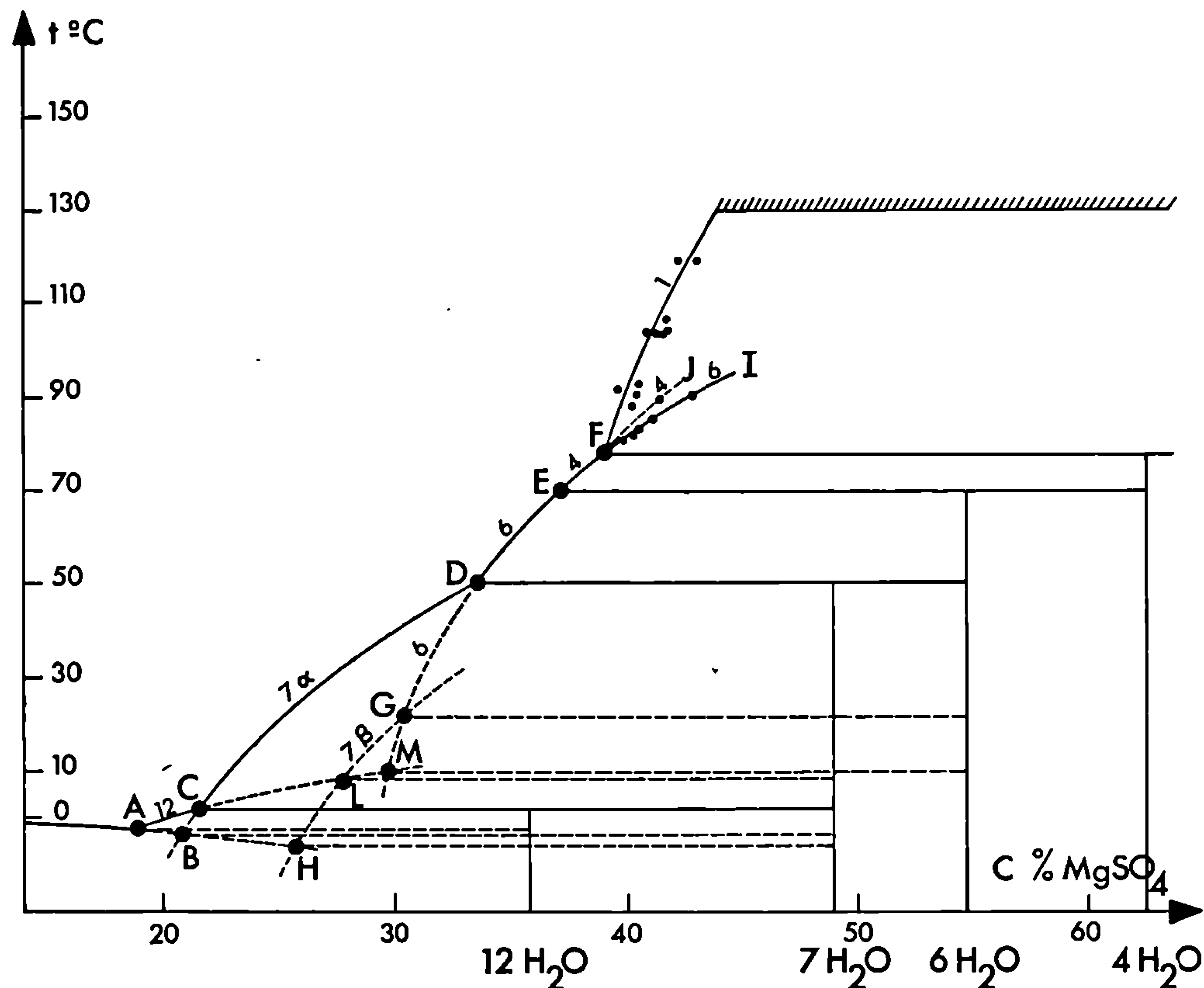


Fig. 3. — Système binaire $MgSO_4$-H_2O.

— Un creuset filtrant (R 3) dont la partie tubulaire réalisée en « poral » (seuil d'arrêt 100 μ) porte suivant son axe un tube écrou (R 4) et à sa partie supérieure une pièce magnétique intérieure (R 5) liée en rotation au creuset.

La partie supérieure de la bombe reçoit le système de mesure de pression (*fig.* 2 *b*). La partie sensible est constituée par un soufflet (R 1), en acier inoxydable, dont une extrémité est soudée au piston (R 2); l'autre, fermée par un disque de métal, reste libre. La longeur du soufflet est inversement proportionnelle à la pression qui règne dans l'enceinte; ses variations de longueur sont transmises mécaniquement par une tige métallique (R 4) à un comparateur à cadran (R 5). La mesure d'une pression absolue de vapeur d'eau nécessite la mise préalable sous vide

de la bombe (R 8) et une série d'étalonnage qui tiennent compte de la dilatation du système de transmission.

La réalisation d'une expérience est la suivante : le mélange initial est placé dans le creuset filtrant et celui-ci est porté en position basse dans le récipient cylindrique. La bombe, fermée, est logée dans une étuve à air à la température choisie pour l'expérience et mise en rotation. Après un certain temps de brassage, l'équilibre est réalisé et l'agitation arrêtée. La séparation des phases solide et liquide s'obtient en déplaçant verticalement le creuset filtrant; pour cela, on immobilise le creuset, en plaçant sa pièce magnétique dans un champ extérieur créé par un aimant permanent puissant (R 7) en « ticonal »; la rotation lente de la bombe provoque alors l'ascension du creuset. Le creuset ayant atteint sa position haute, une rotation rapide permet d'effectuer par centrifugation l'essorage de la phase solide.

La bombe, retirée de l'étuve est refroidie rapidement par le fond pour provoquer la condensation de la phase vapeur dans la solution, puis elle est ouverte. La solution est dosée, la phase solide est analysée par diffraction X.

L'ensemble des résultats précisant la solubilité, les tensions de vapeur des solutions saturées, la nature des phases solides et l'exploitation des données de l'analyse thermique selon la méthode préconisée par Cohen-Adad [2] ont permis l'obtention du diagramme présenté figure 3 pour le binaire $MgSO_4$-H_2O. Les points de transition E (70°C, 36,8 %) et F (78°C, 38,8 %) ont pu être attribués sans ambiguïté aux transitions des hydrates 6-4, d'une part et 4-1, d'autre part.

La courbe FK n'est plus rétrograde comme celles présentées figure 1. Elle est limitée au point K par l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de magnésium. Un calcul approché du produit de solubilité de cette substance confirme cette limite à $t = 130°C$ pour la composition de 44 % en sel $MgSO_4$. La courbe FI correspond, d'après les résultats expérimentaux, à l'existence de l'hydrate en 6 H_2O métastable. Elle est le prolongement de DE et se trouve sensiblement confondue avec la courbe de solubilité du 4 H_2O entre E et F. Cette dernière se prolonge en FJ.

MM. les Professeurs R. Cohen-Adad et R. Bouaziz ont bien voulu nous apporter leur aide lors de l'engagement de ce travail.

(*) Séance du 8 février 9171.

(1) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8, B, 1939, p. 223-240.

(2) R. Cohen-Adad, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Électroréduction des cétones aliphatiques en milieu organique non acide sur cathode de mercure.* Note (*) de MM. **André Albisson, Guy Mousset** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

Un certain nombre de cétones saturées sont réduites dans le diméthylformamide aprotique; un stade monoélectronique peut être mis en évidence à potentiel extrêmement cathodique. En milieu suffisamment protique, le processus devient biélectronique et conduit par macroélectrolyse à l'alcool correspondant.

Le groupement carbonylé apparaît difficilement électroactif en milieu aqueux ou hydro-organique. Certains travaux [(1), (2)] font état d'une réduction biélectronique qui conduit à l'alcool. En milieu organique, l'électroréduction de cétones α, β-éthyléniques et α′, α-diéthyléniques (3) permet de mettre en évidence la saturation des doubles liaisons pour conduire assez sélectivement à la cétone saturée. Ainsi, en milieu suffisamment protique et à potentiel très négatif apparaît sur les courbes de polarisation des cétones α-insaturées une vague souvent cinétique : nous avons montré qu'elle traduisait la réduction du groupement carbonylé. Il nous restait cependant à préciser plus nettement le mécanisme.

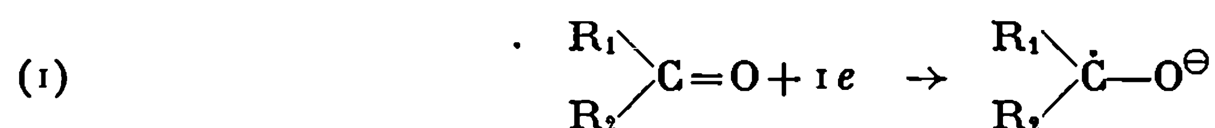
Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de quelques cétones non conjuguées dans le DMF convenablement déshydraté. Dans ces conditions, une vague peut apparaître si le domaine d'exploration en potentiel est suffisamment repoussé (emploi préférentiel de n-Bu_4NI). Si un autre sel de tétraalcoylammonium (Et_4NBr) est utilisé, le mur dû à la réduction de

Dérivé carbonylé.	Milieu aprotique.		Milieu protique.		
	$E_{1/2}$(V).	*n*.	$E_{1/2}$(V).	*m*.	*n*.
Dibenzylcétone	—2,62	0,76	—2,56	2	3,0
Cyclohexanone	—2,79	–	—2,70	2	1,6
Cyclopentanone	—2,82	–	—2,74	2	2,5
Dibenzylacétone	—2,90*	–	—2,77	2	–
Méthylisobutylcétone	–	–	—2,87	1	–
Acétone	—2,84	–	—2,78	1	–
Camphre	–	–	—2,86	1	–
Pinacoline (méthyltertiobutylcétone)	–	–	—2,86	1	–
Di-isobutylcétone	–	–	—2,42**	4	–

Potentiels de demi-vague et déterminations coulométriques (*n*) de quelques cétones non conjuguées dans le DMF aprotique ou peu protique. On désigne par *m* le rapport de la concentration analytique de phénol à la concentration de dérivé carbonylé. Électrotlyte indifférent : Et_4NBr 0,1 M; électrode de référence : E. C. S. dans le DMF. Électrode indicatrice à gouttes de mercure. Concentration en dépolarisant : 10^{-3} M.

Cas particulier : (*) électrolyte Bu_4NI; (**) électrolyte Bu_4NI : électrode de référence $Ag/AgCl/Cl^-$ (0,1 M).

l'électrolyte est avancé vers des potentiels légèrement moins cathodiques et la vague est souvent masquée. La détermination du nombre d'électrons échangés par l'équation d'Ilkovic et par coulométrie (uniquement dans le cas de la dibenzylcétone) montre que la réaction est monoélectronique. Cet échange se fait selon un mécanisme irréversible et conduirait vraisemblablement au radical-anion :

(1) 

La mise en évidence de ce radical (sans doute très peu stable) par R. P. E. a échoué.

En présence d'un donneur de protons (phénol uniquement), il apparaît une prévague de courant directement proportionnel à la concentration

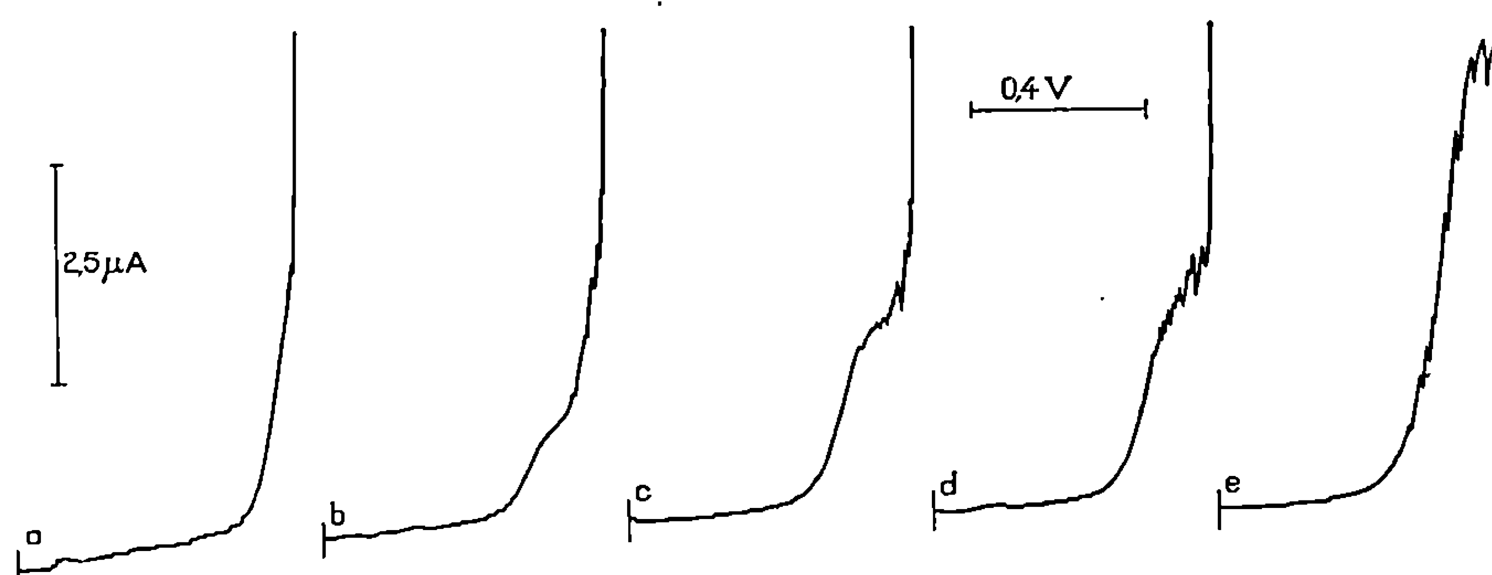
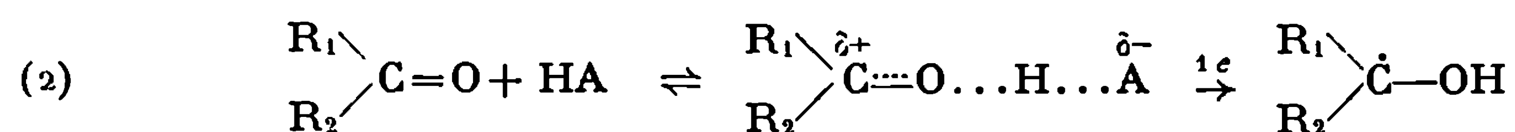


Fig. 1. — Évolution des courbes intensité-potentiel obtenues sur microélectrode à gouttes de mercure pour la cyclohexanone en fonction de la concentration en donneur de protons (phénol); (*a*) $m = 0$; (*b*) $m = 0,4$; (*c*) $m = 0,8$; (*d*) $m = 1$; (*e*) $m = 4$.
Concentration en dépolarisant : 10^{-3} M.
Électrolyte : Et_4NBr, 0,1 M dans le DMF.
Potentiel de départ — 2,2 V/E. C. S. dans le DMF.
Caractéristiques du capillaire : débit : 1,86 mg/s; période : 1,2 s à — 2,4 V.

analytique du phénol. Cette prévague croît au détriment de la vague monoélectronique précédemment décrite. Quand les concentrations en solution de la cétone et du donneur de protons sont égales, une seule vague à un faraday est observée (*fig.* 1). La nature de cette prévague [déjà décrite pour certains dérivés carbonylés aromatiques ([4]) et aldéhydes ([5])] paraît être causée par une liaison hydrogène établie très probablement en solution : les vagues ne sont pas cinétiques et on observe en solvant CCl_4 le déplacement de la bande $\nu_{C=O}$ en présence de phénol ainsi que la disparition de la bande OH libre de ce donneur de protons.

(2) 

L'influence d'une liaison hydrogène intramoléculaire sur les courbes de polarisation a été montrée dernièrement pour certains cétols cycliques ([3]) en milieu aprotique.

Dans ces conditions, la duplication du radical neutre ne paraît pas intervenir; il est probable que la réaction prépondérante soit sa dismutation (coulométries à 2 F et formation limitée de l'alcool).

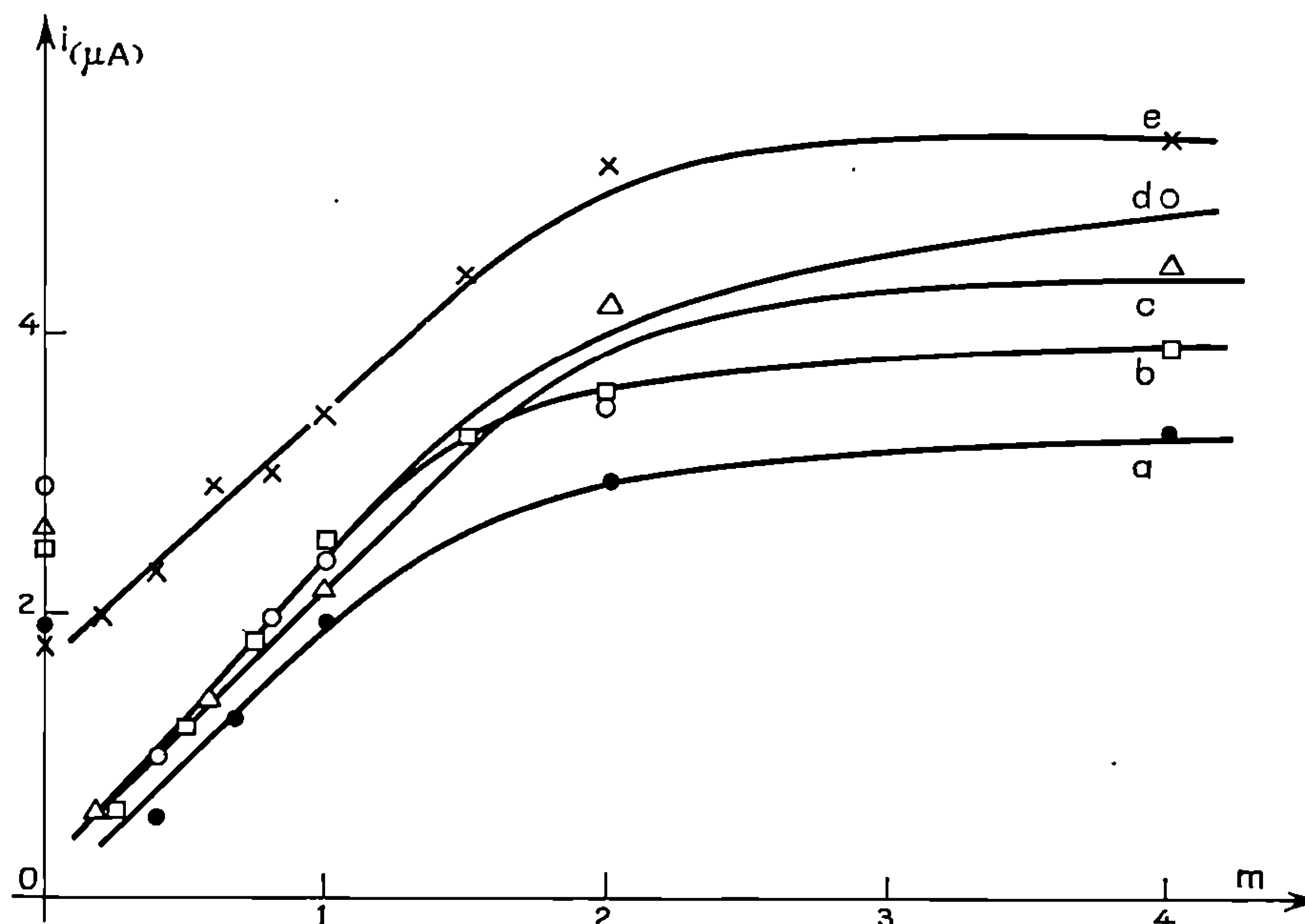


Fig. 2. — Influence de la concentration en donneur de protons sur l'intensité limite de la pré-vague de réduction des cétones non conjuguées.

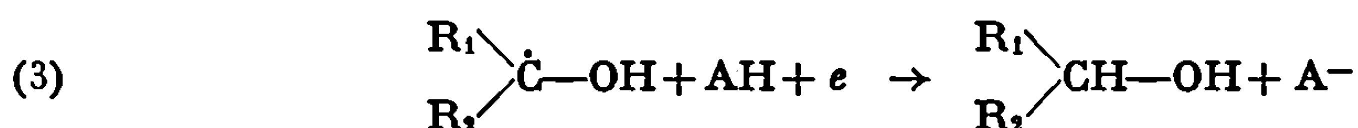
(*a*) acétone; (*b*) dibenzylacétone; (*c*) cyclopentanone; (*d*) cyclohexanone; (*e*) dibenzylcétone.

Mêmes conditions expérimentales que la figure 1.

(Les points expérimentaux donnés pour $m = 0$, correspondent à la vague principale.)

En présence d'un excès de protons, le phénomène électrochimique devient progressivement biélectronique (*fig.* 2). Le courant de la vague double. Il peut être établi l'existence d'une séquence de réduction selon H, *e*, H, *e*.

(3)



Si le phénol est ajouté en trop grosse quantité, il peut alors donner une vague parasite et fausser à la fois la mesure exacte du courant limite et les coulométries (valeurs quelquefois supérieures à 3 F).

Des macroélectrolyses ont été réalisées sur la dibenzylcétone et la cyclohexanone. Elles conduisent de façon sélective et avec un rendement très acceptable, à l'alcool correspondant.

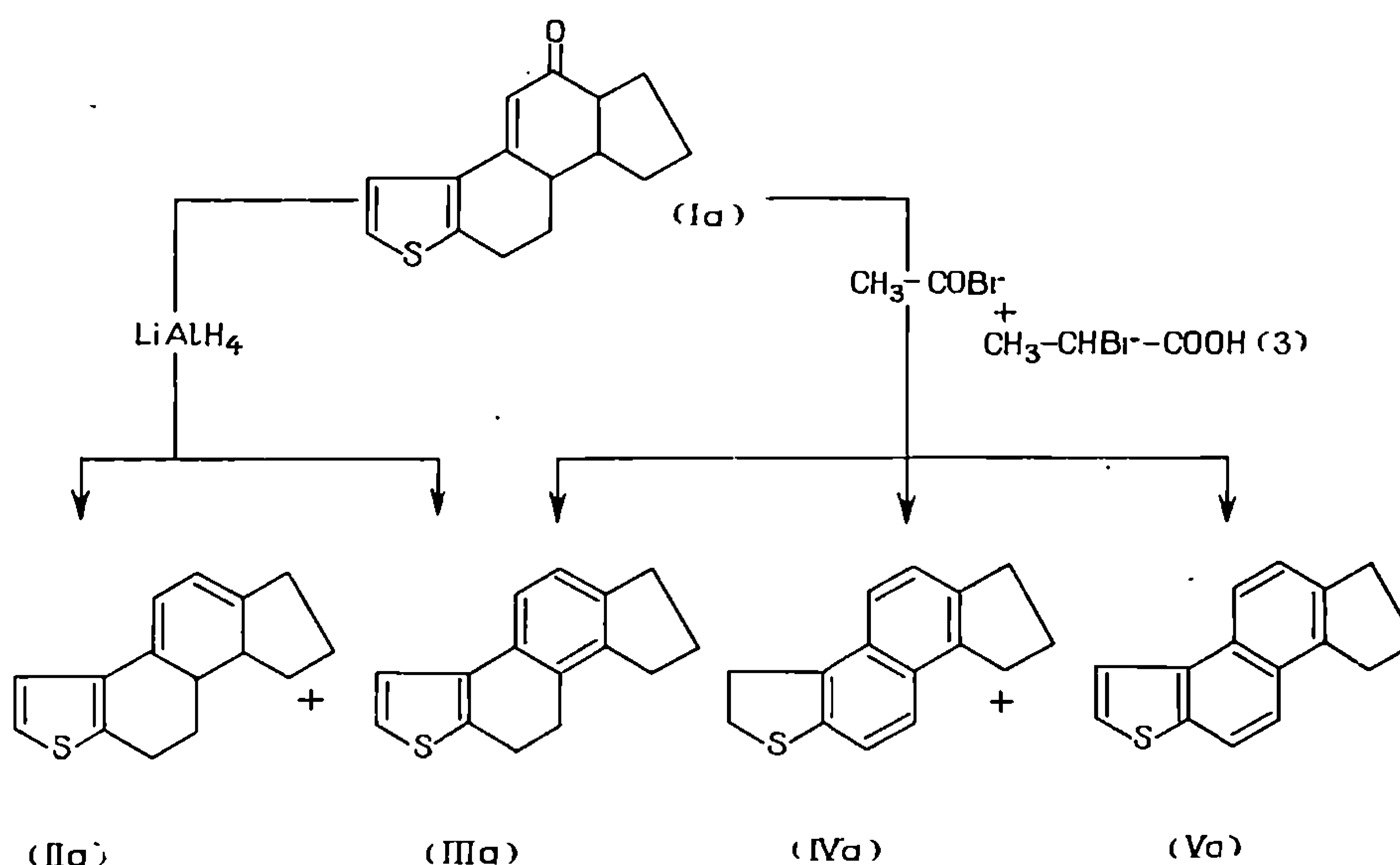
(*) Séance du 25 janvier 1971.
(1) R. M. Powers et R. A. Day, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 722.
(2) P. Kasabakalian et J. Mc Glotten, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 1091.
(3) J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1533; A. Albisson et J. Simonet, *Ibid.*, 1971 (à paraître).
(4) P. H. Given et M. E. Peover, *Coll. czech. chem. Comm.*, 25, 1960, p. 3195 et *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 385.
(5) A. Kirmann, J. M. Saveant et N. Moe, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1106.

(*Laboratoire de Chimie Organique* 5,
Faculté des Sciences,
71, *boulevard Côte-Blatin*,
63-*Clermont-Ferrand*,
Puy-de-Dôme.)

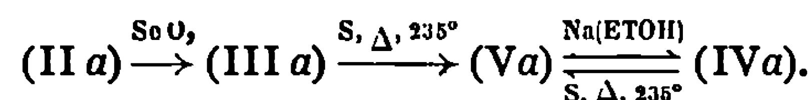
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine du dihydro*-16.17 15 *H-cyclopenta-*[*a*] *phénanthrène.* Note (*) de M. **Georges Jacob**, Mme **Denise Cagniant** et M. **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont préparé l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15 *H*-cyclopenta-[*a*] phénanthrène selon Robinson et Slater et l'ont traité dans les conditions de Schmitt, Panouse et coll. et par $LiAlH_4$.

Nous avons déjà exposé ([1]) les résultats résumés ci-dessous du traitement du composé (I *a*) dans diverses conditions [$LiAlH_4$, mélange $CH_3COBr—CH_3CHBrCOOH$ ([3])].



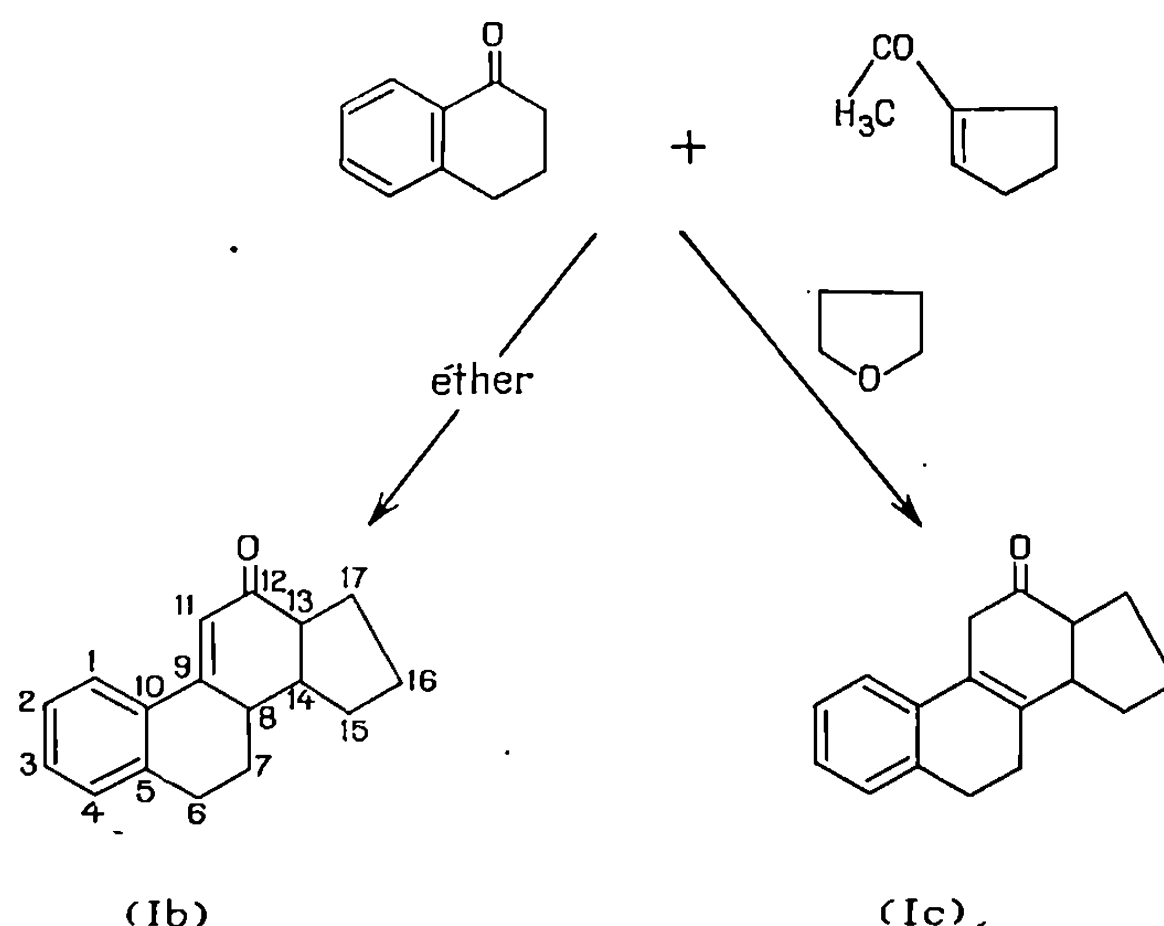
La structure des composés (II *a*), (III *a*), (IV *a*) et (V *a*) est confirmée par les données analytiques et spectrographiques et par les réactions ci-après :


$$(\text{II}\,a) \xrightarrow{\text{SeO}_2} (\text{III}\,a) \xrightarrow{\text{S},\,\Delta,\,235^\circ} (\text{V}a) \underset{\text{S},\,\Delta,\,235^\circ}{\overset{\text{Na(ETOH)}}{\rightleftharpoons}} (\text{IV}a).$$

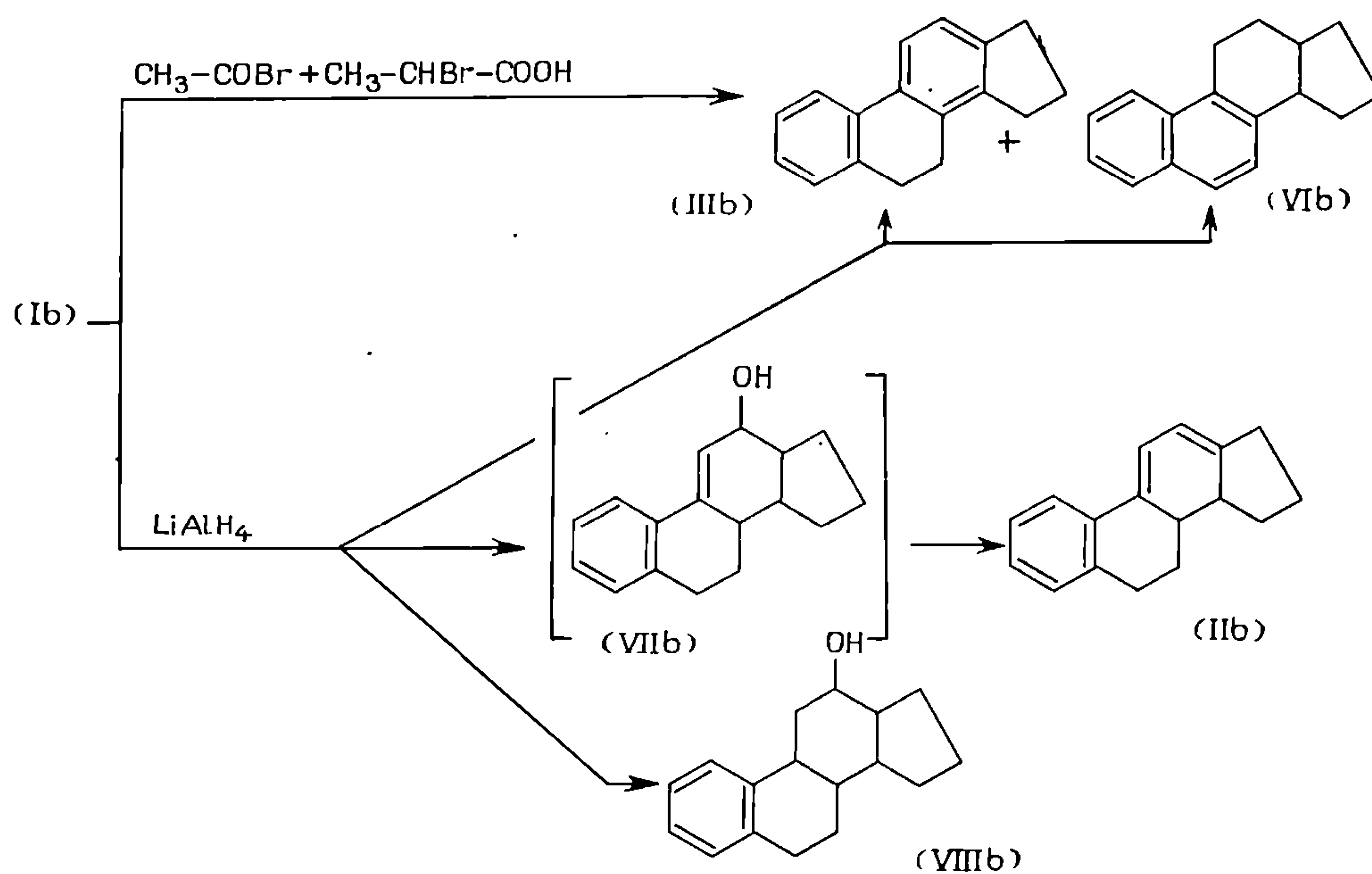
Nous décrivons ici les résultats du traitement, selon ([3]) et par $LiAlH_4$, de l'octahydro-6.7.8.12.13.14.16.17 oxo-12 15 *H*-cyclopenta (*a*) phénanthrène ([2]) (I *b*).

Pour la préparation de la cétone (I *b*) nous avons utilisé la méthode de Robinson et Slater ([2]) appliquée en série chrysénique ([4]). Par condensation de l'α-tétralone avec la méthyl-Δ_1-cyclopentényl-cétone ([5]) dans l'*éther à reflux* nous avons isolé principalement un composé cétonique dont les données analytiques et spectrographiques sont conformes à la structure (I *b*) déjà décrite ([2]).

La même condensation *dans le tétrahydrofuranne à reflux* conduit principalement à une cétone isomère non encore décrite, à laquelle nous attribuons la structure d'une cétone non conjuguée (I *c*).



Par traitement de la cétone (I *b*) selon ([3]), nous avons obtenu le tétrahydro-6.7.16.17 15 *H*-cyclopenta-[*a*]-phénanthrène (III *b*) attendu et l'hexahydro-11.12.13.14.16.17 15 *H*-cyclopenta-[*a*] phénanthrène (VI *b*), ainsi que d'autres hydrocarbures non encore identifiés. Les composés (III *b*) et (VI *b*) ont déjà été synthétisés par d'autres voies [([2]), ([6])].



La réduction de la cétone (I *b*) au moyen de $LiAlH_4$ conduit également à un mélange complexe. Nous avons pu isoler et identifier à côté des hydrocarbures (III *b*) et (VI *b*), l'hexahydro-6.7.8.14.16.17 15 *H*-cyclopenta-[*a*]

Produit.	Aspect (*). F°.	infrarouge (cm⁻¹).	Ultraviolet (*) $\lambda_{max}^{(a)}$ (nm) (log ε).	RMN ($\delta_H . 10^{-6}$). Aromatiques.	Éthyléniques.	Aliphatiques.
(I*b*) $C_{17}H_{18}O$	Cristaux inc. (*a*) 173 [171 (2)]	ν_{CO} 1670 γ_{CH} 760	295 (4,20)	H_1 7,7 (m) $H_{2.3.4}$ 7,2 (s)	H_{11} 6,5 (s)	H_6 2,9 H_l 1,8 (m)
(I*c*) $C_{17}H_{18}O$	Cristaux inc. (*a*) 81	ν_{CH} 1715 γ_{CH} 760	265 (4,09)	$H_{1.2.3.4}$ 7 (s)	-	H_6 3,2 (m) H_l 2,2 (m)
(II*b*) $C_{17}H_{16}$	Cristaux inc. (*a*) 78 [79 (1)]	γ_{CH} 755	230 (3,78) 242 (3,75) 250 (3,66) 321 (4,09) 335 (4,15) 352 (3,97)	H_1 8 (m) $H_{2.3.4}$ 7,4 (m)	H_{11} 6,26 (d) H_{12} 6,15 (d) J = 5,4 Hz	H_6 3,2 (m) H_l 2,2 (m)
(III*b*) $C_{17}H_{16}$	Cristaux inc. (*a*) 60 [61-62 (2)]	γ_{CH} 820 γ_{CH} 765	272 (4,30)	7 (m) (3H) 7,5 (m) (3H)	-	H_{16} 2,1 (m) H_l 2,8 (m)
(VI*b*) $C_{17}H_{18}$	Cristaux inc. (*a*) 46 [E_0 142 (6)]	γ_{CH} 740 γ_{CH} 810	228 (3,95) 270 (3,75) 308 (3,01) 314 (2,84) 322 (3,01)	Massif complexe entre 7 et 8	-	$H_{11.14}$ 3,2 (m) H_l 1,8 (m)
(VIII*b*) $C_{17}H_{22}O$	Cristaux inc. (*b*) 165 [106 (7)]	γ_{OH} 3360 γ_{CH} 730	265 (2,71) 275 (2,71)	$H_{1.2.3.4}$ 7,2 (m)	OH. 1,5 (s)	$H_{6,9}$ 3,2 (m) H_l massif de 1 à 2

(*) (*a*) éthanol; (*b*) benzène.
inc. : incolores.

phénanthrène (II *b*) déjà connu ([1]). L'alcool intermédiaire (VII *b*) n'a pu être caractérisé par suite de déshydratation spontanée. Par contre, nous avons isolé un composé hydroxylé pour lequel nous proposons la structure de l'hydroxy-12 décahydro-6.7.8.9.11.12.13.14.15.17 15 *H*-cyclopenta-[*a*] phénanthrène (VIII *b*).

Un composé F 106° de structure analogue est décrit dans la bibliographie ([7]) comme résultant de la réduction par $H_2/SrCO_3$, Pd, de la cétone (I *b*); il s'agit vraisemblablement d'un stéréoisomère du composé (VIII *b*).

Description des composés obtenus (*voir* tableau).

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) G. Jacob et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 194; G. Jacob, D. Cagniant et P. Cagniant, *IVth Symposium in Organic Sulfur*, Venise, 1970.

(2) R. Robinson et S. N. Slater, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 376-380.

(3) J. Schmitt, J. J. Panouse et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1934.

(4) D. Cagniant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4674 et 5590.

(5) P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 254.

(6) M. Koebner et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1994-1997; G. A. R. Kon, *Ibid.*, 1933, p. 1081-1086; G. A. R. Kon et E. S. Narracott, *Ibid.*, 1938, p. 672; J. W. Cook, et C. C. Hewett, *Ibid.*, 1933, p. 1098-1108.

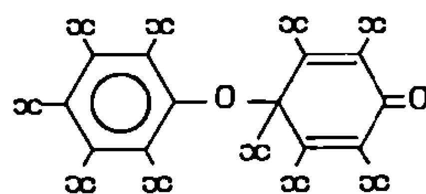
(7) J. R. Hawthorne et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 763-764.

(Laboratoire de Chimie organique, Université de Metz, Faculté des Sciences, Île du Saulcy, 57-Metz, Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de phénols benzéniques pentahalogénés.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle** et **Alfred Lampel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydation ménagée de plusieurs phénols benzéniques pentahalogénés possédant les uns des atomes de chlore ou de fluor, les autres des atomes de brome en position para du groupe —OH, montre que le processus de réaction et le type des composés formés dépendent de la nature de l'atome d'halogène en para. Tous ces phénols subissent tout d'abord une déshydrogénation en radicaux aroxyles dont les produits de duplication peuvent être isolés dans le cas des phénols *p*-chlorés et *p*-fluorés; dans le cas des phénols *p*-bromés, par contre, ces dimères subissent une transformation ultérieure en polyéthers avec libération de brome.

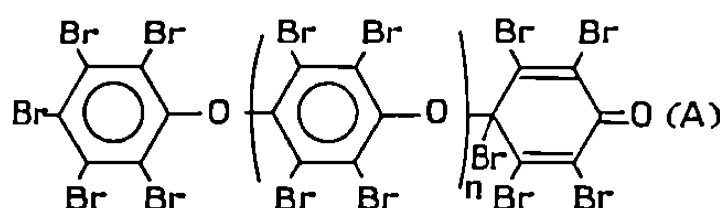
Les résultats des recherches effectuées dans notre laboratoire sur l'oxydation ménagée de phénols polysubstitués par des atomes d'halogène, ont montré que, dans les cas des pentachloro ([1]) et pentafluorophénol ([2]), on peut saisir un composé cyclohexadiénonique de duplication des radicaux aroxyles



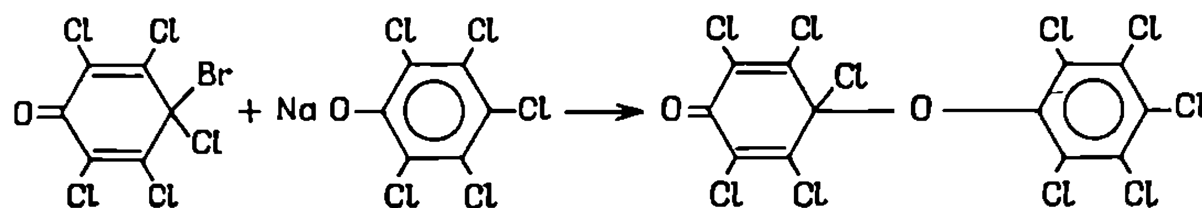
x = Cl ou F.

le dérivé chloré s'obtient en une seule opération avec un rendement de l'ordre de 70 % alors que les quantités isolées de dérivé fluoré ne correspondent qu'à un rendement de quelques pour-cent.

Par contre, dans le cas du pentabromophénol ([3]), on ne peut saisir le composé cyclohexadiénonique de duplication; il y a association de restes tétrabromooxyphénylène en polyéthers (A) dont l'un des maillons terminaux est un groupe cyclohexadiénonique et l'autre le reste pentabromophénoxy

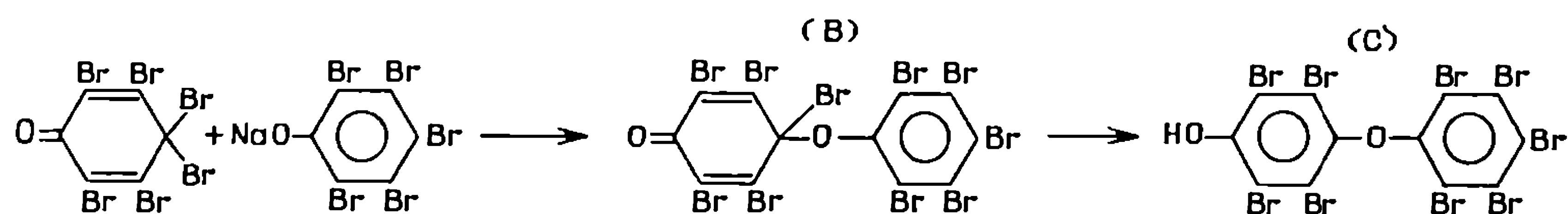


Au cours des recherches dont nous donnons ci-après les résultats, nous avons cherché tout d'abord à faire la synthèse du composé cyclohexa-



diénonique de duplication du radical pentabromoaroxyle en utilisant une technique analogue à celle qui permit ([4]) d'obtenir le produit de duplication du radical pentachlorophénoxyle à partir du « pseudohypobromite » de pentachlorophényle ([5]).

Nous avons mis en œuvre « l'hexabromophénol » ([6]), formé par action du brome sur le pentabromophénate de sodium anhydre, et nous avons obtenu la pentabromo-2.3.4.5.6 pentabromophénoxy-4 cyclohexa-diène-2.5 one-1 (B) cherchée; produit incolore, F 192°.



Analyse pour (B) : $C_{12}Br_{10}O_2$, calculé %, C 14,57; Br 81,96; trouvé %, C 14,71; Br 80,93;

Masse moléculaire : calculé, 976; trouvé, 961 (dosage du pouvoir oxydant).

Son spectre d'absorption dans l'infrarouge présente la vibration quinonique à 5,9 μ, la bande caractéristique de la liaison C=C cyclohexadiénonique à 6,35 μ et la bande de la fonction éther à 7,9 μ.

Ultraviolet : λ_{max} à 294 mμ; $\varepsilon = 14\,000$.

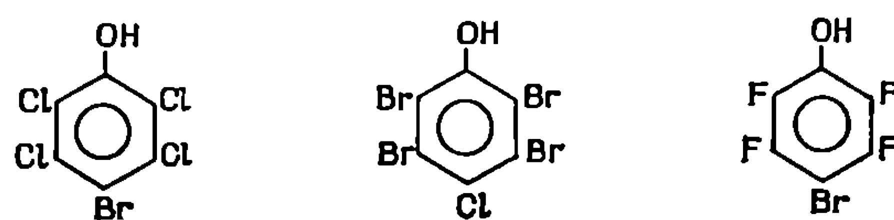
Cette diénone, qui possède un atome de brome actif (Br actif, calculé, 16,3 %; trouvé, 16,5 %) soumise à l'action de l'iodure de sodium en solution méthanolique est réduite en tétrabromo-2.3.5.6 pentabromophénoxy-4 phénol (C), F 189°.

Analyse pour (C) : $C_{12}HBr_9O_2$, calculé %, C 16,05; Br 80,26; trouvé %, C 16,15; Br 79,87.

Masse moléculaire : calculé, 881; trouvé, 884 (titrage alcalimétrique du groupement phénolique terminal).

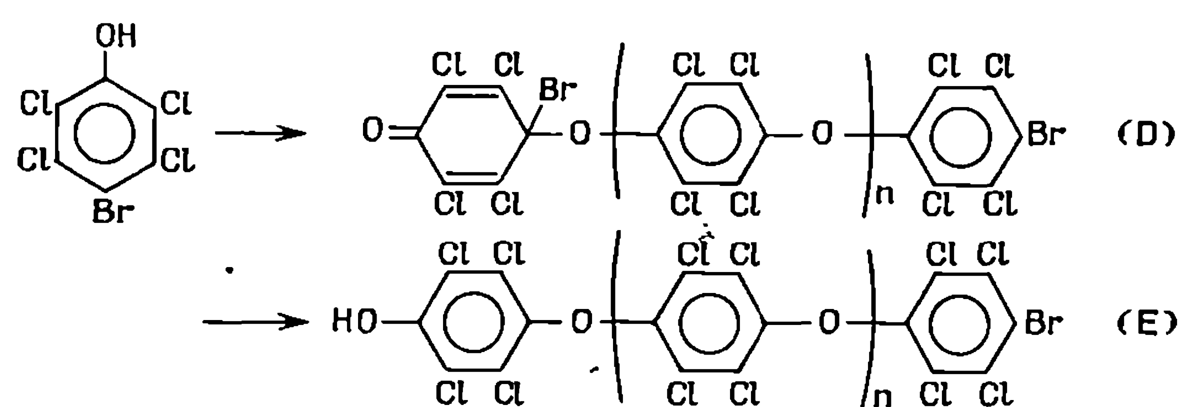
Le composé de duplication (B), soumis à une oxydation ménagée, conduit à des polyéthers identiques à ceux (A) qui se forment par oxydation du pentabromophénol.

La différence de comportement des pentachloro-, pentabromo- et pentafluorophénol lors de l'oxydation ménagée et les résultats obtenus par oxydation du composé (B) nous ont incités à examiner la réactivité dans les mêmes conditions des trois phénols pentahalogénés ci-dessous. :



Le tétrachloro-2.3.5.6 bromo-4 phénol et le tétrafluoro-2.3.5.6 bromo-4 phénol sont transformés en polyéthers comme le pentabromophénol

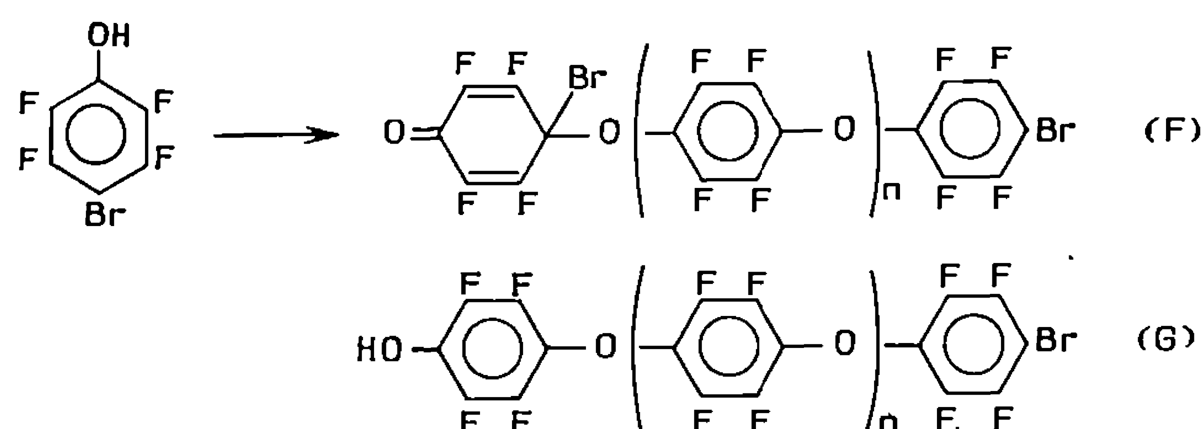
alors que le tétrabromo-2.3.5.6 chloro-4 phénol donne naissance aux produits de duplication :



(D) F 360°. Analyse : Brome actif, calculé, 10,3 %; trouvé, 10,1 % (pour $n = 4$).

Masse moléculaire moyenne : calculé, 1540; trouvé, 1524 (pour $n = 4$).

(E) Masse moléculaire moyenne; calculé, 1461 ; trouvé, 1448 (pour $n = 4$), titrage alcalimétrique du groupement phénolique terminal.

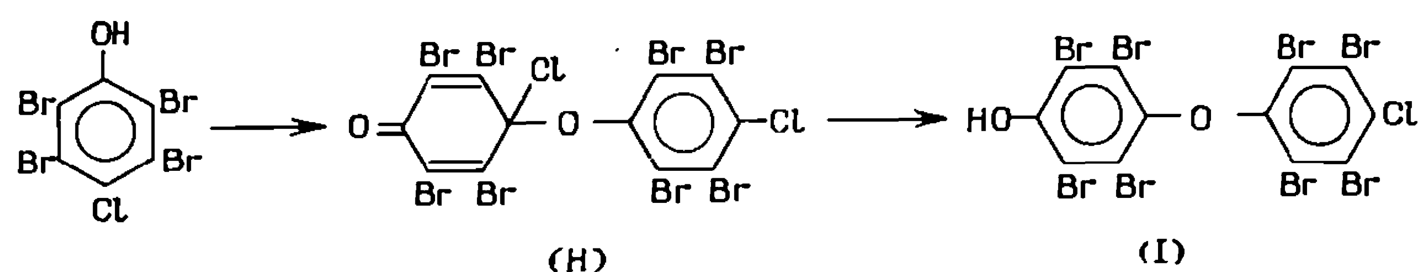


(F) est un produit visqueux se décomposant vers 80°.

Analyse pour $n = 2$: Brome actif, calculé, 19,6 %; trouvé, 19,2 %.

Masse moléculaire moyenne pour $n = 2$: calculé, 816; trouvé, 805.

(G) F 250°. Masse moléculaire moyenne pour $n = 2$: calculé, 737; trouvé, 730.

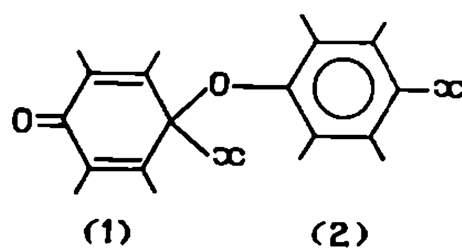


(H) F 165°. Analyse pour $C_{12}Br_8Cl_2O_2$, calculé %, C 16,23; Br 72,15; trouvé %, C 16,34; Br 71,84.

(I) F 272°. Analyse pour $C_{12}HBr_8ClO_2$, calculé %, C 16,89; Br 75,08; trouvé %, C 17,09; Br 74,78.

Il apparaît donc que, dans nos conditions opératoires, l'action de l'agent oxydant sur les phénols polyhalogénés possédant un atome d'halogène en para du groupe —OH, conduit tout d'abord par déshydrogénation aux

radicaux aroxyles dont les produits de duplication à structure paraquinonoïde subissent, lorsque X est un atome de brome, une transfor-



mation plus complète avec remplacement de cet atome dans le noyau benzénique (2), par un groupe polyéther et libération de brome.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) L. Denivelle, R. Fort et Pham Van Hai, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2766.

(2) L. Denivelle, R. Chesneau et Huynh Anh Hoa, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 192.

(3) L. Denivelle, J. P. Chalaye et M. Hedayatullah, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5531.

(4) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 214; 240, 1955, p. 2542; R. Fort, *Ann. Chim.*, 13e série, 4, 1959, p. 218, 220 et 225.

(5) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2542.

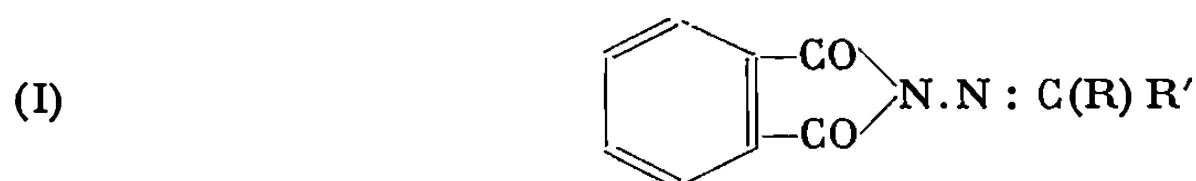
(6) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1550.

(Laboratoire de Chimie textile et tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques alkylidène- et arylidène-amino-1 phtalimides.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, transmise par M. Georges Champetier.

L'absorption ultraviolette des arylidène-amino-1 phtalimides est, en général, voisine de celle des triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones correspondantes.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les hydrazides des diacides et leurs dérivés (1), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques dérivés phtalimidiques du type (I), formés par condensation de l'amino-1 phtalimide avec différents composés carbonylés.

(I) 

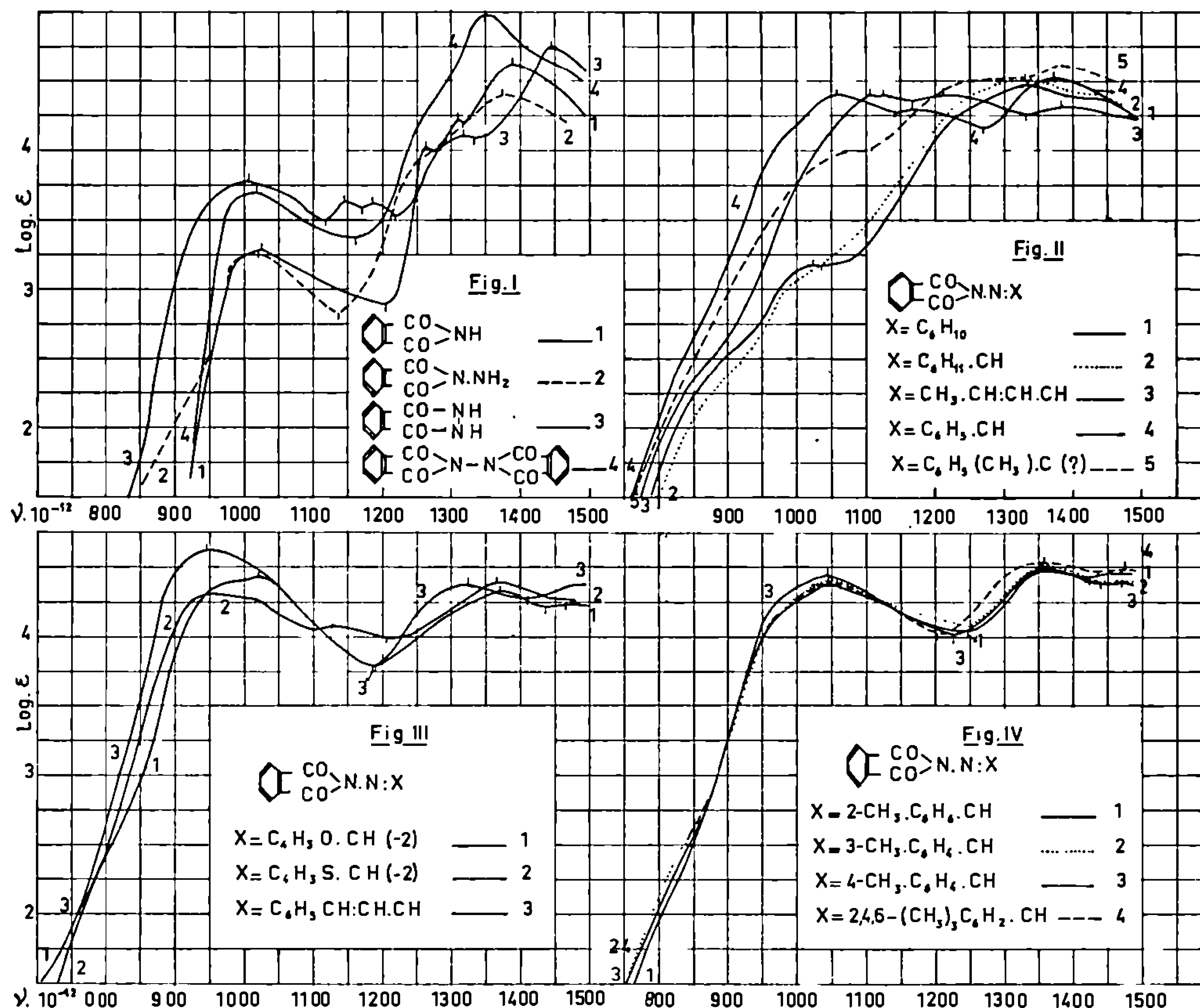
(où R = H, alkyle; R' = alkyle, aryle, naphtyle, furfuryle, thiophényle, etc.).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption (8) de : *phtalimide* (2) (238°) [(9), (10)], *phtalazdione*-1.4 (340°) (2), *phtalimido-phtalimide* (2) (315°), *amino*-1 *phtalimide* (2) (202°) et ses dérivés de condensation avec les : *cyclohexanone* [149°; (e)], *hexahydrobenzaldéhyde* [100°; (e)], *crotonaldéhyde* (140°), *benzaldéhyde* (2) (167°) et ses dérivés : *méthyl*-2- (157°), *méthyl*-3- (137°), *méthyl*-4- (164°), *triméthyl*-2.4.6- (197°), *chloro*-2- (192°), *chloro*-3- (172°), *chloro*-4- (202°), *dichloro*-2.6- (165°), *hydroxy*-2- (184°), *méthoxy*-2- (174°), *méthoxy*-3- (150°), *méthoxy*-4- (2) (191°), *triméthoxy*-2.4.6- (187°; aig. jaune-vertes), *nitro*-2- (227°; aig. presque incolores), *nitro*-3- (244°) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* (294°; aig. jaunâtres), *cinnamaldéhyde* (200°; aig. verdâtres), *furfuraldéhyde*-2 (169°), *thiophénaldéhyde*-2 (163°; feuillets), *naphtalénaldéhyde*-1 (191°; aig. cotonneuses) et *naphtalénaldéhyde*-2 (200°; feuillets).

Les acylhydrazones précédentes du type (I) ont été synthétisées par traitement des composés carbonylés (1,5-2 mol) avec l'amino-1 phtalimide (1 mol) en solution alcoolique et à l'ébullition (Rdt presque quantitatif). Rappelons que l'amino-1 phtalimide se transforme dans diverses conditions, en particulier par chauffage plus ou moins prolongé de sa solution alcoolique, en phtalazdione-1.4 (*transacylation intramoléculaire*), contrairement à ce qu'on observe pour les acylhydrazines, $RCO.NH.NH_2$,

qui se transforment dans les mêmes conditions en diacylhydrazines sym. ([3]), RCO.NHNH.COR (*transacylation intermoléculaire*).

En général, l'amino-1 phtalimide se comporte, au point de vue chimique, envers les cétones aromatiques et aromatoïdes comme les α-acylaryl-

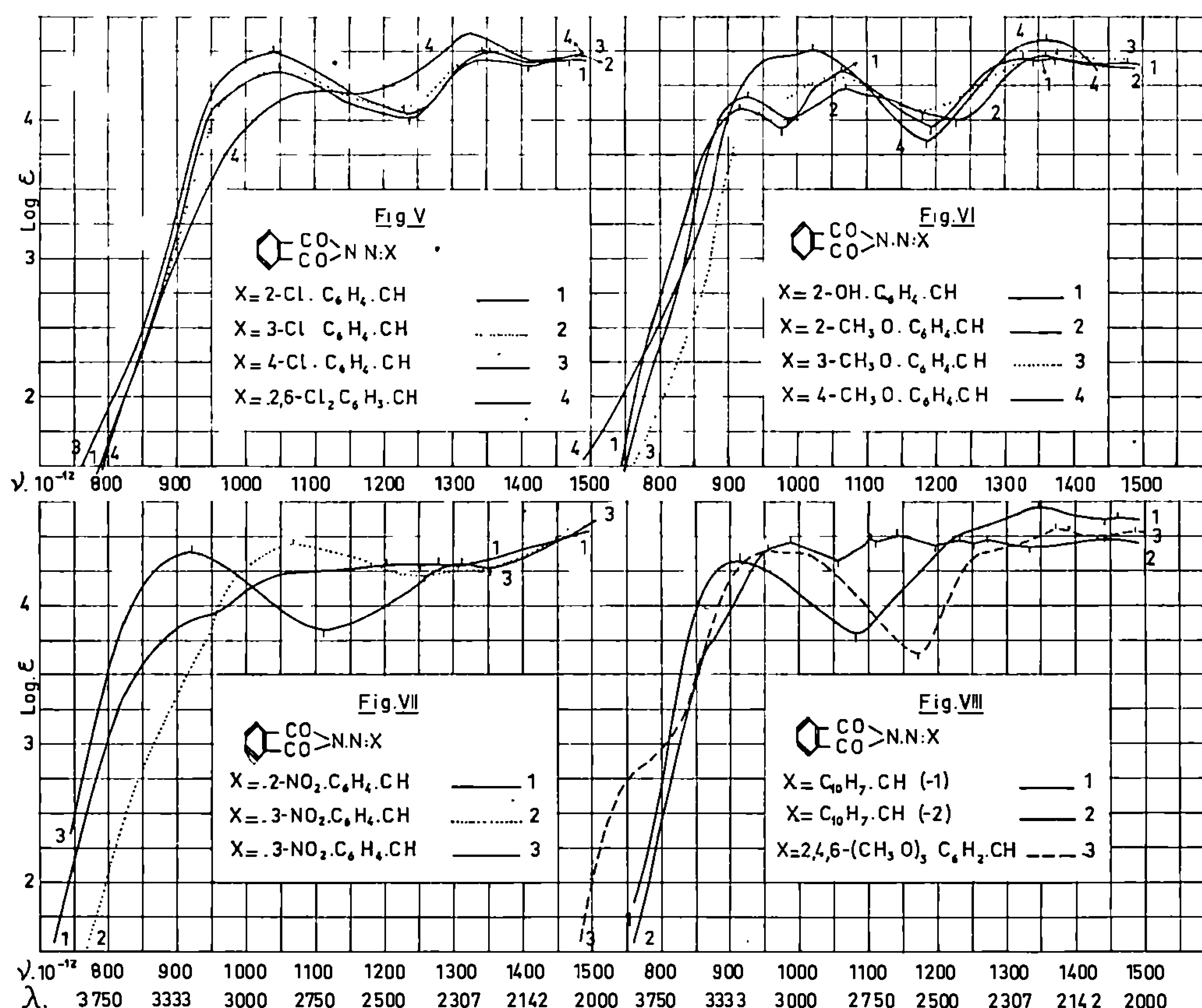


hydrazines ([4]) et les aroylhydrazines α-substituées; il ne donne pas les acylhydrazones attendues, surtout dans le cas des diarylcétones, mais se transforme en phtalazdione-1.4. Avec l'acétophénone, il donne un composé (F 173°) (*fig.* 2) dont l'étude est en cours.

Grosso modo, l'absorption des produits de condensation de l'amino-1 phtalimide avec les aldéhydes aromatiques et aromatoïdes (I) est *voisine* de celle des triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones correspondantes ([5]) et des acylhydrazones apparentées (semicarbazones, etc.). Les principales relations spectrales qualitatives entre ces acylhydrazones sont également valables pour les acylhydrazones correspondantes du type (I). En particulier on constate que :

1° La N-amination du phtalimide produit, entre autres, un effet batho- et hypo-chrome sur la bande C (1390) sans changement dans la forme de sa courbe (*fig.* 1). On peut admettre que les bandes A (1020),

B (1250) et C (1375) de l'amino-1 phtalimide correspondent respectivement aux bandes A (1100), B (1320) et C (1500) de l'acide benzoïque ([6]). La figure 1 contient, en plus, l'absorption des diacylhydrazines rattachées à l'amino-1 phtalimide.



2° Le passage de l'amino-1 phtalimide à son dérivé hexahydrobenzylidénique (ou cyclohexylidénique) se traduit surtout par un effet hyperchrome important sur la bande B et un effet batho- et hyper-chrome sur la bande C (1375) sans changement important de sa bande A (*fig.* 2). Ceci est en accord avec les relations spectrales entre le phtalimide et ses dérivés N-substitués (alkylés, arylés) ([7]).

3° Le remplacement dans le dérivé hexahydrobenzylidénique de l'amino-1 phtalimide de l'hexahydrobenzylidène par des groupements plus absorbants (crotonylidène, arylidène, etc.) est accompagné par des modifications spectrales analogues à celles constatées pour la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone de l'hexahydrobenzaldéhyde (ou de la cyclohexanone) (*fig.* 3-8).

En résumé, l'absorption des diacylhydrazones du type (I) peut se ramener, comme celle des aroylhydrazones dont l'aroyle est, du point de

vue spectral, *faiblement conjugué*, à celle des semicarbazones correspondantes et des composés spectralement apparentés.

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine d'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1940, p. 766°; 1942, p. 675; *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 67 et 2066.

(2) H. D. K. Drew et H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 16.

(3) *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 976.

(4) *Comptes rnedus*, 268, série C, 1969, p. 1703 et recherches inédites.

(5) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 417.

(6) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1057.

(7) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1790.

(8) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/2 000, N/10 000, N/20 000, N/30 000 et N/40 000.

(9) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur bloc Maquenne.

(10) Les composés étudiés purifiés par cristallisations dans l'alcool à 95 % et, en plus, dans certains cas dans l'éther (e) se présentent sous forme d'aiguilles (très souvent cotonneuses) incolores, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl, S) est en accord avec leur formule élémentaire.

(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides arylsulfiniques : formation et réduction à l'électrode indicatrice de mercure. Application à l'étude de la coupure des liaisons carbone-soufre dans la réduction électrochimique des sulfones et β-disulfones aromatiques.* Note (*) de MM. **Georges Jeminet** et **Jacques Simonet**, transmise par M. Georges Champetier.

Il est montré que les acides arylsulfiniques se réduisent, en milieu neutre en un stade principal monoélectronique. On applique ce résultat à l'étude de la coupure de la liaison C—S pour certains dérivés sulfonés aromatiques.

Les travaux relatifs à la réduction polarographique des composés sulfonés aromatiques mettent en évidence la coupure d'une liaison C—S avec formation généralement d'un ion arylsulfinate suivant la réaction :



(1) $$ArSO_2R + AH + 2e \rightarrow ArSO_2^- + RH + A^-.$$

Ce mécanisme s'applique en particulier dans le cas où R est un groupement alcoyle [1], aryle [2], halogène [3] ou acyle [4].

Certains acides arylsulfiniques ont ainsi été obtenus par réduction cathodique, dans des rendements intéressants, par Horner et Neumann [5] à partir d'une série de sulfones aromatiques.

Cependant à notre connaissance, aucun travail expérimental ne s'attache à définir le caractère électroactif de ces acides sulfiniques et les possibilités de détermination immédiate des spécificités de coupure qu'il en découle.

Au cours d'une étude sur la réduction des sulfones : $X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2CH_3$ et $(X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2)_2CH_2$ (X, substituant non attracteur), en milieu diméthylformamide, dans les conditions normales de polarographie et d'électrolyse à potentiel contrôlé [6], nous avons montré que la présence de l'acide $X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2H$ ou de son anion conjugué n'est pas décelable. Deux hypothèses pouvaient être envisagées : les composés résultats de la réduction n'étaient pas directement électroactifs ou bien le mécanisme (1) ne s'appliquait plus.

Dans un premier temps nous avons étudié la réduction de l'acide p-toluènesulfinique par ailleurs suffisamment stable et purifiable [7].

En milieu hydroorganique (eau-DMF, 50-50) non tamponné, on observe une première vague due à la décharge des ions H^+ à 1,48 V, ce qui paraît en accord avec la force de cet acide : pKa (eau) = 1,99 [8], suivie d'une seconde vague de moindre importance à — 2,06 V. Cette dernière vague

TABLEAU.

Valeurs données pour des concentrations analytiques de dépolarisant comprises entre 5.10^{-4} *et* 2.10^{-3} M.
Réduction en milieu DMF + $BrEt_4N$, 0,1 M. Électrode de référence ECS dans le DMF.

	Réaction de coupure (1) ou (2)		Protonation en fin d'électrolyse	
	E 1/2 (V).	*n* coulométrie.	par C_6H_5OH E 1/2 (V).	par H_2SO_4 E 1/2 (V).
a. C_6H_5—SO_2Cl	—1,44	1,62	—2,06	-
b. Me—C_6H_4—SO_2Cl	—1,46	1,69	—2,11	-
c. C_6H_5—SO_2Me	—2,355	2,04	Pas de vague	—2,07
d. Me—C_6H_4—SO_2Me	—2,41	1,94	»	—2,12
e. C_6H_5—$SO_2CH_2SO_2$—C_6H_5	—1,84 / —2,00	1,96 ([a])	»	—2,07
f. C_6H_5—$SO_2CH_2SO_2Me$	—1,92 / —2,08	2,05 ([a])	»	—2,07
g. C_6H_5—SO_2—C_6H_5	—2,16 / —2,41	1,85 et 2,4 ([b]) / 2,05 et 3,15 ([c])	-	-

([a]) En milieu suffisamment protique seulement.
([b]) Au premier stade, respectivement en milieu aprotique et protique.
([c]) Au second stade, respectivement en milieu aprotique et protique.

augmente sensiblement si on neutralise aussi exactement que possible les ions H^+ présents par Et_4NOH.

Les résultats expérimentaux sont beaucoup plus nets en milieu organique aprotique (DMF + $BrEt_4N$, 0,1 M) : le polarogramme est composé d'une vague principale monoélectronique très bien définie à — 2,12 V peu dépendante de la nature protique du milieu (on trouve respectivement 0,96 et 1,02 F par coulométrie), suivie par une autre vague au très faible courant vers — 2,40 V. Un signal de structure complexe est obtenu en R. P. E. dans nos conditions d'électrolyse ([6]).

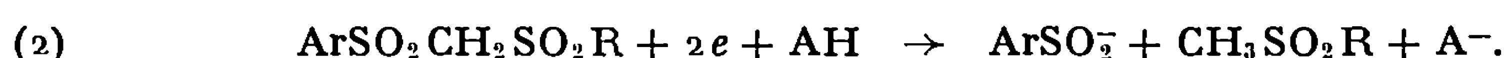
La vague de décharge des ions H^+ est très réduite. Enfin en présence d'un excès de base forte, on constate la non électroactivité de l'anion conjugué.

Il est probable que les acides arylsulfiniques sont des acides plus forts que les agents protonants organiques couramment utilisés en solution aprotique non tamponnée (C_6H_5OH, CH_3COOH, $C_6H_5CO_2H$) pour protoner les anions généralement très nucléophiles formés après transfert à l'électrode indicatrice. Ceci explique les résultats en apparence différents

que l'on obtient en utilisant le phénol par exemple (tableau). Ainsi la protonation par cet acide faible AH pourra être, suivant les cas, insuffisante ou même totalement inefficace :

— La protonation est insuffisante quand les chlorures de sulfonyle *a* et *b* sont réduits (départ de l'halogène selon une réduction coulométriquement contrôlée à 2 F) puisque, en rendant le milieu protique en fin d'électrolyse, où les deux bases faibles $ArSO_2^-$ et Cl^- sont présentes, les vagues des acides sulfiniques correspondants apparaissent mais elles sont limitées en courant et cinétiques. Au cours de l'enregistrement polarographique de ces chlorures de sulfonyle, en présence de phénol, ces vagues ne sont pas décelables sans doute par suite d'une trop faible vitesse de protonation de l'ion à l'électrode.

— La protonation est pratiquement inefficace dans la réduction des arylméthylsulfones *c* et *d* [réaction (1) ou β-disulfones *e* et *f* [réaction (2)]



(2) $$ArSO_2CH_2SO_2R + 2e + AH \rightarrow ArSO_2^- + CH_3SO_2R + A^-.$$

En effet, même en présence d'un excès de phénol, le milieu reste suffisamment nucléophile pour rendre la protonation de l'ion $ArSO_2^-$ très lente; aucune vague n'est observée.

Le cas de la diphénylsulfone paraît difficile à définir. S'il est probable que l'on réduit l'acide sulfinique en milieu protique (3 F), les conditions de protonation de l'ion sont certainement plus complexes.

Dans le cadre de notre travail la présence caractérisée de l'ion arylsulfinate restait liée à la spécificité de la coupure, selon (1) ou (2); dans un second temps, nous avons donc utilisé le mode opératoire suivant : après avoir totalement réduit les sulfones sur petite nappe de mercure et vérifié coulométriquement que les transferts sont globalement biélectroniques, on neutralise la solution d'électrolyse par l'acide sulfurique (solution aqueuse 5 N). Pour cela on peut se placer au niveau du palier de la vague de décharge des ions H^+(— 1,6 V par exemple) et arrêter la neutralisation dès l'apparition d'un très faible courant. La courbe de polarisation de la solution laisse alors apparaître une vague parfaitement identifiable à celle de l'acide arylsulfinique attendu. Par simple dosage polarographique, on montre alors que la réaction de coupure d'une liaison C—S est spécifique pour :



$X—C_6H_4—SO_2—CH_3$ (X, substituant non attracteur) suivant (1)

et



$(X—C_6H_4SO_2)_2CH_2$ et $C_6H_5SO_2CH_2SO_2CH_3$ suivant (2).

Pour la β-disulfone *e*, nous pouvions par ailleurs prévoir ce résultat puisque par coupure, l'arylméthylsulfone est isolée intégralement et dosée.

En ce qui concerne le mécanisme de réduction proprement dit des acides arylsulfiniques, nous n'avons pas assez d'éléments actuellement pour le formuler et les conditions de macroélectrolyse nous paraissent pour l'instant difficiles à établir.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) S. G. Mairanowskii et M. B. Nieman, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 87, 1953, p. 805; E. S. Levin, A. P. Shestov, *Anal. Chem.*, 96, 1954, p. 999; R. C. Bowers et H. D. Russels, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 405.
(2) H. V. Drushel et J. F. Miller, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1271.
(3) M. A. Kovbuz, I. E. Kachanko, L. Z. Popova et R. V. Vitzgert, *Zh. obsch. Khim.*, 38, 1968, p. 1408.
(4) B. Lamm et B. Samuelson, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 1010.
(5) L. Horner et H. Neumann, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1715.
(6) J. Simonet et G. Jeminet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(7) J. L. Kice et K. W. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 605.
(8) R. K. Burkhard, D. E. Sellers, F. Decou et J. L. Lambert, *J. Org. Chem.*, 1959, p. 767.

(G. J. :
Laboratoire de Chimie organique 3;
J. S. :
Laboratoire de Chimie organique 5
du Groupe de Recherche
sur la réactivité des systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de deux nouveaux alcaloïdes isolés de* Pauridiantha callicarpoides Brem. (Rubiacées). Note (*) de MM. **Jean-Louis Pousset, Armand Bouquet, André Cavé, Adrien Cavé** et **René-Raymond Paris**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de racines du *Pauridiantha callicarpoides* Brem. l'harmane et deux alcaloïdes que nous avons dénommés pauridianthine et pauridianthinine ont été extraits. L'utilisation des méthodes physiques, en particulier la résonance magnétique nucléaire à 60 et 100 Mc, a permis de déterminer leur structure. Il s'agit d'un type nouveau d'alcaloïdes : pyridine-harmane.

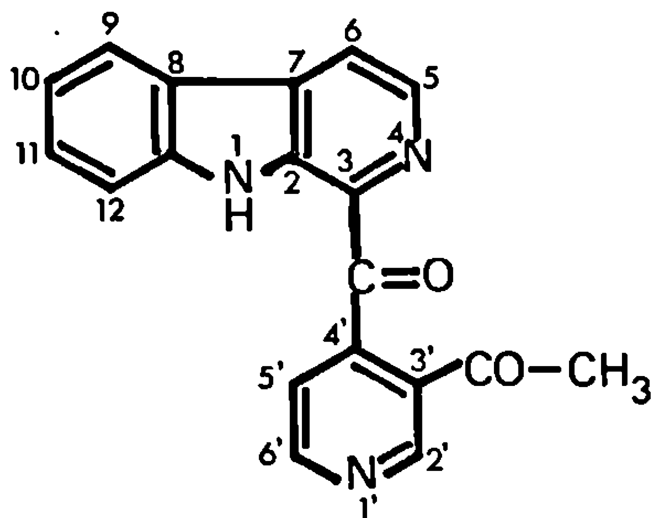
Des écorces de racines du *Pauridiantha callicarpoides* ont pu être isolés trois alcaloïdes ([1]).

Le premier d'entre eux, qui est l'alcaloïde principal, cristallise dans le benzène en fines aiguilles, F 237-238°, $[\alpha]_D : 0 (CHCl_3, c = 1)$. L'examen des spectres ultraviolet et infrarouge permet de l'identifier à l'harmane.

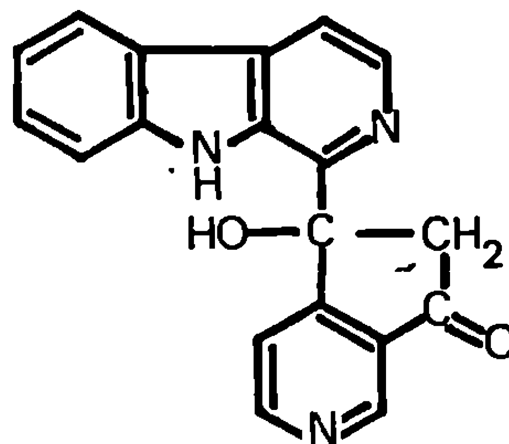
Le deuxième alcaloïde, I, appelé pauridianthine est une base nouvelle et possède une structure de type indolpyridine, structure proche de celle décrite dans une autre Rubiacée : le *Nauclea diderrichii* ([2]).

La pauridianthine cristallise dans le méthanol en prismes jaunes, F 271°, $[\alpha]_D : 0 (CHCl_3, c = 1)$. $C_{19}H_{13}O_2N_3$, calculé %, C 72,37; H 4,16; N 13,33; trouvé %, C 72,71; H 4,12; N 12,92. Le spectre ultraviolet présente des maximums à λ(nm) (log ε) : 218 (4,66); 285 (4,21) et 384 (3,84) caractéristiques d'un groupe β-carboline.

Le spectre infrarouge est caractérisé par deux bandes à 1660 et 1690 cm^{-1} pouvant être attribuées à des carbonyles conjugués.



I : Pauridianthine.



II : Pauridianthinine.

Le spectre de masse confirmant la formule brute $M^+ = 315$ donne certains renseignements intéressants :

m/e 273 : $M^+ - 42$ indiquant la perte d'un groupement $COCH_3$;

m/e 167 correspondant à l'ion du Nor-harmane et *m/e* 140 correspondant à la perte de HCN à partir de ce même ion.

Dans le spectre de RMN, on trouve d'abord les éléments du groupe harmane :

— des signaux à 8,08 et $8,36.10^{-6}$ (J = 5 Hz) constituant un système AB, attribués aux deux protons en 5 et 6;

— des signaux entre 7 et $7,50.10^{-6}$ correspondant aux trois protons aromatiques en 10, 11 et 12;

— un signal à $8,14.10^{-6}$ attribué au proton aromatique en 9;

— un signal à 11.10^{-6} correspondant au proton lié à l'azote indolique.

Les autres signaux sont attribués aux protons de la deuxième partie de la molécule, de type pyridinique :

— un singulet à $2,61.10^{-6}$ correspondant aux trois protons d'un groupement $—CO—CH_3$;

— un système AB de deux protons oléfiniques à 7,50 et $8,93.10^{-6}$ (J = 5 Hz), le proton à 8,93 étant en α de l'azote;

— un signal à $9,18.10^{-6}$ correspondant à un proton pyridinique isolé en α de l'azote.

Par examen plus approfondi du spectre, on peut noter que le signal à $9,18.10^{-6}$ possède une constante de couplage de l'ordre de 0,5 Hz correspondant à un couplage en méta et avec un autre proton pyridinique.

Il semble donc que le noyau pyridinique est disubstitué en 3′ et 4′ d'une part par le groupement $COCH_3$, d'autre part par le noyau harmane par l'intermédiaire d'un pont carbonyle.

La position du groupement acétyle a pu être fixée en 3′ grâce à l'irradiation du méthyle. Celle-ci produit une augmentation du signal correspondant au proton pyridinique en 2′ à 9,18 (effet N. O. E.) [3].

La pauridianthine possède donc la structure I.

Le troisième alcaloïde, II, a été isolé en très petite quantité. Il possède une structure très proche de celle de la pauridianthine et a été appelé pauridianthinine.

Le spectre de masse donne le pic moléculaire à M^+ 315. Il s'agit donc d'un isomère de la pauridianthine. On peut noter des pics *m/e* 297 (M — 18), *m/e* 269 et *m/e* 168.

Son spectre ultraviolet est proche de celui de l'harmane : λ(nm) (log ε) : 234 (4,58); 284 (4,16); 347 (3,58). Le spectre infrarouge est caractérisé par des absorptions à 3 300 cm^{-1} (alcool) et à 1630 cm^{-1} pouvant être attribuée à un carbonyle conjugué.

Le spectre de RMN est très voisin de celui de la pauridianthine. On y retrouve tous les protons du groupe harmane et les protons pyridiniques. Seul a disparu le singulet à $2,61.10^{-6}$ attribué au méthyle du groupe $COCH_3$.

Ce signal est remplacé par un système AB de deux protons portés par le même carbone à 3,12 et $3{,}75.10^{-6}$. La constante de couplage très importante (J = 18,5 Hz) correspond au groupement méthylène d'une cyclopenténone [4].

On peut donc, au vu de ces résultats, proposer la structure II pour la pauridianthinine.

(*) Séance du 1er février 1971.

[1] A. Bouquet, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1970.

[2] S. Mc Lean et D. G. Murray, *Canad. J. of Chem.*, 48, 1970, p. 867.

[3] Effectué sur un appareil « Varian » HA 100. La solution dans $CDCl_3$ a été dégazée sous vide par alternance de « gel et dégel » et le tube contenant l'échantillon a été scellé sous vide.

[4] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel et J. Hudec, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4211.

(*Laboratoire de Matière médicale,*
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e
et *Institut de Chimie*
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette*,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* CXIX ([1]). *Étude du spectre de RMN de stéroïdes aminés épimères en présence de* Eu $(dpm)_3$. Note (*) de Mmes **Liliane Lacombe**, **Françoise Khuong-Huu**, MM. **Ange Pancrazi**, **Qui Khuong-Huu** et **Gabor Lukacs**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La complexation de la fonction amine d'amino-3 et d'amino-17 stéroïdes épimères avec l'Eu $(dpm)_3$ est utilisée en vue de l'analyse de leur spectre de RMN et doit permettre d'établir la stéréochimie à la jonction des cycles A/B et C/D de ces stéroïdes.

Bien que le nombre de travaux relatifs à l'utilisation du *tri*-(dipivalométhanate) d'europium [Eu $(dpm)_3$] dans l'élucidation du spectre de RMN de structures complexes soit de plus en plus élevé, on ne relève, jusqu'à présent, qu'une seule publication faisant état des propriétés complexantes de la fonction amine ([2]).

L'examen du spectre de RMN, en présence de Eu $(dpm)_3$, des quatre stéroïdes aminés : amino-3 α prégnane-5 α 1 ([3]), amino-3 β prégnane-5 α 2 ([4]), amino-17 α androstane-5 α 3 ([5]) et amino-17 β androstane-5 α 4 ([6]) (*fig.* 1), montre que l'on peut en tirer des renseignements précieux sur la nature des protons voisins des fonctions amine et, en particulier, de ceux situés à la jonction des cycles A/B ou C/D.

La concentration optimale permettant de déplacer les signaux le plus loin possible vers les champs faibles, tout en respectant leur structure fine, varie avec chaque stéroïde examiné. Il n'est donc pas possible de comparer entre eux les déplacements chimiques des protons de ces différents produits. L'attribution des signaux est effectuée, d'une part, en fonction de l'analyse de leur multiplicité, et d'autre part, par des expériences de double résonance.

Dans le cas de l'amino-17 α androstane-5 α 3, il a été nécessaire d'utiliser deux concentrations différentes de Eu $(dpm)_3$. A la concentration optimale (*fig.* 1 C) les signaux attribués aux deux protons H-12 α et H-14 α se superposent à 8,1 ([6]). A une concentration plus élevée ces deux signaux se dissocient suffisamment (*fig.* 2 A) pour qu'il soit possible de les irradier sélectivement. La saturation du signal à 15,6 (H-12 α) supprime le couplage fort du signal à 10,6 attribué à H-12 β (*fig.* 2 B) ([10]).

On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes :

a. Comme il a déjà été montré dans l'analyse des spectres de RMN d'autres stéroïdes complexés avec Eu $(dpm)_3$ [([1]), ([7])] les déplacements des signaux sont d'autant plus importants, vers les champs faibles, que les protons concernés sont plus près du centre complexé.

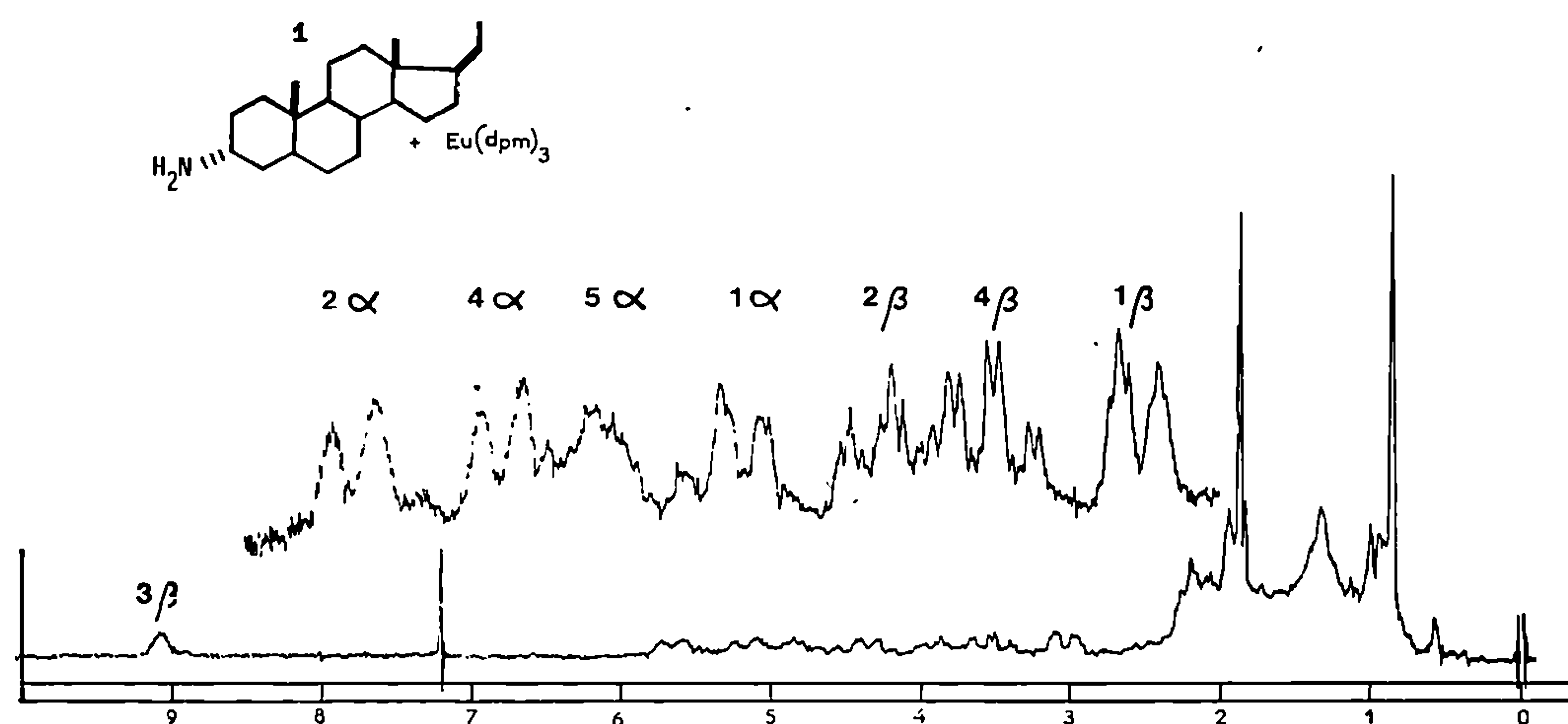


Fig. 1 A.

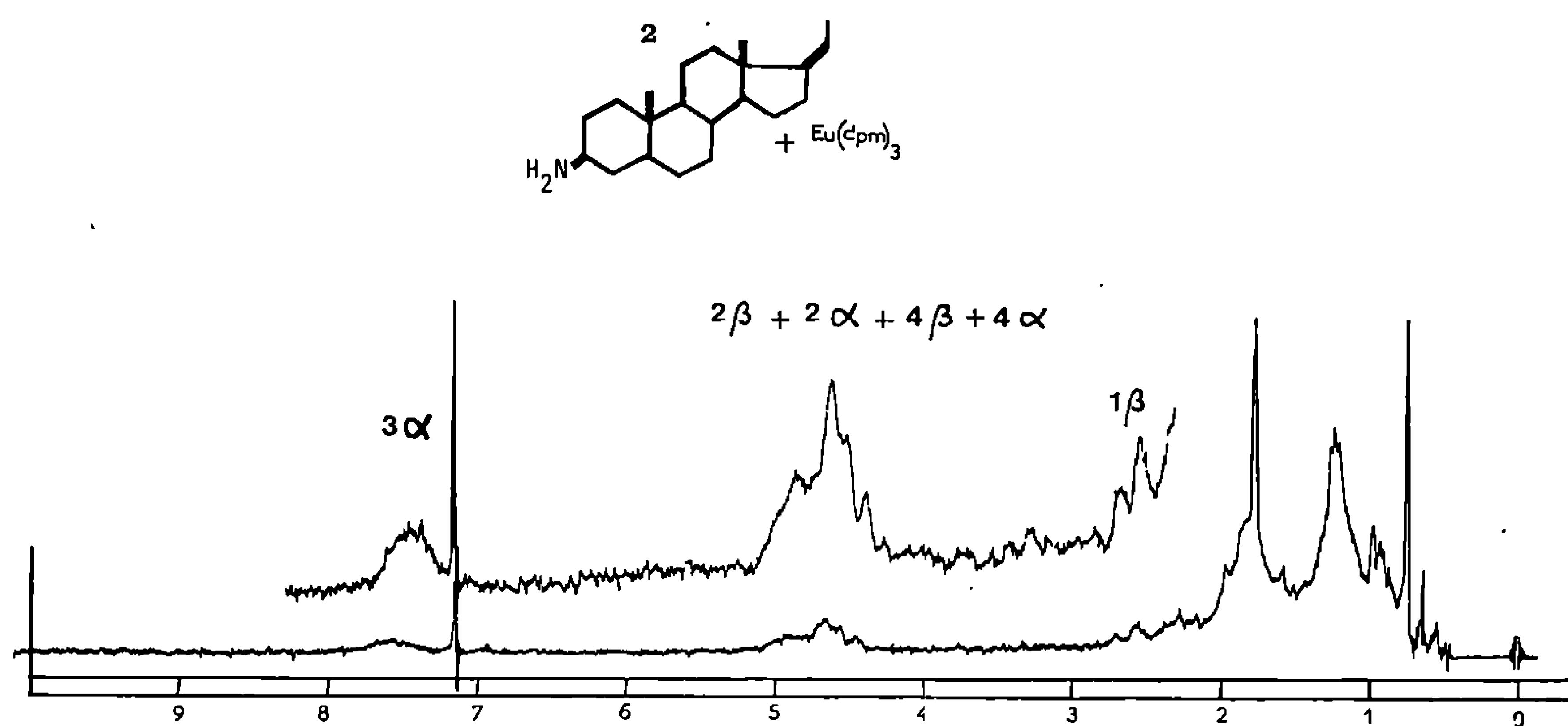


Fig. 1 B.

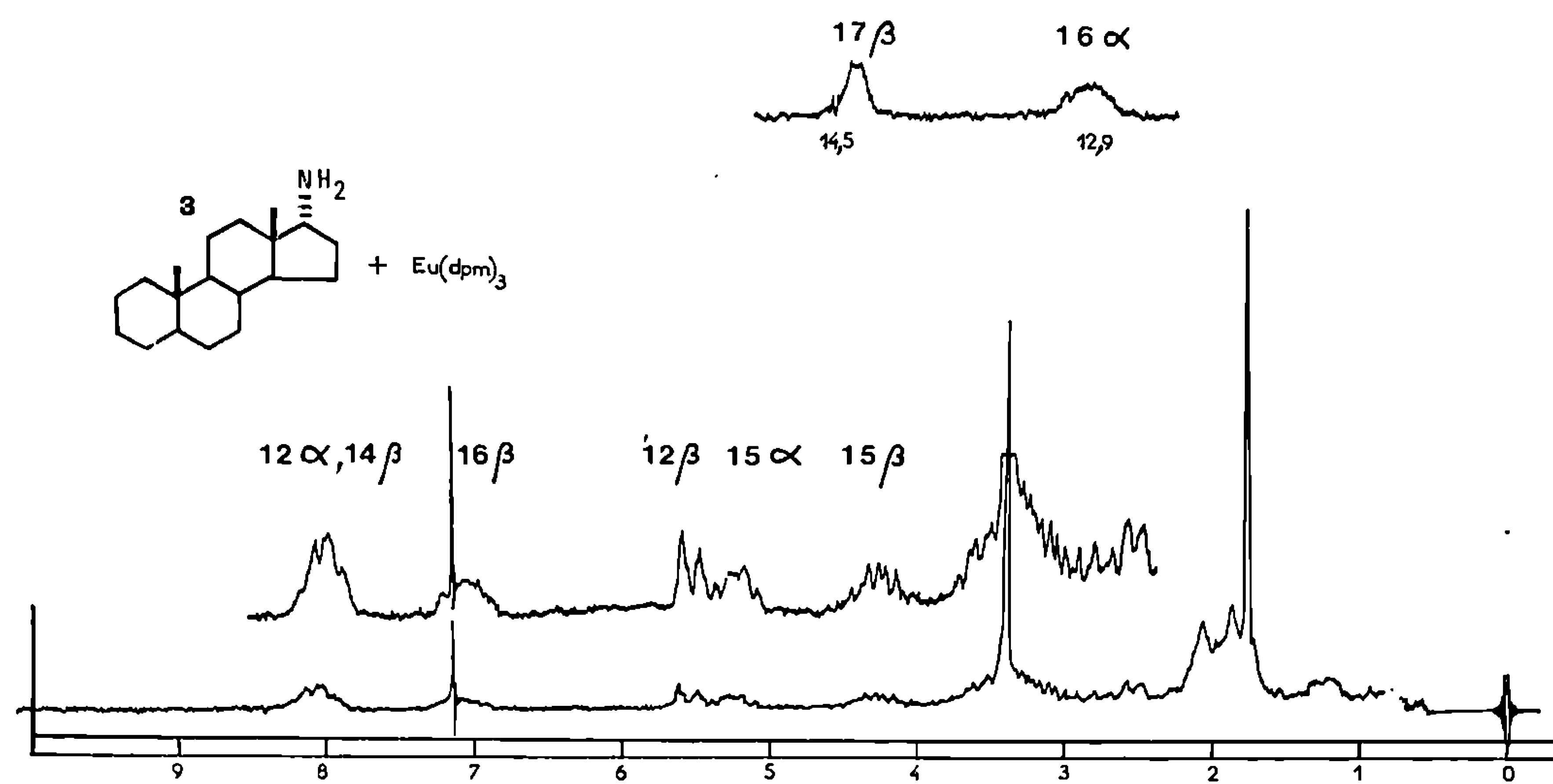


Fig. 1 C.

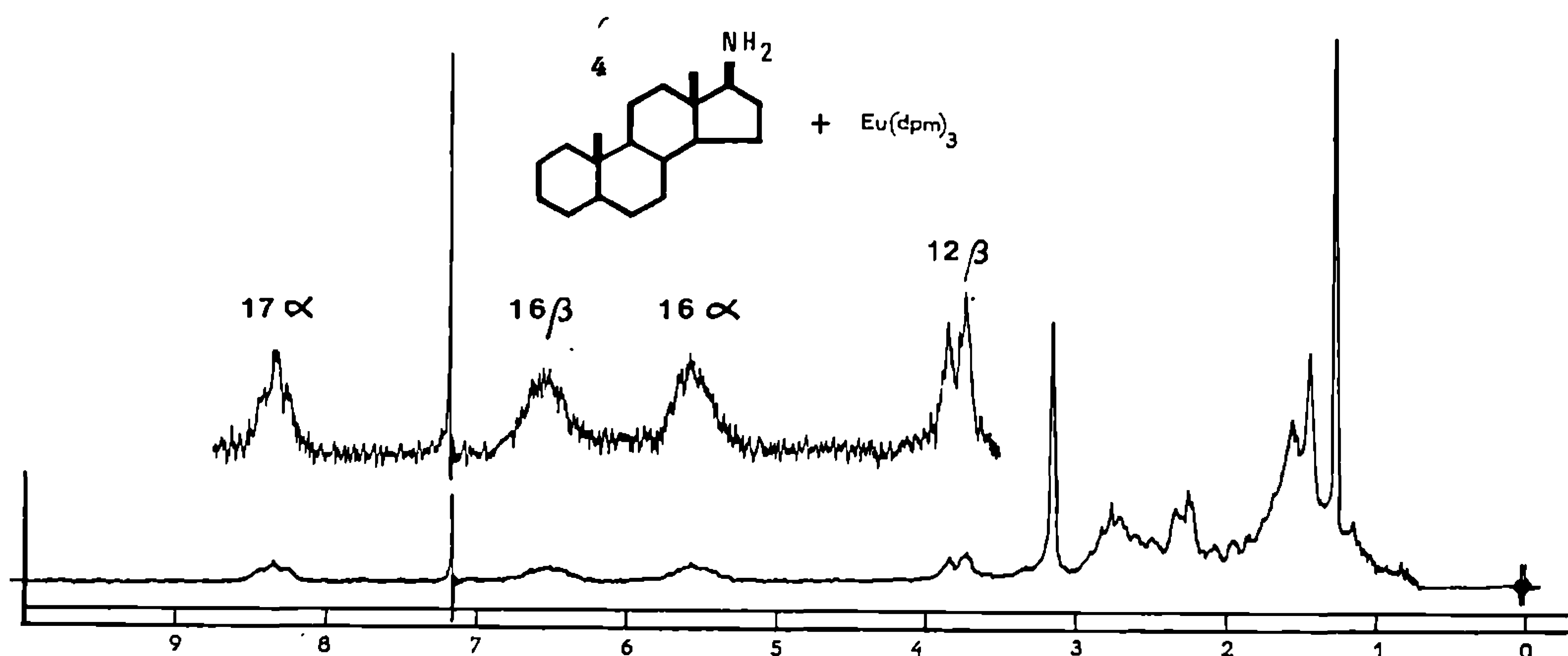


Fig. 1 D.

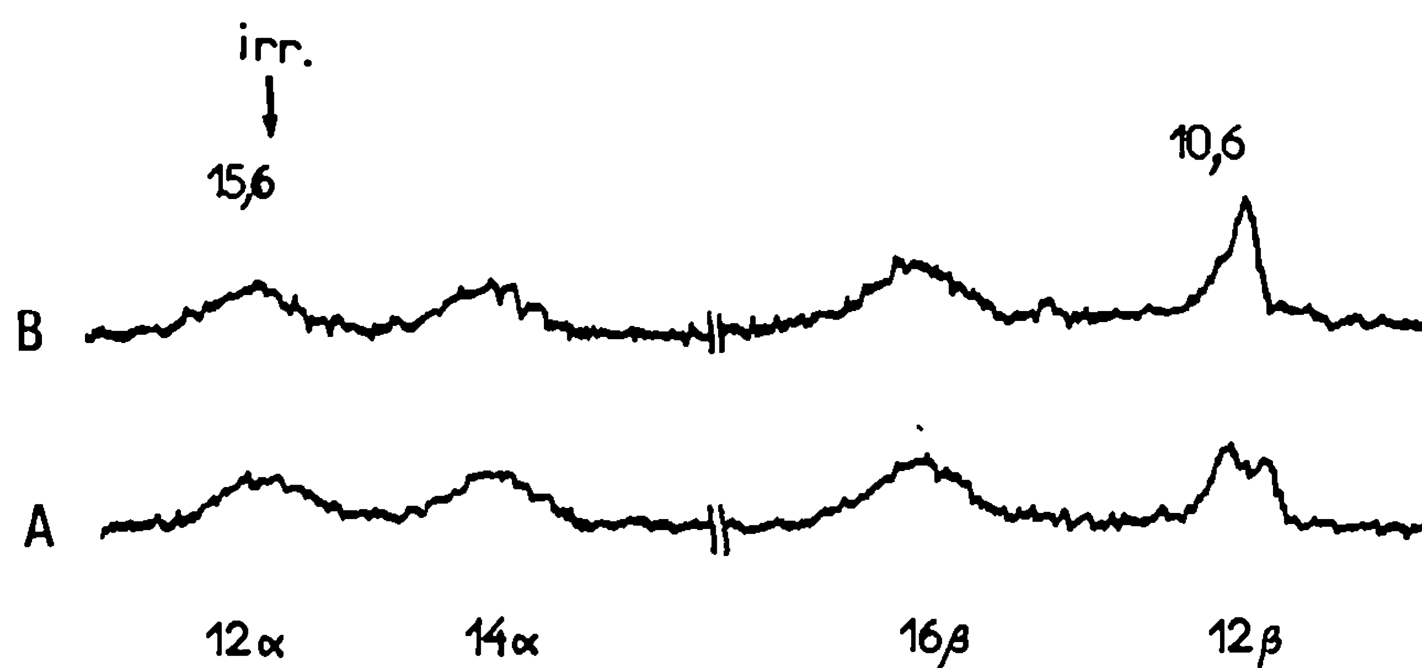


Fig. 2. — Spectre partiel de 3.

b. Dans les cas considérés, et à une concentration en Eu (dpm)$_3$ identique, une fonction complexante axiale permet une meilleure résolution des protons concernés qu'une fonction équatoriale. En effet, la complexation de 1 ou de 3 permet de distinguer tous les protons des cycles A ou D, alors que les renseignements fournis par la complexation de 2 ou de 4 sont beaucoup plus limités (*fig.* 1). Ceci est dû à la plus grande proximité des protons du cycle A d'une amine axiale 3 α que d'une amine équatoriale 3 β, ou des protons du cycle D d'une amine pseudo-axiale 17 α que d'une amine pseudo-équatoriale 17 β.

De nombreux stéroïdes naturels possèdent un groupe hydroxy-3 β équatorial et l'analyse en RMN après complexation sera facilitée en remplaçant ce groupe par une fonction amine axiale, en utilisant des méthodes spécifiques d'introduction de cette fonction [(8), (9)]. Enfin, la complexation, à l'aide de terres rares, d'une fonction amine ou alcool en 3 ou en 17

doit permettre de déterminer la stéréochimie en 5 ou en 14 d'un stéroïde normal ou modifié, par une analyse en RMN.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques CXVIII, G. Lukacs, X. Lusinchi, P. Girard et H. Kagan (à paraître).

(2) G. L. Whitesides et D. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6979.

(3) M.-M. Janot, Q. Khuong-Huu, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1669.

(4) Ce produit sera décrit ultérieurement.

(5) A. Pancrazi, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4446.

(6) Les spectres de RMN ont été réalisés à l'aide du « Varian » H. A. 100, les produits étant en solution dans $CDCl_3$, référence zéro : tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million.

(7) P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5737.

(8) R. Goutarel, A. Cavé, L. Tan et M. Lebœuf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 646.

(9) R. Goutarel, H. R. Mahler, G. Green, Q. Khuong-Huu, A. Cavé, C. Conreur, F. X. Jarreau et J. Hannart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4575.

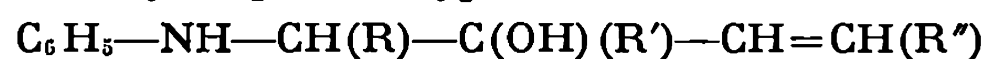
(10) Dans le spectre de l'amino-17 α androstane-5 α 3, le signal à 5,62 est attribué à H-12 β. Sa multiplicité est la même que celle du signal centré à 3,9 dans le spectre de l'amino-17 β androstane-5 α 4 et identifié, sans ambiguïté, à H-12 β (*fig.* 1).

(L. L. : *Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 75-Paris, 5e*;

F. K., A. P., Q. K. et G. L. : *C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation, hydrogénation de dihydro-1 H benzo-b-azépines substituées.* Note (*) de MM. **Jean Bonnic**, **Jean Huet**, **Armand Lattès** et **Hervé Bouget**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminoalcools éthyléniques du type

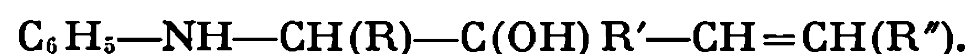

$C_6H_5—NH—CH(R)—C(OH)(R')—CH{=}CH(R'')$

se déshydratent sous l'action de l'acide paratoluènesulfonique ou de l'acide chlorhydrique en dihydro-2.5-1 H benzo-*b*-azépines.

Elles peuvent être hydrogénées puis alcoylées à l'azote.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] la préparation de benzoazépines N-substituées à partir d'amines aromatiques secondaires. De façon analogue, les benzoazépines non alcoylées à l'azote s'obtiennent à partir d'amines aromatiques primaires.

1. Préparation d'aminoalcools du type


$C_6H_5—NH—CH(R)—C(OH)R'—CH{=}CH(R'')$.

La méthode de préparation et de purification est celle utilisée pour les aminoalcools cités dans une Note précédente [1].

Aminoalcools obtenus.

R.	R'.	R''.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.
—H	$—C_2H_5$	$—CH_3$	135/1,20	1,5470/22	1,0112/22	57
$—CH_3$	$—CH_3$	$—CH_3$	103/0,40	1,5487/21,5	1,0125/21,5	61
—H	$—C_2H_5$	—H	115/0,15	1,5452/21,5	0,9994/21,5	52
$—CH_3$	$—CH_3$	—H	85/0,20	1,5520/19	1,0208/19	56

2. Préparation des dihydro-2.5 benzo-*b*-azépines non substituées. — La cyclisation par déshydratation des aminoalcools est réalisée sous l'action de l'acide paratoluènesulfonique en milieu benzénique ou de l'acide chlorhydrique aqueux.

Les meilleurs rendements sont obtenus par l'acide chlorhydrique à 3,3 % à l'ébullition pendant 6 h.

Les méthodes physicochimiques d'analyse permettent d'envisager la formation de dihydro-2.5-1 H benzo-*b*-azépine non alcoylée sur l'azote (entre 50 et 70 %).

Comme dans notre Note précédente, il semble que l'on puisse invoquer un mécanisme d'attaque électrophile du noyau par le carbocation venant de la transposition allylique de l'aminoalcool.

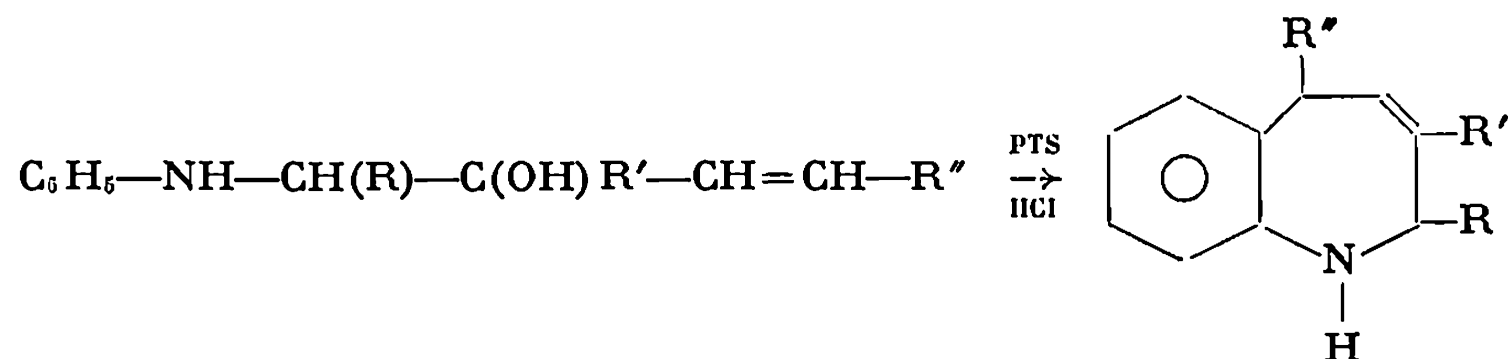


Tableau des différents produits préparés.

R.	R′.	R″.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (picrate) (°C).
—H (*)	—C_2H_5	—CH_3	$118/_1$	$1,5650/_{21,5}$	–	50	150
—CH_3	—CH_3	—CH_3	$90/_{0,30}$	$1,5638/_{20}$	$1,0098/_{20}$	69	97
—H	—C_2H_5	—H	$118/_{0,60}$	$1,5735/_{22}$	$1,0268/_{22}$	58	129
—CH_3	—CH_3	—H	$85/_{0,50}$	$1,5706/_{21}$	$1,0231/_{21}$	182	–

(*) F 20°.

Dans cette réaction, il nous a été possible de mettre en outre en évidence des produits secondaires :

— aniline (entre 3 et 10 %);

— dérivés carbonylés du type



R—CO—C(R′)=CH—CH_2(R″) (moins de 3 %).

3. Hydrogénation catalytique des benzoazépines. — La double liaison de l'hétérocycle peut être saturée par l'hydrogène à température ambiante, sous pression atmosphérique en présence de nickel de Raney :

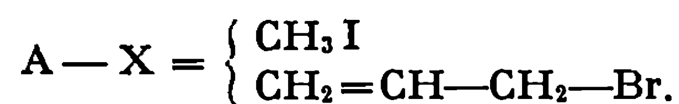
Azépines hydrogénées obtenues.

R.	R′.	R″.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (picrate) (°C).
—CH_3 (*)	—CH_3	—CH_3	$97/_{0,70}$	$1,5460/_{21,5}$	$0,9810/_{21,5}$	70	158
—H	—C_2H_5	—H	$104/_{0,70}$	$1,5530/_{21,5}$	$1,0019/_{21,5}$	70	–
—CH_3	—CH_3	—H	$88/_{0,60}$	$1,5530/_{19,5}$	$0,9943/_{19,5}$	78	–

(*) F 32°.

4. Alcoylation a l'azote. — La N-substitution des azépines réduites est obtenue :

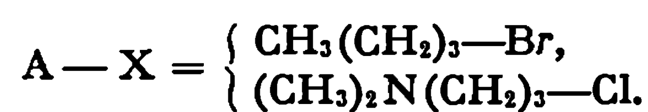
— soit directement par action d'un halogénure suffisamment actif :



$$A—X = \begin{cases} CH_3I \\ CH_2=CH—CH_2—Br. \end{cases}$$

A.	R.	R′.	R″.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (picrate) (°C).
CH_2=CH–CH_2–	-CH_3	-CH_3	-H	$103/_{0,70}$	$1,5451/_{20}$	$1,0308/_{20}$	74	150
CH_2–CH–CH_2–	-CH_3	-CH_3	-CH_3	$102/_{0,70}$	$1,5385/_{21}$	$0,9634/_{21}$	55	–
CH_3–	-CH_3	-CH_3	-H	$94/_{0,70}$	$1,5410/_{21}$	$0,9734/_{21,5}$	66	–

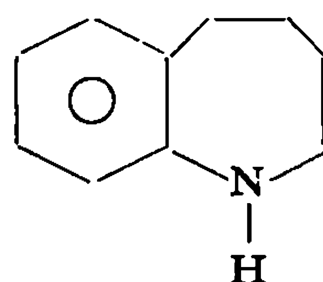
— soit à l'aide de l'amidure de sodium sur l'azépine réduite et d'un halogénure peu réactif dans le toluène à l'ébullition pendant 4 h :



$$A-X = \begin{cases} CH_3(CH_2)_3-Br, \\ (CH_3)_2N(CH_2)_3-Cl. \end{cases}$$

A.	R.	R'.	R''.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	F (picrate (°C).
$CH_3-(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-H$	$95/_{0,30}$	$1,5287/_{21}$	$0,9470/_{21}$	60	138
$(CH_3)_2N(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-H$	$96/_{0,30}$	$1,5283/_{21}$	$1,0396/_{21}$	50	–
$CH_3-(CH_2)_3-$	$-H$	$-H$	$-H$	$92/_{0,50}$	$1,5369/_{22}$	$0,9580/_{22}$	76	140
$(CH_3)_2N-(CH_2)_3-$	$-H$	$-H$	$-H$	$130/_{1}$	$1,5345/_{20}$	$0,9693/_{20}$	62	–

Pour les deux derniers exemples nous avons appliqué cette méthode à la tétrahydro-1 H benzo-*b*-azépine :



préparée par une autre voie (²).

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(¹) R. Tiollais, A. Lattès, H. Bouget, J. Huet et J. Bonnic, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1350.

(²) R. Tiollais, A. Lattès, H. Bouget, J. Huet et J. Bonnic, Communication devant la Section de l'Ouest de la Société chimique de France, Brest, 26 juin 1968; P. E. Reyl et J. L. A. Rollet, Brevet français n° 1.473.839 in *Chemical Abstracts*, 68, 1968, 78 164 *e*.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique,*
Faculté mixte
de Médecine et de Pharmacie,
avenue du Professeur Léon-Bernard,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine
et *Laboratoire de Pétroléochimie,*
Faculté des Sciences,
route de Narbonne,
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des cétones par l'hydrure de triphénylétain en présence de chlorure d'acétyle. Étude du mécanisme de la réduction.* Note (*) de MM. **Henri Patin, Loïc Roullier** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

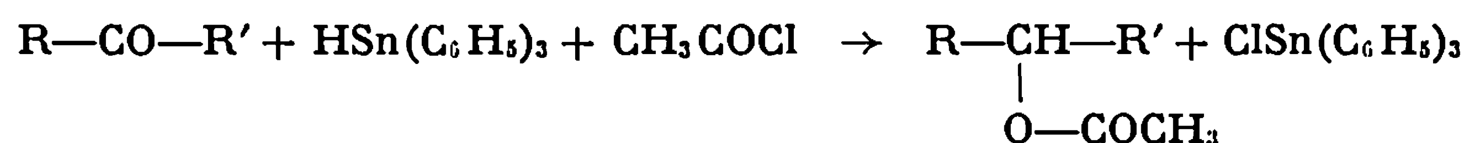
L'action de l'hydrure de triphénylétain en présence de chlorure d'acétyle sur diverses cétones en solution benzénique conduit à des acétates, à des carbures ou à des mélanges de ces deux composés. La nature des produits de la réaction dépend essentiellement de la nucléophilie des substituants du carbonyle. Un mécanisme général de la réduction des cétones est proposé.

Nous avons signalé récemment [1] que la réduction de différents acylferrocènes par l'hydrure de triphénylétain, en solution benzénique et en présence de chlorure d'acétyle, conduit aux carbures correspondants. Cette méthode de réduction appliquée aux diacyl-1.1′ ferrocènes Fc-(COR)-1, (COR′)-1′ nous a permis de préparer des alcoyl-1, acyl-1′ ferrocènes par réduction sélective d'une des fonctions cétones, dans le cas où R et R′ sont très différents.

Dans le but de proposer un mécanisme pour cette réduction, nous avons étudié le comportement des cétones aliphatiques, benzéniques et ferrocéniques vis-à-vis des mêmes réactifs. L'action d'autres hydrures organostanniques sur des cétones α-ferrocéniques a également été examinée; dans tous les cas, nous isolons des carbures. Ces études complémentaires seront publiées ultérieurement.

Cétones aliphatiques. — Les cétones suivantes (0,01 mole) : butanone-2 phénylacétone, cyclohexanone, cyclopentanone, soumises à l'action de $HSn(C_6H_5)_3$ (0,02 mole) en présence de CH_3COCl (0,04 mole) conduisent exclusivement aux acétates correspondants (Rdt 90 à 100 %), avec production de $ClSn(C_6H_5)_3$. Le spectre de RMN du mélange réactionnel brut ne met pas en évidence la production d'anhydride acétique, contrairement à ce qui est observé dans le cas des cétones benzéniques et ferrocéniques.

Le bilan réactionnel est identique à celui proposé par L. Kaplan [2] pour des cas semblables :



$$R—CO—R' + HSn(C_6H_5)_3 + CH_3COCl \rightarrow R—\underset{\displaystyle O—COCH_3}{CH}—R' + ClSn(C_6H_5)_3$$

Cétones ferrocéniques. — Nous rappellerons que les acylferrocènes sont réduits en carbures selon le schéma suivant [1] :



$$Fc—CO—R + 2HSn(C_6H_5)_3 + 2\,CH_3COCl \rightarrow Fc—CH_2—R + ClSn(C_6H_5)_3 + (CH_3CO)_2O.$$

La vitesse de la réaction dépend essentiellement de la nature de R et de la proportion de chlorure d'acétyle.

CÉTONES BENZÉNIQUES. — La réduction de l'acétophénone ou de la benzophénone (0,01 mole) par 0,03 mole de $HSn(C_6H_5)_3$ et 0,04 mole de CH_3COCl, donne un mélange de carbure et d'acétate dont les proportions sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Cétone.	$C_6H_5COCH_3$.		$C_6H_5COC_6H_5$.	
T (°C)	25	60	25	60
Carbure (%)	15-20	35-40	50-55	100
Acétate (%)	80-85	60-65	45-50	–

Les rendements indiqués sont déterminés d'après les spectres de RMN des mélanges réactionnels bruts et du mélange après hydrolyse et élimination du chlorure de triphénylétain. Les composés sont purifiés et leurs caractéristiques comparées à celles d'échantillons authentiques.

La production d'acétate ou de carbure dans cette réaction dépend donc étroitement de l'environnement du groupe carbonyle. Les cétones benzéniques, partiellement réduites en carbures, constituent un cas intermédiaire entre la série aliphatique et la série ferrocénique.

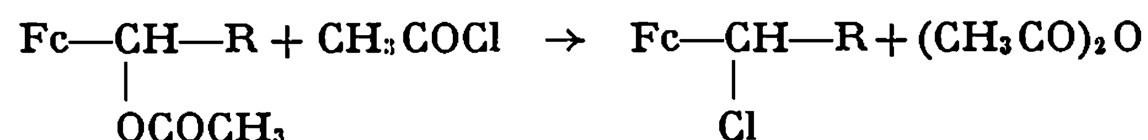
L'étude de la réduction des acétates dérivés des alcools aliphatiques, benzéniques et ferrocéniques par $HSn(C_6H_5)_3$ en présence de CH_3COCl (tableau II) montre que la production de carbure est également liée à la nature des substituants.

TABLEAU II.

R—CH(OCO—CH_3)—R'		Hydrure/ester.	CH_3COCl/ester.	% carbure.
R = CH_2—C_6H_5, R' = CH_3	25°C	2	2	0
	60	2	2	0
R = C_6H_5, R' = CH_3	25°C	2	4	10 à 15
	60	2	4	40 à 45
R = C_6H_5, R' = C_6H_5	25°C	2	2	55 à 60
	60	2	2	70 à 75
R = Fc, R' = H ou CH_3	25°C	1,2	2	100

L'absence de réactivité des acétates aliphatiques justifie la production exclusive d'acétates à partir des cétones. De même, la facilité de la réduction des acétates α-ferrocéniques permet d'expliquer leur absence dans le mélange réactionnel.

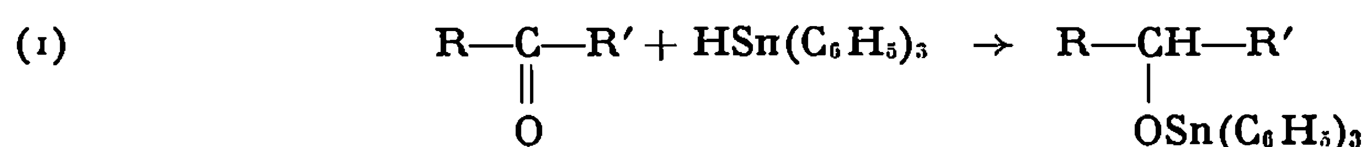
L'étape déterminante de la réduction des acétates est très certainement l'attaque du chlorure d'acétyle sur cette fonction acétate :



En effet, nous avons montré que l'action du chlorure d'acétyle sur l'acétate de ferrocénylméthylcarbinol ($R = CH_3$) conduit rapidement au chloro-1 ferrocényl-1 éthane [3]. Ce dérivé halogéné est ensuite très facilement réduit en carbure par $HSn(C_6H_5)_3$. Notons que, en solution benzénique et à température ordinaire, l'hydrure de triphénylétain, seul, est sans action sur les acétates, les cétones et les alcools ferrocéniques. Par contre, les alcools α-ferrocéniques, comme les acétates correspondants sont rapidement réduits en carbures par addition de chlorure d'acétyle aux solutions précédentes. Nous avons également montré que les alcools Fc-CHOH-R ($R = H$, CH_3, C_6H_5) mis en présence de CH_3COCl conduisent à un intermédiaire α-chloré aisément réductible.

La formation de ces intermédiaires α-chloré est liée à la remarquable stabilité des ions α-ferrocénylcarbonium, et plus généralement, la production de carbure à partir des cétones ou des acétates est également la conséquence de la stabilité d'un carbocation intermédiaire. L'obtention de chlorodiphénylméthane par action du chlorure d'acétyle sur le benzhydrol ou sur son acétate appuie cette argumentation. La facilité de réduction en carbure dépend donc en partie, de la nucléophilie des substituants qui favorisent la substitution d'un groupement labile pour conduire à un dérivé halogéné facilement réductible par les hydrures organostanniques.

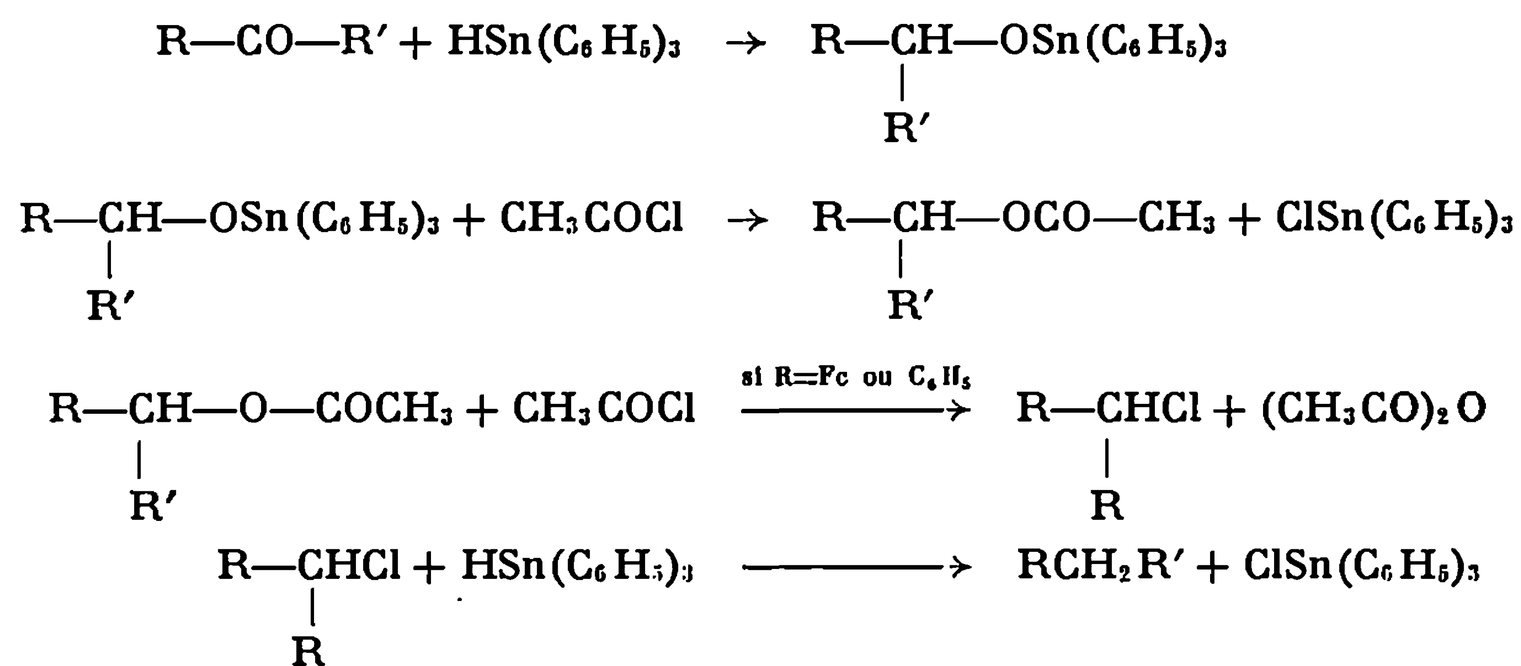
Mécanisme. — La réduction des cétones en carbures par $HSn(C_6H_5)_3$, en présence de CH_3COCl, s'effectue très probablement par l'intermédiaire d'un stade acétate. Pour expliquer la formation des acétates, nous proposons comme première étape, l'addition de l'hydrure sur le carbonyle avec formation d'un dérivé alcoxystannique tel que (1),

(1) 

Bien que de tels composés n'aient jamais été isolés dans le cas de l'hydrure de triphénylétain, des composés analogues $\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>CH-OMR_3$ ont été préparés [$MR_3 = SiCl_3$, SnR_3 [5]]. Ils sont très réactifs vis-à-vis des chlorures d'acide et conduisent à des esters [6].

La formation de (1) peut s'effectuer selon un mécanisme hétérolytique ou radicalaire et nous étudions actuellement cet aspect du problème.

Le schéma réactionnel d'ensemble que nous proposons est donc le suivant :



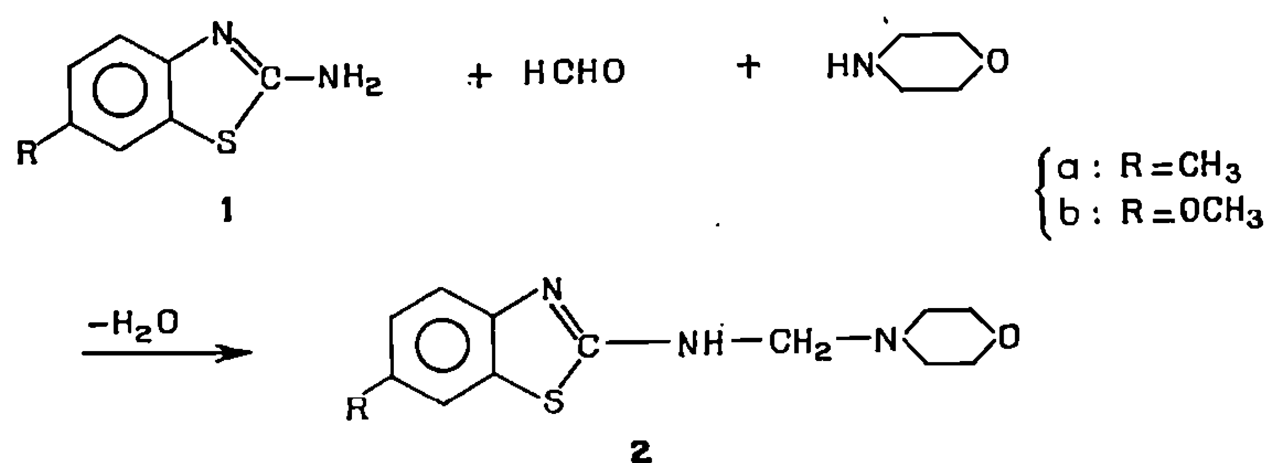
(*) Séance du 25 janvier 1971.
(1) H. PATIN et R. DABARD, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4971.
(2) L. KAPLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1833 et 4970
(3) F. S. ARIMOTO et A. C. HAVEN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4179.
(4) R. CALAS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906.
(5) W. P. NEUMANN H. NIERMANN et R. SOMMER, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 768.
(6) J. VALADE et M. PEREYRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3693.

(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — N-*aminométhylation en série hétérocyclique : bases de Mannich dérivées de l'amino-2 benzothiazole.* Note (*) de M[lle] **Joëlle Paris**, MM. **Jacques Couquelet** et **Pierre Tronche**, présentée par M. Henri Normant.

Des amino-2 benzothiazoles substitués ont été soumis à la réaction de Mannich en vue de préparer des dérivés aminométhylés à l'azote. La structure des composés obtenus a été confirmée par spectrographie infrarouge et de RMN. Les réactions parasites possibles ont été envisagées.

Les bases de Mannich thiazoliques décrites dans la littérature sont des aminométhyl-5 thiazoles [(1), (2), (3)], des méthylamino-2 thiazoles substitués (4) et des N, N' bis (thiazolo-2) méthylène-diamines (5). Dans ce travail, nous avons soumis à la réaction d'aminométhylation des amino-2 benzothiazoles 1 préparés par thiocyanation d'anilines para-substituées (6). Nous avons choisi la morpholine comme amine secondaire, les amino-benzothiazoles jouant dans la réaction le rôle de composés à hydrogène mobile. Nous avons ainsi obtenu les méthylène-diamines dissymétriques 2 selon le schéma :



Nous nous sommes inspirés de la technique décrite par Miocque et Vierfond pour l'aminométhylation des N-alcoylanilines (7).

Les rendements sont presque quantitatifs; les produits obtenus sont purifiés par recristallisation. Leurs analyses élémentaires sont satisfaisantes.

La structure des bases de Mannich 2 est confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouges et de RMN.

Les spectres infrarouges des amino-2 benzothiazoles 1 présentent un pic à 3 400 cm^{-1}, caractéristique des vibrations de valence $\nu(NH_2)$ du groupement amine primaire; ce pic disparaît dans les spectres des composés 2 qui présentent par ailleurs une absorption dans la région voisine de 3 200 cm^{-1}.

Parallèlement, on observe en RMN, dans la zone des protons aromatiques, un signal complexe correspondant à 5 protons pour les matières premières et à 3 protons pour les bases de Mannich. Les 2 protons de la

fonction amine primaire des aminobenzothiazoles viennent donc se superposer au signal des 3 protons aromatiques.

Les principaux renseignements concernant les spectres de RMN des composés préparés figurent dans le tableau incorporé dans ce texte.

L'étude de ces spectres nous a tout d'abord permis de déterminer la nature et la position des signaux des 3 protons aromatiques. Les constantes de couplage ont été calculées et correspondent aux valeurs théoriques prévues par la littérature ($J_{ortho} = 6$ à 10 Hz; $J_{méta} = 1$ à 3 Hz). Nous avons observé également un très faible couplage entre les protons H_2, H_3 et les protons du groupement méthyle, dans le cas du composé 2 *a*. La position de ces signaux et les valeurs des constantes de couplage sont sensiblement les mêmes que dans les aminobenzothiazoles de départ.

On observe par ailleurs sur les spectres la présence d'un multiplet assez large, d'intensité 1, aux environs $8,20.10^{-6}$.

Ce signal peut être attribué au proton NH de la chaîne.

Enfin il est intéressant de noter que le groupement méthylénique situé entre les deux atomes d'azote se manifeste sous forme d'un doublet de doublets, situé à $4,22.10^{-6}$.

Les 2 protons du groupe CH_2, par ailleurs couplés avec le proton NH, ne sont donc pas équivalents, ce que l'on peut expliquer par un empêchement de la libre rotation de la molécule autour de l'axe : $-NH-CH_2-N\langle$.

Ces constatations nous permettent d'établir avec certitude que l'aminométhylation des amino-2 benzothiazoles s'est bien effectuée sur l'azote de la fonction amine primaire, et non sur le noyau aromatique.

Ce résultat était d'ailleurs prévisible, en raison même des conditions expérimentales employées. En effet, nous avons utilisé la morpholine-base qui, en présence de formaldéhyde et à froid, donne naissance au morpholino-méthanol [8] selon la réaction :



La substitution sur le noyau aromatique, de type électrophile, nécessite le passage par l'intermédiaire d'un cation carbonium-immonium stabilisé par résonance [9] :

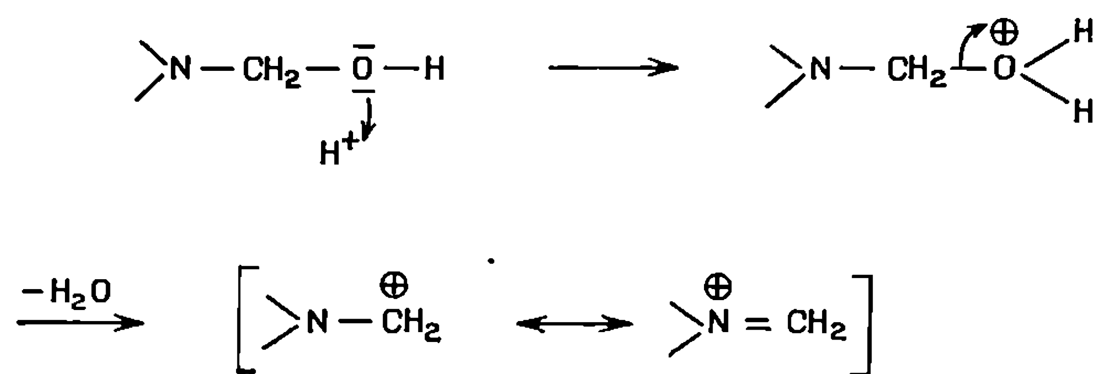


TABLEAU (*).

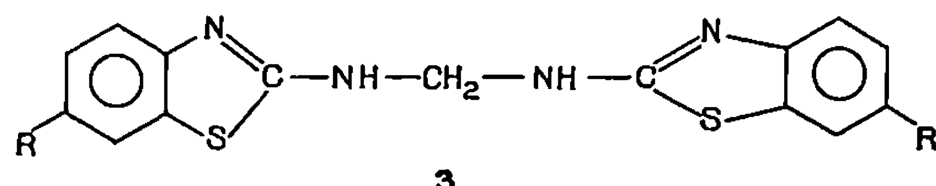
2a : R = CH_3
2b : R = OCH_3

		δ.10⁻⁶.	Multiplicité.	Constantes de couplage (Hz).
CH_3	2a	2,37	2	$J_{H,Me} < 1$
	2b	3,80	1	
Morpholine $—N\langle CH_2—$	2a	2,58	>3 (multiplet)	$J \simeq 4{,}6$
	2b	2,58		
Morpholine $—CH_2—O$	2a	3,63	>3 (multiplet)	$J \simeq 4{,}6$
	2b	3,63		
$—NH—\underline{CH_2}—N\langle$	2a	4,22	2×2	Difficile à mesurer
	2b	4,22		
Protons aromatiques H_1	2a	7,32	2	$J_{H_1H_2} = 8{,}2$
	2b	7,35	2	$J_{H_1H_2} = 8{,}6$
Protons aromatiques H_2	2a	≃ 7,00	8	$J_{H_2H_1} = 8{,}2$; $J_{H_2H_3} = 1{,}8$
	2b	6,85	4	$J_{H_2H_1} = 8{,}6$; $J_{H_2H_3} = 2{,}4$
Protons aromatiques H_3	2a	7,49	4	$J_{H_3H_2} = 1{,}8$; $J_{H_3Me} \simeq 0{,}6$
	2b	7,35	2	$J_{H_3H_2} = 2{,}4$
NH	2a	8,30	Multiplet	Difficiles à mesurer
	2b	8,20		

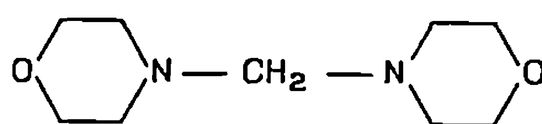
(*) Spectres de RMN effectués sur appareil « Varian » A 60; référence interne : tétraméthylsilane; solvant : DMSO D_6

Ce cation ne peut se former qu'en milieu acide, ce qui est exclu dans nos conditions opératoires puisque nous travaillons en l'absence d'acide. Nous pensons que la réaction se déroule ici selon un mécanisme concerté mettant en jeu directement le morpholino-méthanol.

Nous avons aussi envisagé la possibilité de réactions parasites conduisant à des méthylène-diamines symétriques 3 et 4 :



3



4

Ces produits, mélangés en quantités équimoléculaires, auraient pu donner également une analyse élémentaire correcte, identique à celle des composés 2. La spectrographie de RMN nous permet de rejeter cette hypothèse : en effet, on n'observe sur les spectres des bases de Mannich qu'un seul signal correspondant au groupement méthylénique.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) N. F. ALBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 669-670.
(2) OKUDA TAKACHIYO et OGAWA SHOZO, *J. Pharm. Soc. Japan*, 77, 1957, p. 445-447; *C. A.*, 51, 14.687.
(3) P. N. BHARGAVA et S. C. SHARMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 909-912.
(4) P. N. BHARGAWA et S. C. SHARMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 912-915.
(5) B. SKOWRONSKA SERAFINOWA, *Roczniki Chemii*, 29, 1955, p. 932-933; *C. A.*, 50, 6.464.
(6) H. P. KAUFMANN, *Newer melhods of preparative organic chemisiry*, Interscience Pub. Inc., New York, 1948, p. 369-380.
(7) M. MIOCQUE et J. M. VIERFOND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1901-1907.
(8) M. ZIEF et J. PH. MASSON, *J. Org. Chem.*, 1943, p. 1-6.
(9) M. MIOCQUE et J. M. VIERFOND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1896-1900.

(Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Médecine
et de Pharmacie,
Groupe de Recherches sur la Réactivité
des Systèmes insaturés,
28, place Henri-Dunant,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'effet Overhauser nucléaire dans l'étude par RMN de complexes entre le diméthylsulfoxyde et des phénols substitués.* Note (*) de Mme NICOLE PLATZER, MM. PIERRE DEMERSEMAN et JEAN-JACQUES BASSELIER, présentée par M. Henri Normant.

Un effet Overhauser nucléaire positif est observé entre le diméthylsulfoxyde et les protons en ortho de la fonction phénolique dans les complexes que donnent différents phénols substitués avec le diméthylsulfoxyde dans le tétrachlorure de carbone comme solvant.

Lors d'une première étude ([1]) nous avions constaté que, dans un solvant inerte, la formation de complexes de type 1.1 entre le diméthylsulfoxyde (DMSO) et divers phénols s'accompagnait en RMN d'une variation du déplacement chimique des protons aromatiques.

Ainsi, l'addition de DMSO à une solution de phénols dans CCl_4 provoquait-elle un déplacement vers les champs faibles des protons 2 et 6 (tableau I). Mais de façon surprenante, le déplacement à bas champ du proton 6 devenait beaucoup plus important lorsque le sommet 2 était substitué (tableau I).

TABLEAU I.

Variations du déplacement chimique des protons aromatiques qui sont introduites lors de la complexation de phénols avec le DMSO *dans* CCl_4.

	$\Delta\nu$ ArH (en Hz à 60 MHz). o.	m, p.
R = H (phénol OH, R en ortho)	—(0,5 à 1)	+(2 à 3)
R = Me, Cl, *i*-Pr	—(7 à 10)	+(2 à 3)

Cette dernière constatation impliquait qu'à la modification de la densité électronique sur les sommets aromatiques introduite par la complexation DMSO-phénol, devait s'ajouter un effet d'anisotropie de la molécule de DMSO. Et cet effet ne pouvait être aussi sensible sur le proton en ortho de l'hydroxyle que si, dans le complexe formé, ce proton et la molécule de DMSO se trouvaient suffisamment proches.

Nous avons maintenant recherché à mettre en évidence cette proximité à l'aide de l'effet Overhauser nucléaire [([2]), ([3])]. Cette méthode consiste lorsque deux protons se relaxent mutuellement par interaction dipôle-

dipôle, à irradier sélectivement l'un des protons et à observer la variation de l'intensité du signal de l'autre proton. Et, comme l'intensité de la variation observée diminue avec la distance entre les protons pour devenir

TABLEAU II.

	Concentration (mole/l) Phénol.	DMSO.	Site irradié.	Site examiné (effet observé %) (*).
1	10^{-1}	10^{-1}	DMSO CH_3 (5) —CH<	H_6 (14) H_3 (0) H_6 (27) H_3 (0) H_6 (0) H_3 (12)
2	10^{-1}	10^{-1}	DMSO CH_3 (3,5)	$H_{2,6}$ (6) $H_{2,6}$ (27)
3	10^{-1}	$1,4.10^{-1}$	DMSO	H_6 (11) H_3 (0)
4	5.10^{-2}	$3,5.10^{-1}$	DMSO	$H_{3,6}$ (10)
5	5.10^{-2}	$1,2.10^{-1}$	DMSO OCH_3	H_7 (12) H_3 (0) H_2 (0) H_7 (0) H_3 (23) H_2 (−7)
6	5.10^{-2}	$1,5.10^{-1}$	DMSO CH_3 (6) CH_3 (3)	H_4 (12) H_7 (0) H_4 (0) H_7 (24) H_4 (17) H_7 (0)

(*) L'augmentation ou la diminution, exprimée en pour-cent, de l'intensité du signal du proton examiné par rapport à sa valeur normale est estimée avec une erreur expérimentale de $\pm$ 3.

inappréciable lorsque cette distance est supérieure à 4 Å, ce phénomène est susceptible de fournir des indications sur la proximité des deux protons.

L'examen du tableau II où sont rassemblés les résultats de l'application de l'effet Overhauser nucléaire à quelques phénols complexés par le DMSO

dans le tétrachlorure de carbone comme solvant, appelle quelques remarques.

1° On constate en premier lieu, que l'irradiation des méthyles du DMSO provoque dans tous les cas un accroissement significatif de l'intensité du signal du ou des protons aromatiques situés en ortho de l'hydroxyle.

Cette observation illustre la possibilité, assez rarement signalée [pour un exemple, *cf* (4)], d'appliquer l'effet Overhauser à des études d'interactions intermoléculaires.

2° Si l'existence d'un effet Overhauser positif met en évidence la proximité du DMSO et des protons en ortho de l'hydroxyle dans les complexes phénol-DMSO, on remarque, en revanche, un effet pratiquement nul pour les protons en méta (protons H_3 des phénols 1 et 3, protons H_7 du composé 6). Il y correspond un éloignement des protons méta et du DMSO, c'est-à-dire une géométrie du complexe qui vient en confirmation de l'hypothèse selon laquelle la complexation se fait au niveau de la fonction phénolique (5).

3° Il a été précédemment rappelé que la variation de déplacement chimique des protons en ortho de l'OH introduite lors de la complexation par le DMSO, était beaucoup plus sensible lorsque le phénol portait un substituant en ortho. Une constatation analogue est observée dans l'effet Overhauser : effet de 6 % dans le phénol 2 et de 10 à 14 % dans les phénols substitués en ortho. Elle s'explique vraisemblablement par l'existence de conformations préférentielles du complexe DMSO-phénol orthosubstitué, dans lesquelles la molécule de DMSO s'éloigne au maximum du substituant ortho. Sans préjuger de la nature exacte des conformations mises en jeu dans le complexe du phénol non orthosusbtitué 2 avec le DMSO, l'existence d'un axe de symétrie doit entraîner un équilibre entre des conformations images, c'est-à-dire, à la température ordinaire, un échange conformationnel propre à diminuer tant les effets d'anisotropie que l'effet Overhauser.

4° Enfin, un parallèle (tableau II) entre les effets Overhauser intramoléculaires et intermoléculaires permet d'envisager dans la suite de ce travail, de préciser davantage la géométrie des complexes phénol-DMSO et, en même temps, d'apporter des informations complémentaires sur la géométrie des benzofurannes étudiée par ailleurs (6).

Partie expérimentale. — Les composés 1, 5, 6 ont été préparés respectivement selon [(7), (8), (9)]. Les autres, qui sont commerciaux, ont été purifiés selon les techniques classiques. Les effets Overhauser ont été mesurés par intégration selon (10) sur l'appareil « Varian » HA 100 mis à notre disposition par le Professeur Horeau. L'utilisation indispensable (10) de solutions soigneusement dégazées et desséchées provoque un élargissement du signal OH qui vient dans certains cas se superposer aux signaux des protons

aromatiques rendant très imprécises les intégrations. Aussi a-t-il été indispensable de deutérier les phénols par échange à D_2O.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

([1]) P. Demerseman, N. Platzer, J. P. Bachelet, A. Cheutin et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 201.

([2]) I. Solomon, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559.

([3]) A. L. Anet et A. R. J. Bourn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5250.

([4]) R. Kaiser, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1838.

([5]) D. Martin, A. Weise et H. J. Niclas, *Angew. Chem.*, Intern. Ed. Engl., 6, 1967, p. 318.

([6]) O. Chalvet, R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1483.

([7]) P. W. Robertson et H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1968.

([8]) E. Spath et W. Gruber, *Chem. Ber.*, 74 B, 1941, p. 1492.

([9]) R. Royer, E. Bisagni, A. M. Laval-Jeantet et J. P. Marquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2607.

([10]) R. A. Bell et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1114.

(*E. R. A.*,
Oxydation chimique et photochimique,
Laboratoire de Chimie organique
de l'E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de structures anthracéniques à partir des benzylfurannes*. Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

Les carboxy-1 anthrones-9 sont préparés à partir des produits d'addition diénique entre les benzylfurannes et l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Par diverses cyclisations, ces cétoacides conduisent à des structures hétérocycliques : 2 H-anthra-[9.1-*b*, *c*] furanne, dibenzo-[*c*, *d*, *g*]-indole, 7 H-dibenzo-[*d*, *e*, *h*] cinnoline.

D'autre part, l'anhydride benzyl-3 endoxo-3.6 hexahydrophtalique, de configuration *exo*, est cyclisé en dérivé hydroanthranolique.

Diverses structures anthracéniques d'accès difficile, peuvent être obtenues à partir des benzylfurannes.

En présence de trifluorure de bore, le dérivé d'addition diénique 1 ([1]) entre le benzyl-2 furanne et l'acétylène dicarboxylate de méthyle, est transformé en diester phénolique 2. La méthylation de la fonction phénol, suivie d'une saponification, donne l'anhydride 4, qui est cyclisé par le chlorure d'aluminium en carboxy-1 méthoxy-2 anthrone-9 5 *b*.

Nous avions déjà préparé le premier terme 5 *a* ([1]) à partir de l'hydrogénat 8 (R = H) par l'intermédiaire de l'anhydride benzyl-3 phtalique.

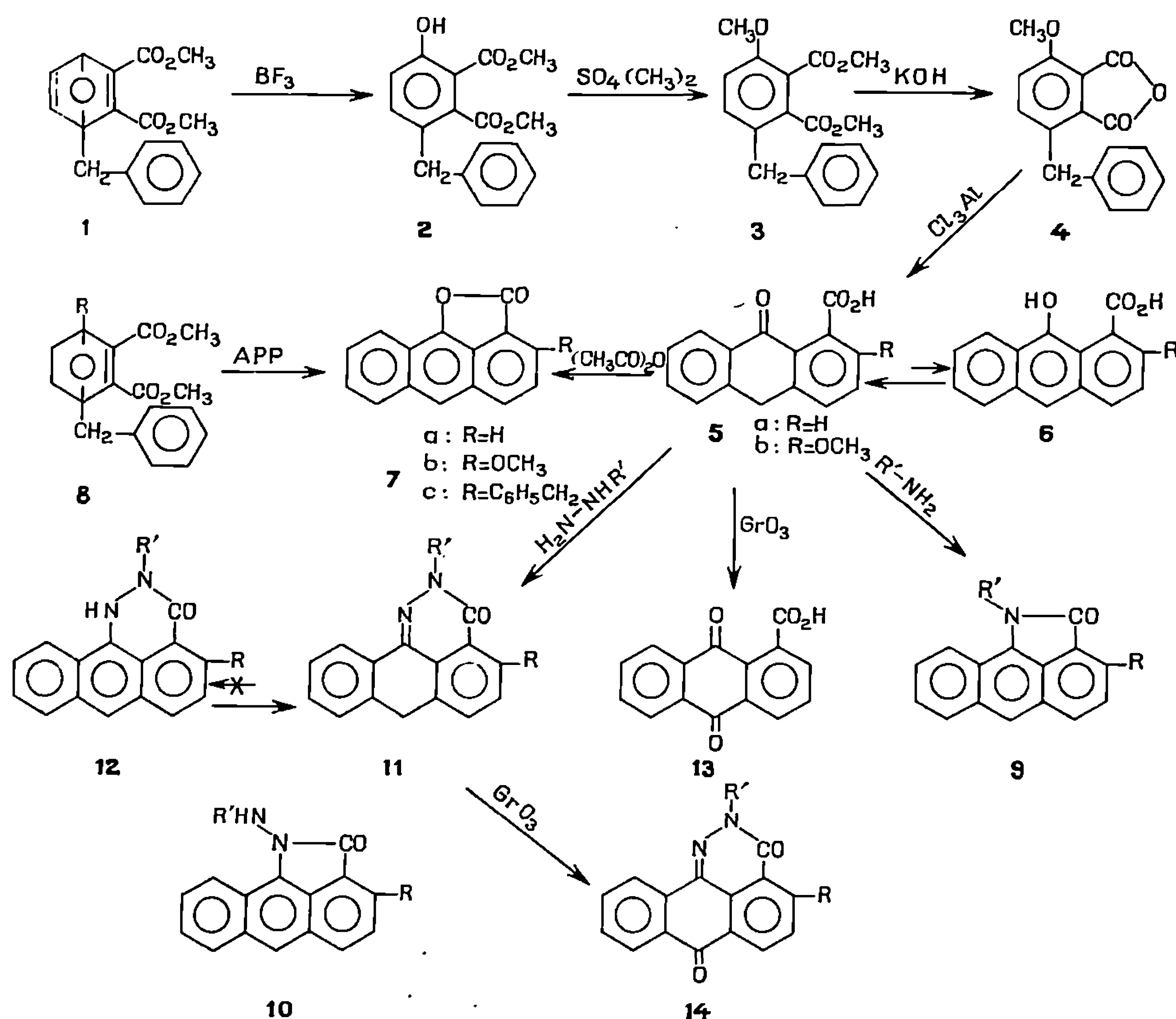
Deux réactions des cétoacides 5 *a* et 5 *b* semblent faire intervenir la forme énolique tautomère 6, bien que cette dernière n'ait pu être isolée.

1° Au reflux de l'anhydride acétique, les composés 5 *a* et 5 *b* donnent les lactones 7 dérivant du 2 H-anthra-[9.1-*b*, *c*] furanne encore inconnu et dont la synthèse est en cours. Une cyclodéshydratation des hydrogénats 8 (R = H, et $C_6H_5CH_2$) ([1]) par l'acide polyphosphorique, permet de préparer en une seule étape les produits 7 *a* et 7 *c*.

2° En présence d'amines, les céto-acides 5 *a*, 5 *b* conduisent aux dérivés du dibenzo-[*c*, *d*, *g*] indole 9. La formation de ces lactames est aisée, même avec l'aniline. Ce résultat contraste avec les observations d'autres auteurs ([2]) sur les analogues ouverts : les N-aryl N-mésoanthrylamides. En effet, le N-phénylamino-9 anthracène ne donne pas d'amide, même en présence de cétène.

La substitution aromatisante des amines sur le noyau médian des cétoacides 5, incite à envisager aussi les formules 10 et 12 pour représenter les produits de réaction avec l'hydrazine et la phénylhydrazine. L'examen des spectres infrarouge et de RMN, surtout dans le cas de la phénylhydrazine, montre que l'on n'obtient que les dérivés du 7 H-dibenzo-[*d*, *e*, *h*] cinnoline 11. Par ailleurs, dans les conditions de la formation des lactones 7, l'anhydride acétique n'aromatise pas le noyau médian des composés 11. Il semble donc que l'énergie de résonance de la structure 11 soit nettement supérieure à celle du tautomère hydrazidique 12.

TABLEAU I.



Notons que l'oxydation chromique du composé 5 *a* est quantitative et conduit au carboxy-1 anthraquinone 13, dont la synthèse reposait sur la dégradation du mésobenzanthrone ([3]). De même la diazine 11 (R = R' = H) est oxydée en dérivé 14 identique au produit de condensation de l'ester méthylique de la quinone 13 avec l'hydrazine ([4]).

Les composés polycycliques suivants dont les analyses sont correctes, sont diversement colorés.

Hydroxy-3 *benzyl*-6 *phtalate de méthyle* 2 : $C_{17}H_{16}O_5$, $É_{18}$ 240°; F (éther-éther de pétrole) 59°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,(chélaté)}$ 1680 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(non\,chélaté)}$ 1730 cm^{-1}.

Méthoxy-3 *benzyl*-6 *phtalate de méthyle* 3 : $C_{18}H_{18}O_5$, $É_{16}$ 250°; n_D^{16} 1,5660. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1730 cm^{-1}.

Anhydride méthoxy-3 *benzyl*-6 *phtalique* 4 : $C_{16}H_{12}O_4$, F (benzène) 146°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO-O-CO}$ 1837 et 1763 cm^{-1}.

Carboxy-1 *méthoxy*-2 *anthrone*-9 5 *b* : $C_{16}H_{12}O_4$, F (CH_3CO_2H) 272°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,acide}$ 1700 cm^{-1}; $\nu_{CO\,cétone}$ 1655 cm^{-1}.

One-2 2 H-*anthra*-[9.1-*b*, *c*] *furanne* 7 *a* : $C_{15}H_8O_2$, F (benzène) 153-155°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,doublet}$ 1807 et 1767 cm^{-1}.

One-2 *méthoxy*-3 2 H-*anthra*-[9.1-*b*, *c*] *furanne* 7 *b* : $C_{16}H_{10}O_3$, F (CH_3CO_2H) 197°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1757 cm^{-1}.

One-2 *benzyl*-3 2 H-*anthra*-[9.1-*b*, *c*] *furanne* 7 *c* : $C_{22}H_{14}O_2$, F (toluène) 142°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1760 cm^{-1}.

β - *hydroxyéthyl* - 1 *one* - 2 2 H - *dibenzo*-[*c*, *d*, *g*] *indole* 9 (R = H; R' = HO—C_2H_4) : $C_{17}H_{13}NO_2$, F (benzène) 181°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 315 cm^{-1} (large); ν_{CO} 1670 cm^{-1}.

Phényl-1 *one*-2 2 H-*dibenzo* - [*c*, *d*, *g*] *indole* 9 (R = H; R' = C_6H_5) : $C_{21}H_{13}NO$, F (éthanol) 158°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1710 cm^{-1}.

Orthochlorophényl - 1 *one* - 2 2 H - *dibenzo*-[*c*, *d*, *g*] *indole* 9 (R = H; R' = O.Cl-C_6H_4) : $C_{21}H_{12}ClNO$, F (CH_3NO_2) 164°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1707 cm^{-1}.

Orthohydroxyphényl - 1 *one* - 2 2 H - *dibenzo*-[*c*, *d*, *g*] *indole* 9 (R = H; R' = O.HO—C_6H_4) : $C_{21}H_{13}NO_2$, F 259°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3160 cm^{-1} (large); ν_{CO} 1670 cm^{-1}.

Benzyl-1 *one*-2 2 H-*dibenzo*-[*c*, *d*, *g*] *indole* 9 (R = H; R' = $C_6H_5CH_2$) : $C_{22}H_{15}NO$, F (Cl_4C) 212°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1690 cm^{-1}.

One-3 *dihydro*-2.3 7 H-*dibenzo*-[*d*, *e*, *h*] *cinnoline* 11 (R = R' = H) : $C_{15}H_{10}N_2O$, F (pyridine) 281°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{NH\ et\ OH\ (lactame\text{-}lactime)}$ 3 200 à 2 900 cm^{-1}; ν_{CO} 1650 cm^{-1}.

Phényl-2 *one*-3 *dihydro*-2.3 7 H-*dibenzo*-[*d*. *e*. *h*] *cinnoline* 11 (R = H; R' = C_6H_5) : $C_{21}H_{14}N_2O$, F (acétate d'éthyle) 219°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CH_2} 2 860, 2 885 et 2 900 cm^{-1}; ν_{CO} 1660 cm^{-1}. RMN [5] ($CDCl_3$) : $\delta = 4{,}22.10^{-6}$ (s) : CH_2.

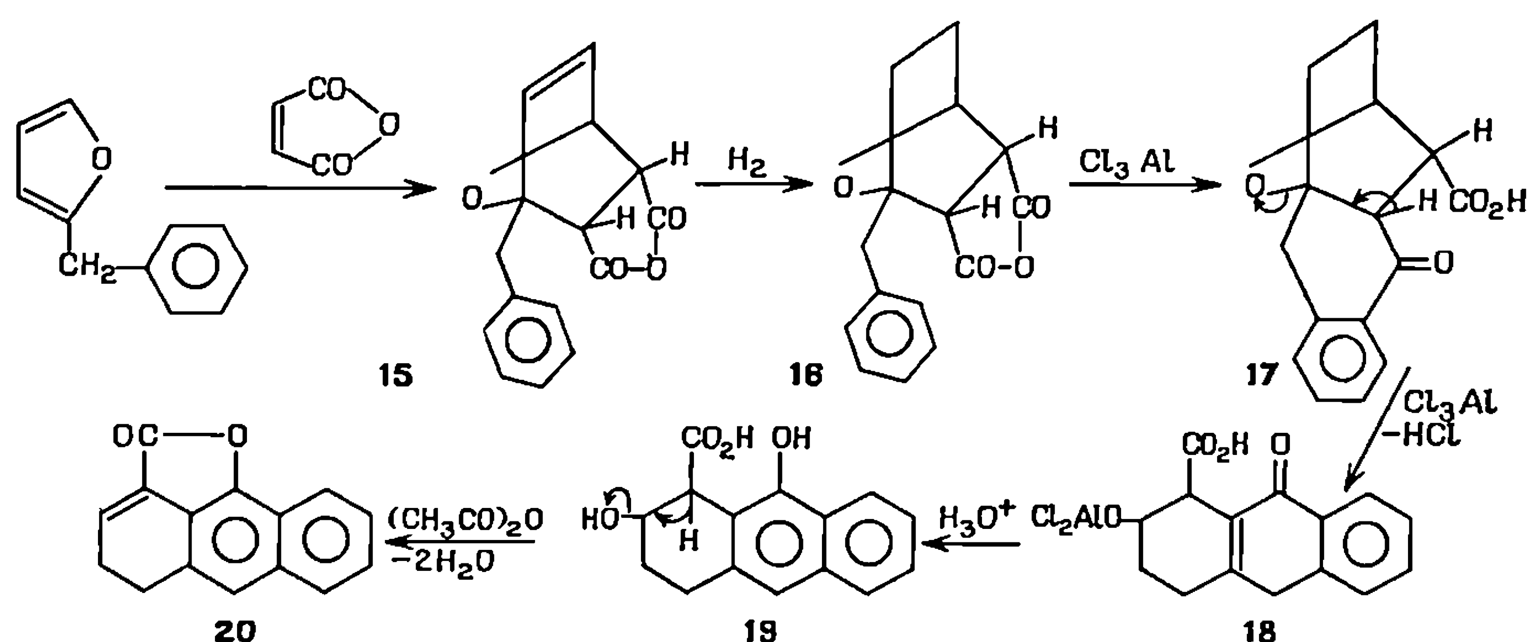
One-3 *méthoxy*-4 *dihydro*-2.3 7 H-*dibenzo*-[*d*, *e*, *h*] *cinnoline* 11 (R = OCH_3]; R' = H) : $C_{16}H_{12}N_2O_2$, F 264°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1650 cm^{-1}; $\nu_{NH,\ OH\ (lactame\text{-}lactime)}$ 3 200 à 2 900 cm^{-1}.

Dione-3.7 *dihydro*-2.3 7 H-*dibenzo*-[*d*, *e*, *h*] *cinnoline* 14 : $C_{15}H_8N_2O_2$, F > 420°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1690-1663 cm^{-1}. Litt. [4] : F 432°.

Carboxy-1 *anthraquinone* 13 : $C_{15}H_8O_4$, F (CH_3CO_2H) 293°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 300 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1695 et 1675 cm^{-1}. Litt. [3] : F (CH_3CO_2H) 292-293°.

Pour accéder aux structures hydroanthracéniques, on peut utiliser l'hydrogénat 16 du produit d'addition 15 entre le benzyl-2 furanne et l'anhydride maléique. L'orientation *exo-cis* des groupes benzyle et anhydride d'acide favorise une acylation intramoléculaire en ortho du noyau aromatique. L'étude du produit de cyclisation montre qu'il s'agit du dérivé tétrahydromésoanthranolique 19 et non pas du cétoacide 17. On peut néanmoins admettre la formation intermédiaire du composé 17, et le schéma réactionnel suivant : une scission de la fonction étheroxyde par le chlorure d'aluminium [6] donnant un carbocation tertiaire, qui conduit par élimination à la cétone insaturée 18, puis par énolisation à l'acide alcool phénol 19. Ce dernier est facilement déshydraté en lactone 20 par l'anhydride acétique.

TABLEAU II.



Anhydride benzyl-3 endoxo-3.6 Δ-4-tétrahydrophtalique 15 : $C_{15}H_{12}O_4$, F (lavage éther) 134-135°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO-O-CO}$ 1850 et 1775 cm^{-1}; $\nu_{H-C=C-H cis}$ 740 cm^{-1}. Litt. (7) : F 102-102°,5.

Anhydride benzyl-3 endoxo-3.6 hexahydrophtalique 16 : $C_{15}H_{14}O_4$, F (toluène) 161°,5. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO-O-CO}$ 1850 et 1775 cm^{-1}.

Carboxy-1 dihydroxy-2.9 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène 19 : $C_{15}H_{14}O_4$, F (éthanol-benzène) 223-225° (décomp.). Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 500 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1730 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1635, 1600 et 1570 cm^{-1}. Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} nm (ε) : 220 é (25 700), 240 (40 000), 302 (4 300), 328 (2 370).

One-2 dihydro-4.5 2H-anthra-[9.1-b, c] furanne 20 : $C_{15}H_{10}O_2$, F (Cl_4C) 140-141°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CH_2} 2 900 cm^{-1}; ν_{CO} 1775 cm^{-1}; $\nu_{C=C\ conjugué}$ 1650 cm^{-1}.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

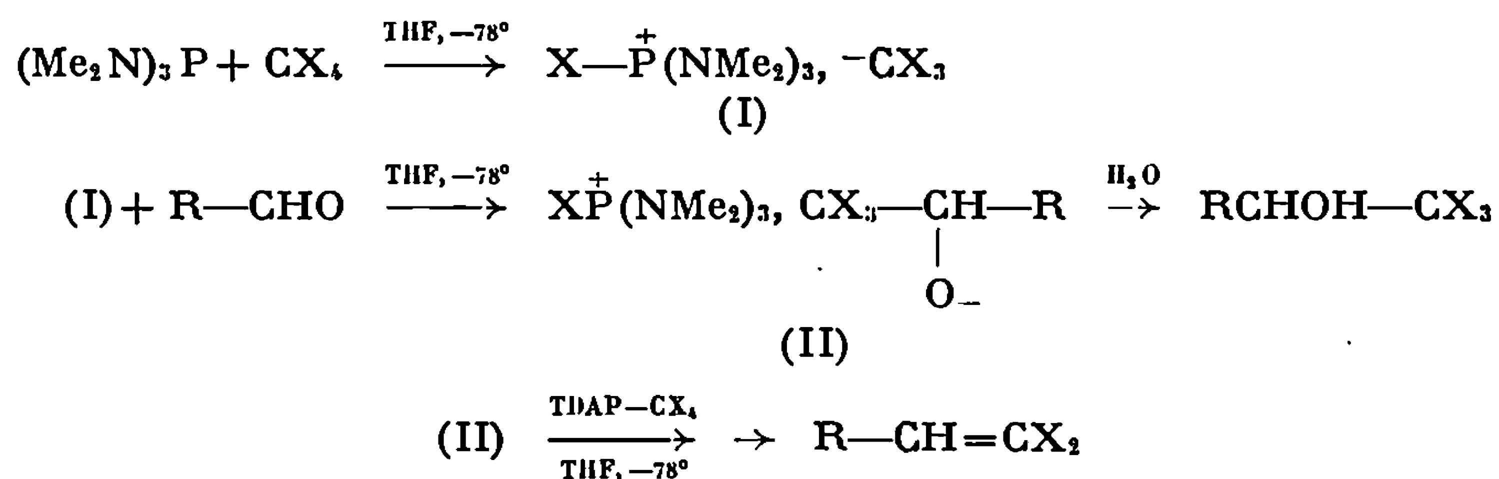
(1) L. MAVOUNGOU GOMÈS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 750.
(2) G. CAUQUIS, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1161.
(3) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et H. H. GRAINGER, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1775.
(4) F. ULLMANN et W. VAN DER SCHALK, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 128.
(5) Appareil « Varian » A 60, référence interne : T. M. S.
(6) SAUL PATAÏ, *The Chemistry of the Ether linkage*, Interscience Publishers, London, 1966, p. 421.
(7) STRALEY, *Iowa State College J. Sci.*, 11, 1936, p. 115.

(Équipe de Recherches
C. N. R. S. n° 14,
Faculté libre des Sciences,
B. P. n° 858, 49-*Angers,*
Maine-et-Loire.)

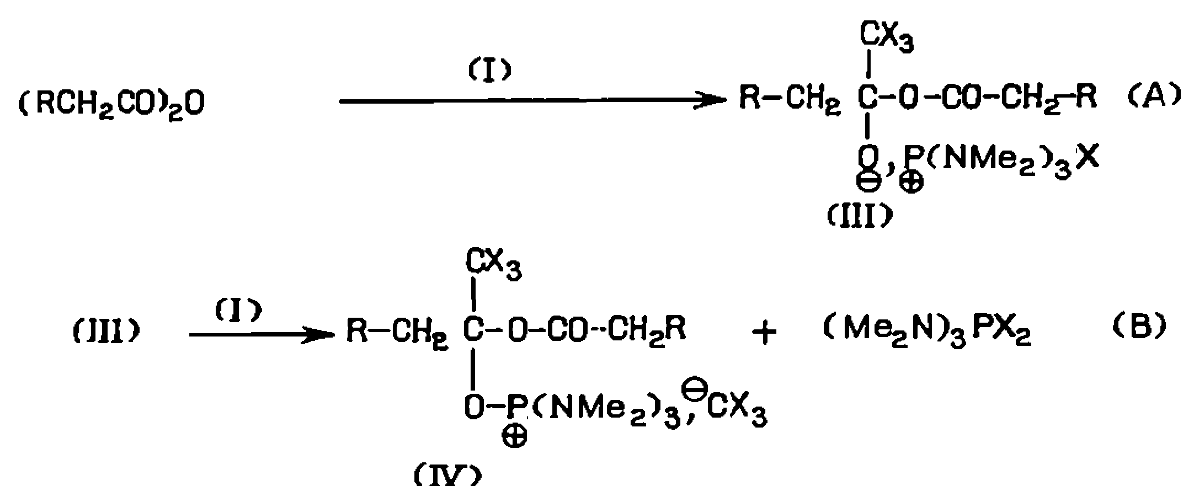
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du couple tris (diméthylamino) phosphine*-CX_4 *sur les anhydrides d'acides.* Note (*) de MM. **Jean Villieras**, **Gilbert Lavielle** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

Des esters d'énols di- ou trihalogénés sont obtenus par action du couple tris-(diméthylamino (phosphine-CX_4 sur les anhydrides d'acides. On propose un mécanisme faisant intervenir des réactions par paires d'ions.

Récemment nous avons montré que l'action de la tris (diméthylamino)-phosphine (TDAP) sur les composés tétrahalogénés du carbone conduit dans un premier temps à la formation d'une paire d'ions I. Celle-ci peut être piégée *in situ* par des composés électrophiles tels que les alcools (1) et les composés carbonylés (2). Dans ce dernier cas il se forme un alcoolate de phosphonium (II) qui, en présence d'un excès du couple TDAP-CX_4, est transformé en dihalo-1.1 oléfines [(3), (4)].



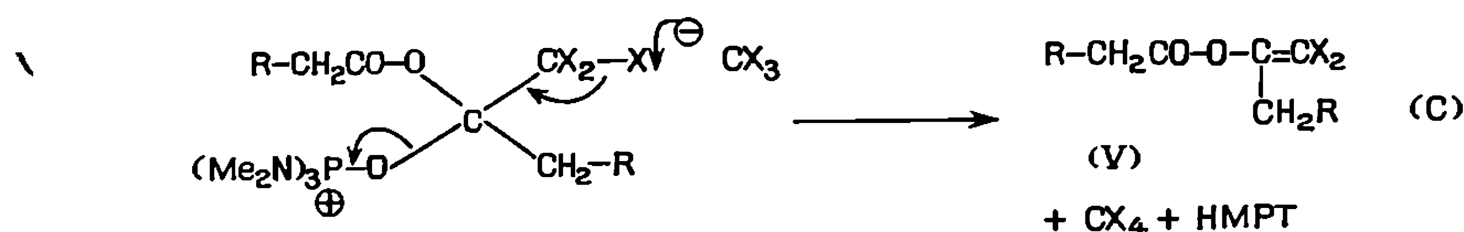
L'application de cette réaction à d'autres électrophiles, tels que les anhydrides d'acides $(RCH_2CO)_2O$, donne des résultats sensiblement différents (5). L'analogue (III) de (II), issu de la réaction initiale de piégeage ne semble pas isolable et conduit directement aux composés éthyléniques. Suivant l'encombrement stérique du radical R de l'anhydride, on isole



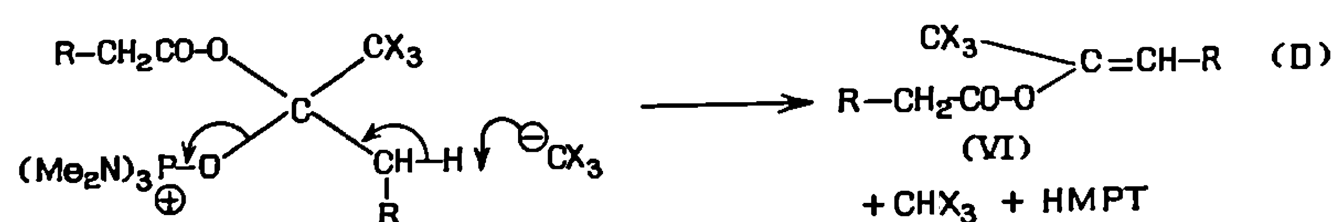
soit un ester d'énol dihalogéné (V), soit un ester d'énol trihalogéné (VI), soit le mélange des deux produits (*voir* tableau). Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide du schéma général de formation d'éthyléniques que nous avons proposé [(3), (4)].

La création d'une liaison covalente oxygène-phosphore dans le composé (IV) résulte d'une réaction bimoléculaire entre les paires d'ions (I) et (III), assistée par la formation de dihalophosphorane $(Me_2N)_3PX_2$, avec expulsion d'un anion $CX_3^{\ominus}$ (réaction B). A ce stade, (IV) peut évoluer de deux façons concurrentes :

— soit subir une attaque d'halogène positif avec départ de HMPT par β-élimination (réaction C)



— ou bien quand R est un radical peu encombrant, éliminer une molécule de HMPT après attaque basique de $CX_3^{\ominus}$ (réaction D).



Dans le cas où l'halogène est très polarisable (X = Br), (IV) n'évolue que par attaque d'halogène positif et on n'obtient alors que des esters d'énols dibromés.

Dans l'étude de ce type de réaction avec les aldéhydes, nous avons montré que l'anion $CX_3^{\ominus}$ formé au cours de la réaction (B) peut réagir avec le composé carbonylé de départ, limitant ainsi les rendements en oléfine. Au contraire, dans le cas des anhydrides, les réactions d'élimination initiées par l'anion $CX_3^{\ominus}$ sont bien plus rapides que les condensations avec l'électrophile de départ. Cette accélération des attaques basiques ou nucléophiles sur (IV) est probablement due à la présence d'un groupement électroattracteur supplémentaire carboxylate (H dans le cas des aldéhydes) qui exalte la polarisabilité positive des halogènes de CX_3— (réaction C) aussi bien que l'acidité du proton (réaction D). Toutefois il faut noter que ce radical carboxylate est un moins bon groupe partant que le HMPT. Ceci permet de justifier la stœchiométrie utilisée dans les réactions où il y a reformation rapide de CX_4 (essais 3 à 8).



$$(R—CH_2CO)_2O + CX_4 + 2\,TDAP \rightarrow (V) + (Me_2N)_3PX_2 + HMPT$$

Par contre, l'évolution vers le composé (VI) consomme une mole de CX_4 supplémentaire. La stœchiométrie devient alors (essais 1 et 2)



$$(R—CH_2CO)_2O + 2\,CX_4 + 2\,TDAP \rightarrow (VI) + (Me_2N)_3PX_2 + HMPT + CHX_3$$

TABLEAU.

Essai n°	CX_4.	Anhydride.	Produits obtenus.	Quantités relatives.	Rdt (%).
1.......	CCl_4	$(CH_3CO)_2O$	$CCl_3(CHCl_2)(CH_3)C-OH$ (*) $CH_2=C(CCl_3)-O-CO-CH_3$	–	20-25
2.......	»	$(C_2H_5CO)_2O$	$C_2H_5-C(O-CO-C_2H_5)=CCl_2$ $CH_3CH=C(CCl_3)-O-CO-C_2H_5$	10 90	50
3.......	»	$(i\text{-}C_3H_7CO)_2O$	$i\text{-}C_3H_7-C(O-CO-i\text{-}C_3H_7)=CCl_2$	–	75
4.......	»	$(i\text{-}C_4H_9CO)_2O$	$i\text{-}C_4H_9-C(O-CO-i\text{-}C_4H_9)=CCl_2$ $i\text{-}C_3H_7-CH=C(CCl_3)-O-CO-i\text{-}C_4H_9$	92 8	70
5.......	CBr_4	$(CH_3CO)_2O$	$CH_3-C(O-CO-CH_3)=CBr_2$	–	40
6.......	»	$(C_2H_5CO)_2O$	$C_2H_5-C(O-CO-C_2H_5)=CBr_2$	–	40
7.......	»	$(i\text{-}C_3H_7CO)_2O$	$i\text{-}C_3H_7-C(O-CO-i\text{-}C_3H_7)=CBr_2$	–	52
8.......	»	$(i\text{-}C_4H_9CO)_2O$	$i\text{-}C_4H_9-C(O-CO-i\text{-}C_4H_9)=CBr_2$	–	43

(*) Structure, attribuée sous toute réserve, déterminée par RMN, infrarouge et analyse.

Jusqu'à présent les mécanismes proposés pour expliquer la formation de dihalo-1.1, oléfines par des réactions du même type (action des phosphines sur les tétrahalogéno-carbones en présence d'aldéhyde ou de cétone) faisaient intervenir des intermédiaires ylures [8]. Dans notre cas un mécanisme par paires d'ions rend mieux compte des conditions d'obtention des composés (V) et (VI). En particulier, la formation de composés (VI), inexplicable dans l'hypothèse d'un intermédiaire ylure, est un argument supplémentaire important en faveur du mécanisme que nous avons formulé.

Des esters d'énols du type (V) ont déjà été préparés par d'autres méthodes [(6), (7)]. Nous avons identifié ces composés par analyse centésimale et spectroscopie RMN et infrarouge. Les descriptions des modes opératoires ainsi que certaines propriétés des produits présentés feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) I. M. DOWNIE, J. B. LEE et M. F. S. MATTOUGH, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1350.

(2) B. CASTRO, R. BURGADA, G. LAVIELLE et J. VILLIERAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2270.

(3) G. LAVIELLE, J. C. COMBRET et J. VILLIERAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).

(4) J. C. COMBRET, J. VILLIERAS et G. LAVIELLE, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(5) B. CASTRO, J. VILLIERAS, R. BURGADA et G. LAVIELLE, *Coll. Intern. du C. N. R. S.*, Paris, 1969, p. 235.

(6) Un mécanisme similaire a été proposé pour la réaction de CCl_3MgCl sur les anhydrides conduisant au même type de composés. J. VILLIERAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1520; J. VILLIERAS et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 593.

(7) A. WINSTON et J. C. SHARP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4196.

(8) W. RIED et H. APPEL, *Annal.*, 679, 1964, p. 50; R. RABINOWITZ et R. MARCUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1312; F. RAMIREZ, N. B. DESAI et N. MC KELVIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1745.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin,
75-*Paris*, 5e.)

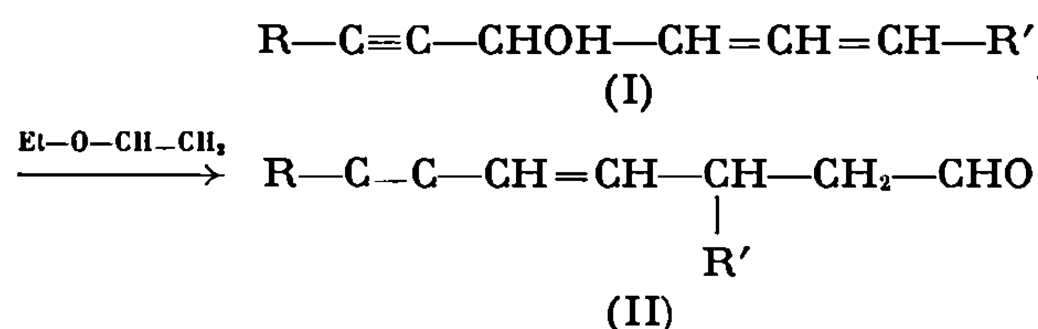
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transéthérification par l'éthoxyéthène d'enynols, de dienynols et d'un triènol tertiaires. Application de la transposition de Claisen à la synthèse de structures classiques.* Note (*) de MM. **Jean Corbier**, et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

La transéthérification en présence d'acétate mercurique conduit à des aldéhydes γ-triéniques ou diéniques. L'influence des facteurs structuraux sur le sens et la stéréochimie du réarrangement est discutée.

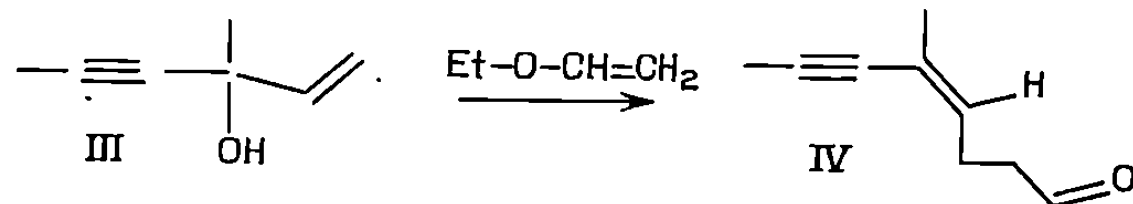
Ces transpositions thermiques ont été appliquées à la synthèse de quelques modèles biologiquement intéressants [pour quelques références récentes, *voir* ([1])].

Nous avons précisé dernièrement ([2]) l'influence d'un radical éthynyle sur la stéréochimie du réarrangement.

Transéthérifié par l'éthoxyéthène, l'enynol (I) peut donner jusqu'à 40 % d'enynal (II) *cis* (pour 60 % de *trans*) :

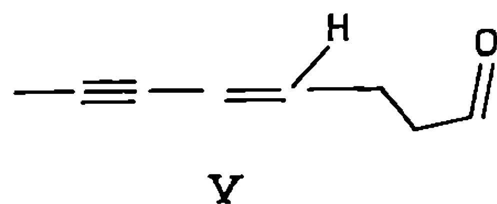


La faible différence d'énergie des deux conformations « chaise » de l'état de transition (éthynyle axial ou équatorial) serait responsable du résultat. Nous avons confirmé ce fait en transéthérifiant l'alcool tertiaire (III).



Ce méthylhexenynol conduit à un seul enynal. Le méthyle, équatorial dans l'état de transition, impose une géométrie *trans* pour l'aldéhyde (IV) (méthyle et chaîne aldéhydique en *trans*).

Le couplage du méthyle et la position du proton oléfinique sont caractéristiques. La comparaison avec les spectres des octenynals ([2]) *cis* et *trans* (V),



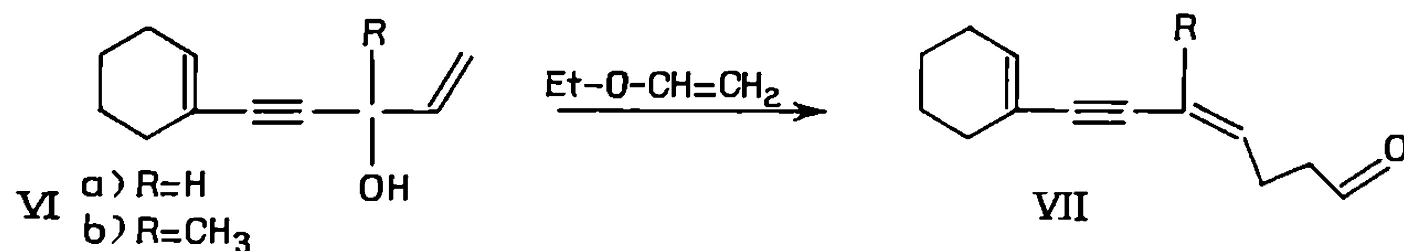
V

$$\Delta\delta (H_{\gamma\,trans} - H_{\gamma\,cis}) = +\,0{,}1 \,.\, 10^{-6}$$

confirme la structure de (IV).

Nous avons étudié le cas d'alcools polyinsaturés apparentés à (III), avec lesquels la réaction de transvinylation devait permettre d'accéder à des structures intéressantes.

Cas des cycloalcényls pentenynols (VI) :



VI *a* conduit aux deux isomères (VII) attendus, *trans et cis* (respectivement 60 et 40 %). La réaction de transéthérification a lieu normalement et les deux cycloalcényl heptenynals sont séparés aisément par distillation à la bande tournante.

(VI *b*) donne un seul aldéhyde dont la structure est analogue à celle de (IV), c'est-à-dire possédant l'éthynyle et la chaîne aldéhydique en *cis* :

$$\Delta\delta\,(\mathrm{H}_{\text{oléfinique du cycle}} - \mathrm{H}_{\text{oléfinique en }\gamma}) = +0{,}35.10^{-6}.$$

La β-ionone enfin donne l'alcool (VIII) qui, dans les mêmes conditions, fournit un mélange 50-50 (CPV et RMN) des deux isomères attendus (IX), difficilement séparables en CPV.

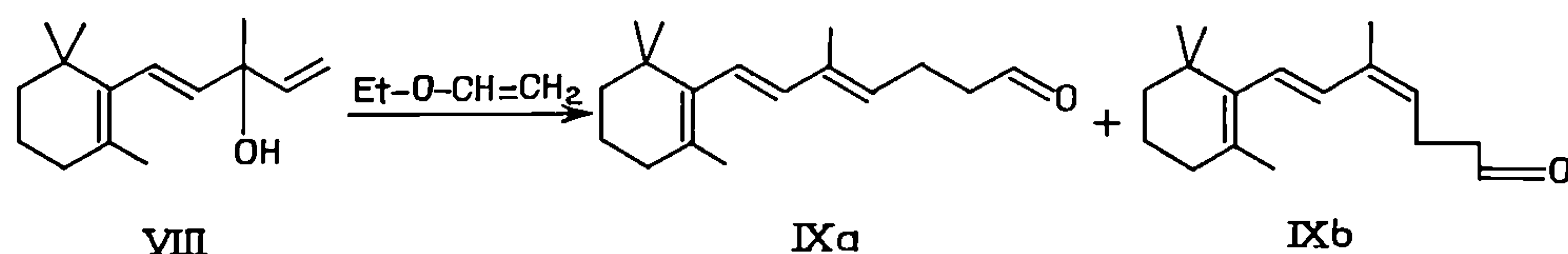


TABLEAU I. — *Alcools.*

	É (°C/mm Hg).	n_D.	λ (mμ) (EtOH).	ε.	M.
(VI *a*)	82/0,01	^{20}1,5380	227	12 960	$C_{11}H_{14}O$
(VI *b*)	94/0,05	^{22}1,5182	227	14 000	$C_{12}H_{16}O$
(VIII)	94/0,08	^{22}1,5125	230	7 400	$C_{15}H_{24}O$

TABLEAU II. — *Aldéhydes.*

	É (°C/mm Hg).	n_D.	λ (mμ) (EtOH).	ε.	M.
(IV)	80/20	^{21}1,4890	225	10 100	$C_9H_{12}O$
(VII *a*) *trans*	103/0,1	^{23}1,5540	252 264 275	15 040 18 800 14 300	$C_{13}H_{16}O$
(VII *a*) *cis*	90/0,01	^{23}1,5468	253 265 278	13 800 17 100 12 900	$C_{13}H_{16}O$
(VII *b*)	110/0,005	^{23}1,5610	254 263 276	13 100 15 700 11 500	$C_{14}H_{18}O$
(IX *a* + *b*)	110/0,005	^{22}1,5248	237 270	14 600 8 900	$C_{17}H_{26}O$

On peut remarquer dans le dernier cas le réarrangement unique du côté du vinyle, résultat normal si l'on considère l'aspect structural (liaison *trans* très encombrée) et énergétique (énergie de résonance des doubles liaisons à détruire).

Nous donnons ci-contre quelques constantes physiques relatives aux composés formés. Il nous paraît utile de rappeler aussi celles des alcools (VI) et (VIII) étudiés.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) K. Mori, B. Stalla-Bourdillon, M. Ohki, M. Matsui et W. S. Bowers, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 1667; W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brockson et T. Li, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, (3), 1970, p. 741; W. S. Johnson, T. J. Brockson, P. Loew, D. H. Rich, L. Werthemann, R. A. Arnold, T. Li, D. J. Faulkner, *Ibid.*, 92 (14), 1970, p. 4463.

(2) S. Bancel et P. Cresson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2161.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les comportements respectifs des magnésiens issus de bromures α-acétyléniques et des magnésiens d'alcynes vis-à-vis des esters d'alcools α-acétyléniques γ-halogénés.* Note (*) de MM. **Pierre Perriot** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Deux réactions sont observées simultanément lorsqu'on oppose un magnésien issu d'un bromure propargylique à un ester d'alcool α-acétylénique γ-halogéné.
— Addition du métallique sur la fonction ester.
— Substitution de l'halogène.
Cette dernière ne s'accompagne pas de transposition propargyl-allénylique.
Dans les mêmes conditions le magnésien d'un alcyne réagit de façon analogue avec un acétate du type précédent, quel que soit le solvant. Par contre, lorsque le métallique, préparé dans le tétrahydrofuranne, est opposé au pivalate correspondant, c'est la substitution de l'halogène qui a lieu sélectivement.

La réactivité du magnésien issu d'un bromoalcane primaire ou d'un alcyne vis-à-vis des esters d'alcools α-acétyléniques γ-halogénés a fait l'objet de deux Notes antérieures [(1), (2)]. Du fait de la sélectivité du mode d'action de ces organométalliques nous avons pu proposer, d'une part une nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques et, d'autre part, une méthode générale de préparation des monobromhydrines de glycols α, α'-acétyléniques.

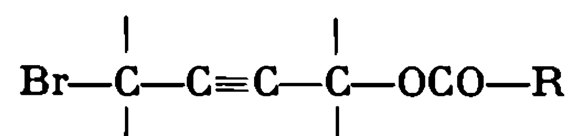
Dans le cadre d'une étude systématique de la réactivité des organométalliques vis-à-vis de ces halogénures α-acétyléniques γ-fonctionnels, nous avons envisagé le cas des magnésiens propargyliques et les résultats obtenus nous ont amenés à reconsidérer l'action des magnésiens dérivés des alcynes.

Les magnésiens issus de bromures α-acétyléniques du type

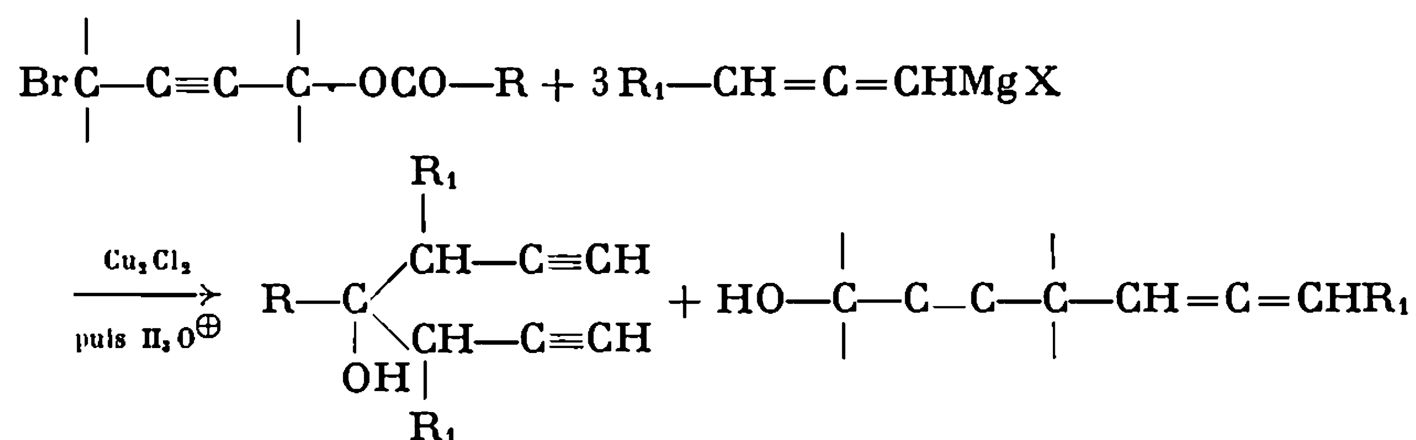


préparés en solution éthérée, manifestent une grande réactivité vis-à-vis de la fonction ester (3). De plus, la réaction de substitution de l'halogène peut également s'effectuer. En effet, la synthèse de carbures présentant l'enchaînement allénique par couplage entre le magnésien du bromure de propargyle et des bromures α-insaturés a été réalisée par divers auteurs, notamment L. Miginiac (4) et G. Peiffer (5). L'addition d'une quantité notable d'un sel métallique tel que le chlorure cuivreux favorise la substitution du bromure tant par le groupe allényle du métallique propargylique que par le groupe alcynyle du magnésien d'un alcyne.

Lorsque le magnésien du bromure de propargyle est opposé à un bromoester du type



en présence de chlorure cuivreux, deux réactions s'opèrent simultanément, quel que soit le sens de l'introduction du réactif et la température choisie (entre — 15 et + 25°C). Nous observons à la fois l'addition du magnésien sur la fonction ester et la substitution de l'halogène par le groupe alcoyle du métallique.



Un certain nombre d'alcools α-acétyléniques δ-alléniques ont été ainsi préparés et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-joint. Les spectres infrarouges et de RMN confirment les structures proposées et permettent d'exclure les trois autres alcools théoriquement possibles. En effet, la réaction de couplage aurait pu s'accompagner d'une transposition propargyl-allénique sur le substrat et d'une transposition sur le réactif. En réalité, il n'en est rien car les spectres de RMN des alcools obtenus confirment l'unicité de structure : le groupe CH_2, situé en α de la liaison acétylénique et en α′ de l'enchaînement allénique est responsable d'un multiplet caractéristique sur lequel le dosage est facile.

$$R'—\underset{OH}{CH}—C\equiv C—\overset{a}{\underset{R}{CH}}—CH=C=CHR''$$

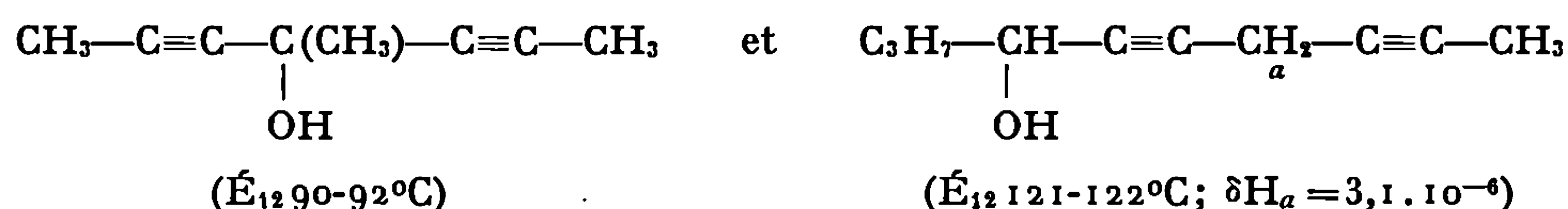
Alcools.	É (°C/mm Hg).	Infrarouge (cm⁻¹). ν(—C≡C—) (cm⁻¹).	ν(>C=C=C<) (cm⁻¹).	RMN $\delta H_a.10^{-6}$ (*).
$HO—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH=C=CH_2$	96-97/12	2 220-2 280 f	1955 F	2,95 (**)
$CH_3—CH(OH)—C\equiv C—CH_2—CH=C=CH_2$	98/12	2 230-2 260 f	1958 F	2,9 (**)
$nC_3H_7—CH(OH)—C\equiv C—CH_2—CH=C=CH_2$	116-118/12	2 230-2 262 f	1960 F	2,9 (**)
$C_2H_5—CH(OH)—C\equiv C—CH(CH_3)—CH=C=CH_2$	104-106/12	2 240 f	1962 F	3,15 (**)
$CH_3—CH(OH)—C\equiv C—CH_2—CH=C=CH—CH_3$	104-106/12	2 220-2 250 f	1960 F	2,9 (**)

(*) Référence interne T. M. S.; solvant CCl_4.

(**) Multiplet.

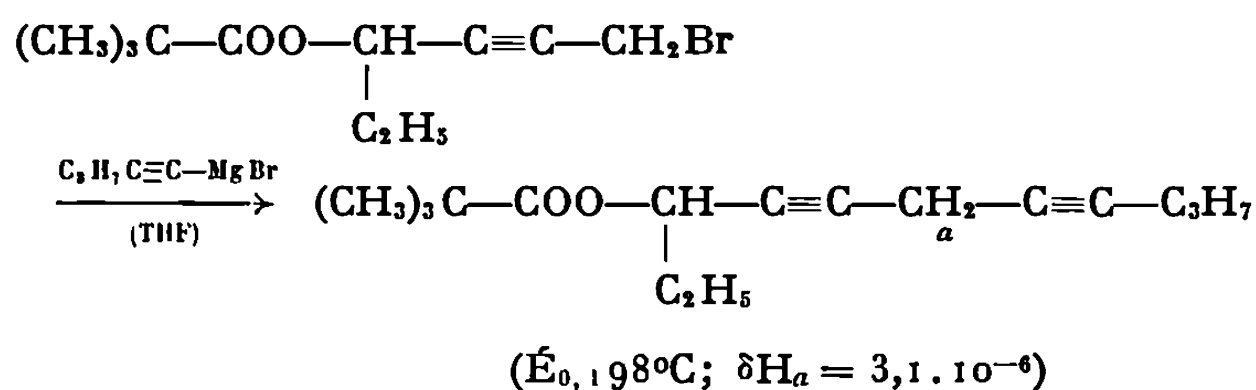
L'alcoylation s'effectue sans transposition et le groupe alcoylant conserve la structure allénique qu'il avait dans le métallique.

Toujours en présence de chlorure cuivreux, les deux réactions, addition sur la fonction ester et substitution de l'halogène, s'effectuent simultanément lorsque l'on oppose le magnésien dérivant d'un alcyne à un bromoacétate; on obtient des alcools du type $R-C\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$. Ainsi le magnésien du propyne réagit sur l'acétate de bromo-1 heptyne-2, ol-4, $CH_3-COO-CH(C_3H_7)-C\equiv C-CH_2Br$, pour conduire aux deux alcools :



Les spectres infrarouges des diverses fractions ne révèlent aucune absorption due à la présence de composés alléniques, et le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée pour l'alcool α, δ-bis-acétylénique obtenu. Le déplacement des protons du groupe CH_2 situé en α et α' des deux liaisons acétyléniques est comparable à celui déterminé pour ce même groupement dans les composés de notre tableau. L'attaque nucléophile du magnésien d'un alcyne ne s'accompagne pas de transposition sur le substrat.

Une étude systématique de cette réaction a été réalisée. La simultanéité des deux réactions n'est modifiée que dans le cas suivant : au sein du tétrahydrofuranne, si on utilise un bromopivalate, la substitution de l'halogène par le groupe alcynyle du magnésien s'opère sélectivement. Nous avons ainsi pu préparer directement le pivalate d'alcool α, δ-bis-acétylénique :



Notre étude a donc confirmé la grande réactivité des magnésiens issus des bromures α-acétyléniques ou des alcynes vis-à-vis des halogénures α-acétyléniques γ-fonctionnels. Nous avons pu ainsi obtenir divers composés difficilement accessibles jusque-là par toute autre voie. Les réactions sont

susceptibles d'être étendues à d'autres halogénures du même type et nous poursuivons nos recherches dans cette voie.

(*) Séance du 1er février 1971.
(1) M. GAUDEMAR et P. PERRIOT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1492.
(2) P. PERRIOT et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1475.
(3) R. COUFFIGNAL et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 898.
(4) L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2157.
(5) G. PEIFFER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 776.

(*Université de Paris VI,*
Laboratoire
de Synthèse organométallique,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de diamines en série stéroïde.* Note (*) de Mmes **Geneviève Defaye** et **Pascale Jaudon**, transmise par M. Louis Néel.

La préparation du diamino-6β, 17β acétoxy-3β androstane et du diamino-6β, 17β acétoxy-3β méthyl-17 *a*β D-homoandrostane est décrite. La protection d'une fonction cétone en milieu acide et oxydant est obtenue par formation de la cyanhydrine.

La synthèse de modèle simplifiés de catalyseurs bifonctionnels (1) nécessite la préparation de diamines stéroïdes en position 6β et 17β. Nous décrivons la synthèse de deux diamines 1 *a* et 7 *a*.

Une amine en position 6β sur un noyau androstane s'obtient aisément par réduction du dérivé nitro-6, Δ-5 (1) provenant lui-même d'une oxydation nitrique de la double liaison en C-5, C-6. La réduction de l'oxime d'un céto-17 stéroïde (soit catalytique, soit par le sodium dans l'éthanol) conduit à l'amine 17β.

Le produit de départ étant l'hydroxy-3β androsten-5 one-17 2 *a*, deux voies d'accès sont alors possibles :

— Introduire la première fonction amine en position 17, la protéger lors de l'oxydation nitrique et obtenir ensuite la fonction amine en position 6.

— Protéger la fonction cétone en 17, introduire le groupe nitré en 6; après formation de l'oxime en position 17, les deux fonctions amine sont obtenues simultanément.

Nous avons comparé les divers groupements protecteurs de la fonction amine. Dans tous les cas la régénération de la fonction amine est très difficile. Par contre, la protection de la fonction cétone par formation de la cyanhydrine permet d'obtenir aisément les deux amines 1 *a* et 7 *a*.

L'hydroxy-3β oximino-17 androstène-5 2 *b* (F 203-205°) est réduit en amino-17β hydroxy-3β androstène-5 3 *a* (2).

L'amine est alors protégée et la fonction nitrée introduite par action de l'acide nitrique fumant dans l'acide acétique. Une réduction catalytique (Pt, H_2, acide acétique, 40 kg/cm^2) conduit à l'amine 6β.

Les divers groupements protecteurs utilisés sont les suivants :

— *Acétamide :*

Acétamido-17β acétoxy-3β androstène-5 3 *b* : F 192-193°; RMN : 43 (Me 18) et 61 (Me 19) : $[\alpha]_D$ —97° (c = 0,7).

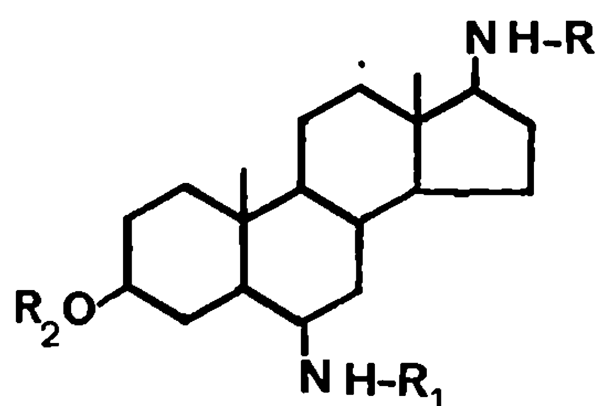
Acétamido-17β acétoxy-3β nitro-6 androstène-5 4 *a* : F 171-173°; RMN : 42 (Me 18) et 69 (Me 19); λ_{max} (EtOH) 250 nm, ε = 2 100; $[\alpha]_D$ —93° (c = 0,5).

Après obtention de l'amine 1 *b* la fonction en 17 est régénérée par action de la potasse méthanolique à 180°. On obtient seulement des traces de diamine.

La fonction acétamide a été transformée en thioacétamide ([3]) 3 *c* : F 248-250°; RMN : 48 (Me 18), 62 (Me 19) et 145 (CH_3—CS).

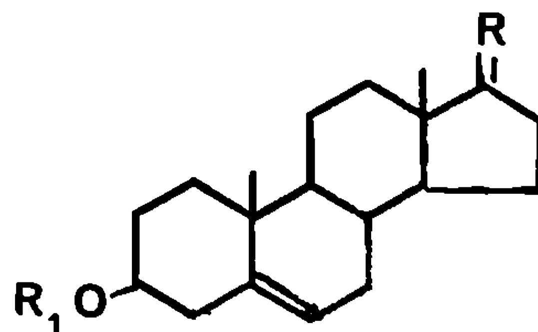
La régénération par action de l'ammoniac dans le méthanol en tube scellé n'a pas été plus satisfaisante.

— *Benzyluréthanne* : 3 *d* : F 140-143°; RMN : 41 (Me 18) et 61 (Me 19).



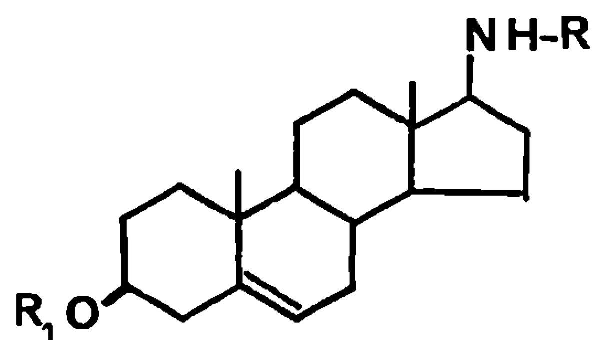
1

(*a*) R = R_1 = R_2 = H;
(*b*) R = R_2 = Ac, R_1 = H;
(*c*) R = R_1 = R_2 = Ac;
(*d*) { R_1 = H, R = CO CF_3, R_2 = Ac.



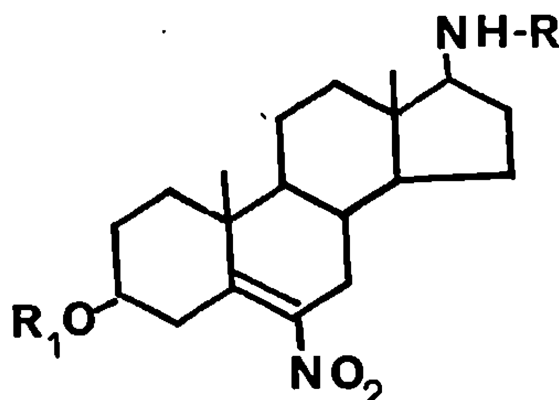
2

(*a*) R = O, , R_1 = H;
(*b*) R = N O H, R_1 = H;
(*c*) R = O, R_1 = Ac;
(*d*) R = <CN, OH R_1 = Ac.



3

(*a*) R = R_1 = H;
(*b*) R = R_1 = Ac;
(*c*) R = CS—CH_3, R_1 = Ac;
(*d*) R = O—CO—CH_2—Ph, R_1 = Ac;
(*e*) R = CO—CF_3, R_1 = H;
(*f*) R = CO—CF_3, R_1 = Ac.



4

(*a*) R = R_1 = Ac;
(*b*) { R = CO—CF_3, R_1 = Ac

Le produit résultant de la nitration n'est pas isolé; c'est un mélange de composés nitrés à la fois en position 6 et sur le noyau aromatique. L'hydrogénation catalytique régénère la fonction amine en C-17 et réduit le dérivé nitré en amine. On obtient ainsi la diamine 1 *a* (Rdt 15 %).

— *Trifluoroacétamide :* Hydroxy-3β trifluoroacétamido-17β androstène-5 3 *e* : F 220°; RMN : 45 (Me 18) et 63 (Me 19).

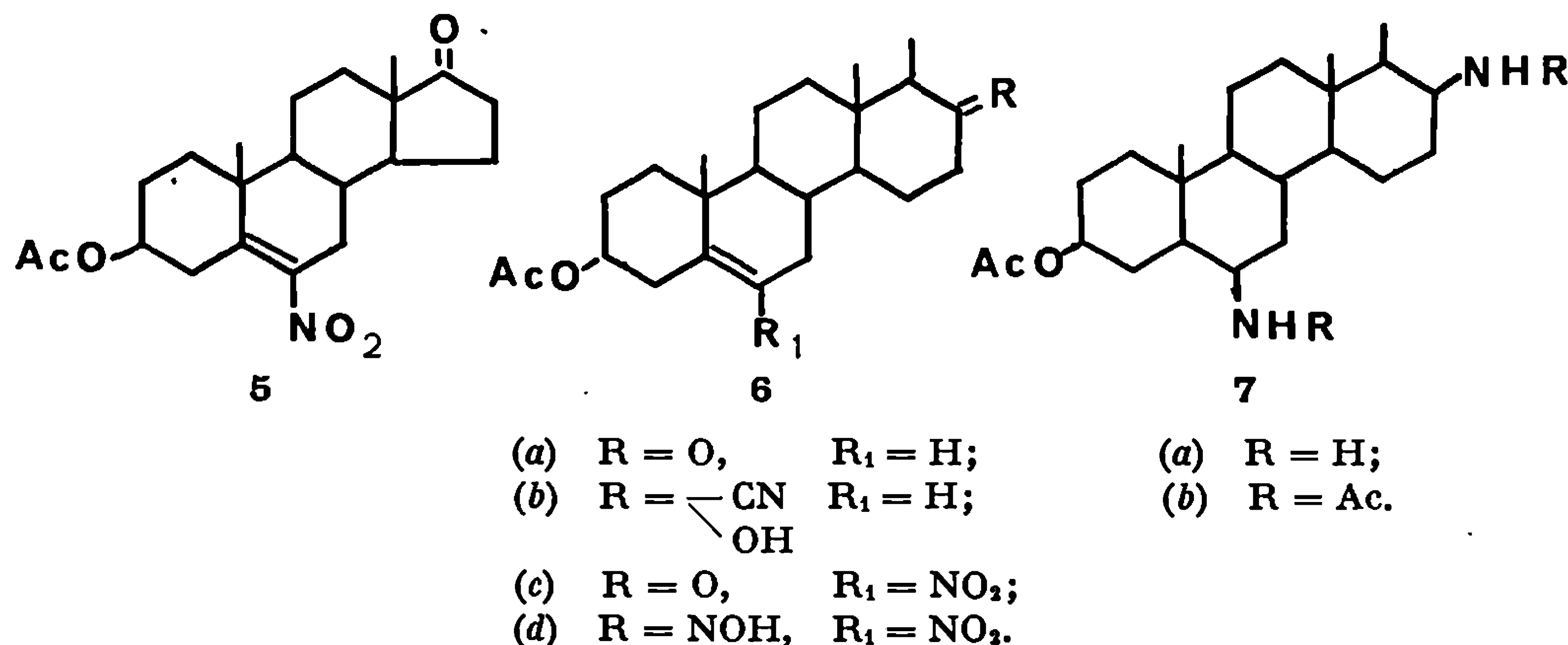
Acétoxy-3β trifluoroacétamido-17β androstène-5 3 *f* : F 208-210°; $[\alpha]_D$ — 77° (*c* = 0,5); RMN : 46 (Me 18) et 63 (Me 19).

Acétoxy-3β nitro-6 trifluoroacétamido-17β androstène-5 4 *b* : F 181-183°, $[\alpha]_D$ —95,6 (*c* = 0,6); RMN : 46 (Me 18) et 70 (Me 19).

Amine 1 *d* : chlorhydrate : F 230° (déc.).

Par saponification par la potasse méthanolique on obtient la diamine 1 *a* avec un rendement de 10 %.

Les rendements très faibles obtenus lors de la régénération de la fonction amine ont conduit à abandonner cette suite de réactions. La fonction cétone a alors été protégée. Le groupement protecteur le plus couramment utilisé pour les cétones est le groupe éthylène cétal; insensible au milieu



oxydant il est cependant détruit en milieu acide. Le groupe éthylène thiocétal, moins sensible aux acides est par contre transformé en sulfoxyde par action de l'acide nitrique.

Ces groupements protecteurs n'étant pas satisfaisants dans le cas présent la cétone a été transformée en cyanhydrine 2 *d* partant de la cétone 2 *c*.

2 *d* (5) : F 122-124°; RMN ($CDCl_3$): 54 (Me 18) et 62 (Me 19); (pyridine) : 60 (Me 18 et 19).

La cyanhydrine est nitrée en position 6 et la fonction cétone régénérée par reflux dans un mélange méthanol/pyridine [6]. Il n'y a pas formation de nitrate en position 17 par action de l'acide nitrique.

On obtient la cétone 5 : 192-194°; $[\alpha]_D$ —56° (c = 0,4); RMN : ($CDCl_3$) : 58,5 (Me 18) et 71 (Me 19); (pyridine) : 47 (Me 18) et 60 (Me 19).

Oxime : F 125-127°; $[\alpha]_D$ — 84° (c — 0,3); RMN : 58,5 (Me 18) et 72 (Me 19).

Par hydrogénation catalytique de cette oxime la diamine 1 *a* est obtenue avec un rendement de 40 %.

Dichlorhydrate : F 280° (déc.).

Diacétamide 1 *c* : F 146-148°; $[\alpha]_D$ — 58° (c = 0,9); RMN : 43,5 (Me 18) et 60 (Me 19).

En effectuant la même suite de réactions la diamine 7 *a* a pu être préparée à partir de la cétone 6 *a*.

Cétone 6 *c* : F 203-205°; $[\alpha]_D$ — 150° (c = 0,4); RMN : 40,5 (Me 18), 56 (doublet, J = 7, Me 17 *a*) et 68 (Me 19).

Oxime 6*d* : F 239-241°; $[\alpha]_D - 91°$ ($c = 0,4$); RMN : 42 (Me 18), 60 (doublet, J = 7, Me 17 *a*) et 66 (Me 19).

Diamine 7 *a* : dichlorhydrate : F 305° (déc.).

Diacétamide 7 *b* : F 175-177°; $[\alpha]_D - 28°$ ($c = 0,4$); RMN : 50 (Me 18), 54 (Me 17 *a*, doublet, J = 7) et 60 (Me 19) (7).

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) G. Defaye et M. Fetizon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1632; G. Defaye, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. Chim. (sous presse).

(2) G. R. Pettit, R. L. Smith, A. K. Das Gupta et J. L. Occolowitz, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 502.

(3) M. L. Wolfrom, M. W. Winkley et S. Inouye, *Carbohyd. Res.*, 10, 1969, p. 97.

(4) R. A. Ducas et D. F. Dickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5688.

(5) H. Heusser, P. Th. Herzig, A. Furst et Pl. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1093.

(6) A. Ercoli et P. de Ruggieri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 653.

(7) Les microanalyses donnent des résultats satisfaisants et conformes aux formules proposées.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme.

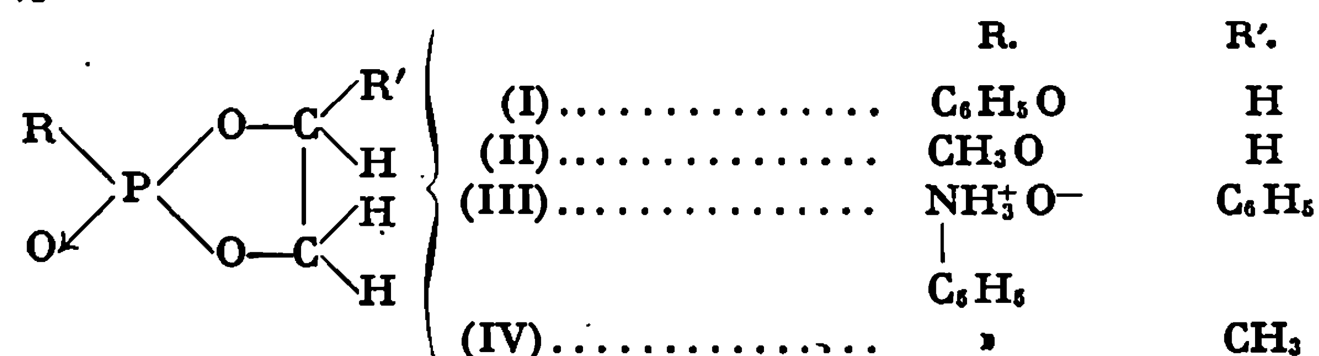
Les spectres de RMN ont été enregistrés dans le deutériochloroforme à 60 MHz; les déplacements chimiques sont exprimés en hertz.

(*Laboratoire de Biochimie,*
Centre d'Études nucléaires,
Cedex 85,
38-*Grenoble-Gare,*
Isère
et *Laboratoire de Stéréochimie,*
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholanes*-1.3.2. Note (*) de Mme **Monique Revel** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique protonique de trois dioxaphospholanes-1.3.2 possédant un atome de phosphore tétracoordiné sont entièrement analysés.

Dans le cadre de notre étude des dioxaphospholanes-1.3.2 possédant un atome de phosphore tétracoordiné ([1]), nous avons analysé le spectre de résonance magnétique protonique de trois autres hétérocycles de ce type [(I) à (III)].



Dans les dioxaphospholanes-1.3.2 [(I) et (II)], comme dans les analogues du phosphore tricoordiné ([2]), les protons fixés sur un même carbone endocyclique ne sont pas équivalents en raison de leur disposition différente par rapport aux substituants portés par le phosphore. Par suite, compte tenu du spin du phosphore, la partie du spectre de résonance magnétique protonique correspondant aux protons méthyléniques de ces deux hétérocycles est constituée par la superposition de deux sous-spectres AA′ BB′.

Les sous-spectres ayant été décelés, il devient possible de déterminer l'ensemble des paramètres selon les méthodes habituelles [([3]), ([4])].

Tableau.

	$\delta\,^1H$(*).		J (Hz).					
	H_A.	H_B.	P—H_A.	P—H_B.	H_A—H_B.	H_A—$H_{A'}$.	H_A—$H_{B'}$.	$\delta\,^{31}P$(**).
I....	3,82	4,00	12,36	9,05	—9,02	6,98	6,32	—11,6 (C_6H_6)
II....	3,64	3,74	11,35	9,25	—8,72	6,52	6,19	—18,8 ($CHCl_3$)

(*) 10^{-6}; comptés positivement vers les champs faibles; référence : T. M. S.; solvant : I, benzène; II, toluène.

(**) 10^{-6}; comptés positivement vers les champs forts; référence : PO_4H_3 85 %; solvant : I, benzène; II, chloroforme.

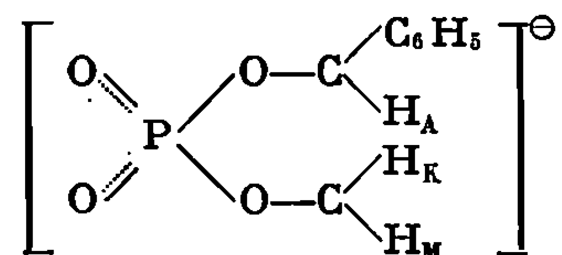
Les valeurs ainsi obtenues, affinées par un calcul itératif au moyen du programme *Laocoon III*, sont consignées dans le tableau. La valeur absolue des paramètres K, L, M, N, et le signe relatif de K et de N montrent que les constantes de couplage $J_{AA'}$, $J_{BB'}$, $J_{AB'}$ et $J_{A'B}$ ont même signe et ont le

signe opposé à celui des constantes J_{AB} et $J_{A'B'}$. Comme ces dernières constantes qui correspondent à des protons géminés sont vraisemblablement négatives, il en résulte que le signe absolu des autres constantes de couplage entre protons peut être trouvé.

Par ailleurs, nous avons vérifié par comparaison des spectres de résonance magnétique protonique obtenus dans deux solvants différents que les deux constantes de couplage $J_{P-O-C-H}$ avaient le même signe.

On peut remarquer que les deux constantes $^3J_{P-H}$ ne présentent pas une différence aussi marquée que celle qu'ont observée Gagnaire et coll. dans les analogues du phosphore III ([2]). Ce résultat rappelle celui que nous avons obtenu dans le cas de certains diazaphospholanes-1.3.2 ou oxazaphospholanes-1.3.2 possédant un atome de phosphore tétracoordiné [([5]), ([6])]. On pourrait imaginer aussi un équilibre entre deux formes demi-chaise présentant un léger relèvement de la pointe phosphorée du cycle pour rendre compte des faibles différences entre les deux constantes $^3J_{P-H}$. Par ailleurs, autre sujet de ressemblance avec les diazaphospholanes-1.3.2 déjà cités et de dissemblance avec les hétérocycles contenant un atome de phosphore tricoordiné [([2]), ([7])], c'est le proton situé vers les champs les plus faibles qui est le plus fortement couplé avec le phosphore.

Nous avions déjà étudié l'anion IV ([1]) : le système formé par les trois protons fixés sur les carbones en 4 et 5 et par le phosphore était alors du type ABKX. L'étude par résonance magnétique protonique et de ^{31}P ($\delta\,^{31}P = -14{,}6$) de l'hétérocycle III préparé par action de l'aniline sur l'oxo-2 méthoxy-2 phényl-4 dioxaphospholane-1.3.2 ($R = CH_3O$; $R' = C_6H_5$) ([8]) montre qu'il s'agit d'un composé unique qui présenterait donc, comme le précédent, la structure symétrique de l'anion mésomère :



La présence du groupement phényle sur le carbone en 4 provoque un déblindage assez intense du proton fixé sur le même carbone : par suite, nous avons maintenant affaire à un système du type AKMX qui peut être analysé pratiquement dans le premier ordre, A étant le proton voisin du groupement phényle et X le phosphore. Après itération au moyen du programme *Laocoon III* nous avons obtenu l'ensemble des paramètres :

$$\delta H_A = 5{,}4, \quad \delta H_K = 4{,}46, \quad \gamma H_M = 3{,}89,$$
$$J_{P-H_A} = 3{,}20, \quad J_{P-H_K} = 16{,}65, \quad J_{P-H_M} = 5{,}35,$$
$$J_{H_A-H_K} = 6{,}0, \quad J_{H_A-H_M} = 8{,}68, \quad J_{H_K-H_M} = 8{,}74.$$

Le fait que le spectre de résonance magnétique protonique puisse être analysé dans le premier ordre ne permet pas de se faire une idée du signe relatif des constantes de couplage mais on peut penser que, de la manière

habituelle, les constantes $J_{H_A-H_K}$ et $J_{H_A-H_M}$ sont positives, que la constante $J_{H_K-H_M}$ est négative et que les constantes de couplage de ces protons avec le phosphore ont le même signe.

Il est à noter que, si la valeur de la constante $J_{H_A-H_K}$ ne s'écarte pas tellement de la valeur que nous avions trouvée dans le cas de l'anion IV, la constante $J_{H_A-H_M}$ présente une différence assez importante et que la constante de couplage entre les deux protons géminés est sensiblement plus faible. Certaines constantes $^3J_{P-H}$ présentent également des variations assez grandes mais on obtient toujours la même importante différence entre certaines constantes de couplage des protons et du phosphore, ce qui semble mettre en évidence un facteur conformationnel qui n'existe pas dans des anions analogues ne possédant aucun substituant sur le cycle [9] et ce qui donne à penser que les protons A et M sont du même côté du plan moyen du cycle.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 650.
(2) D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3719.
(3) E. W. Garbisch Jr, *J. Chem. Educ.*, 45, 1968, p. 480.
(4) J. B. Robert, *Thèse*, Grenoble, 1968.
(5) A. Bousquet et J. Navech, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 246.
(6) J. Devillers, J. Navech et J. P. Albrand, *Org. Magnet. Réson.* (sous presse).
(7) J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire, J. Martin et J. B. Robert, Communication aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, 1970.
(8) M. Revel, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(9) P. C. Haake et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4143.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*, 04,
Haute-Garonne.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fractionnement de l'ω-gliadine sur sulfoéthylcellulose* [1]. Note [*] de M. Louis Charbonnier, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie d'ω-gliadine sur SE-cellulose donne huit fractions qu'on a soumises à l'électrophorèse sur gel d'amidon. Ces fractions peuvent être réparties en deux groupes en fonction de leurs compositions en acides aminés, caractérisées par des teneurs très élevées en Glx, Pro et Phe, et par l'absence de Cys et Met.

Dans une Note précédente [3], en accord avec la terminologie de Woychik [7], nous avons proposé le nom d'ω-gliadines pour l'ensemble des protéines donnant des bandes situées entre l'origine et la bande des γ-gliadines en électrophorèse sur gel d'amidon à pH acide.

Nous avons montré que ces protéines sont toutes contenues au sein d'une même fraction de gliadine, appelée ω-gliadine totale, qu'il est possible d'isoler, soit par chromatographie sur gel de « Séphadex » G 100 [3], soit par chromatographie d'échange d'ions sur « Sulfoéthyl Séphadex » C 50 [4].

La présente Note décrit les résultats du fractionnement de l'ω-gliadine totale provenant d'un Blé Cappelle, la caractérisation par électrophorèse sur gel d'amidon des fractions obtenues et l'analyse de leur composition en acides aminés.

Conditions expérimentales. — *Chromatographie sur SE-cellulose.* — La colonne (2×30 cm) est équilibrée avec un tampon analogue à celui utilisé par Huebner [5] : DMF 2M, CH_3COOH 0,05 M, HCl 0,015 M, NH_4Cl 0,005 M pH 2,1. La présence du NH_4Cl permet d'augmenter le rendement sans nuire à la qualité de la résolution.

Échantillon : 250 mg d'ω-gliadine totale dissous dans 10 ml de tampon.

Élution : 1° 250 ml de tampon; 2° Gradient NaCl 0-0,12 M en 1000 ml.

Débit d'élution : 3,2 ml/cm²/h. Fractions collectées : 5 ml.

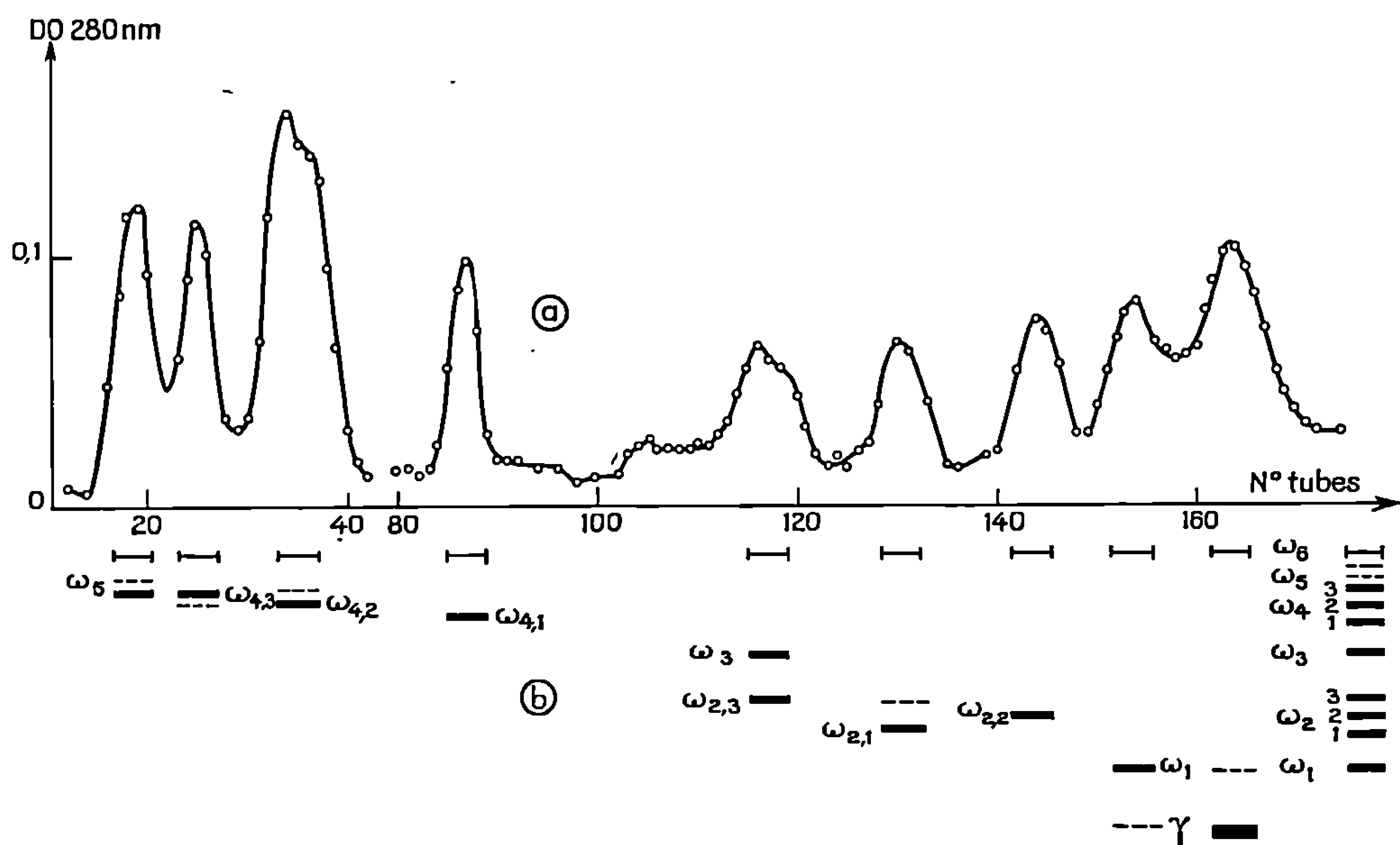
Électrophorèse sur gel d'amidon. — La technique utilisée est celle décrite par Landry et coll. [6].

Analyse des acides aminés. — Les déterminations ont été faites avec un analyseur « *Phœnix* » par la méthode de Moore et Stein. Les valeurs figurant dans le tableau I correspondent toutes à des temps d'hydrolyse de 24 h à l'exception de celles figurant dans la colonne 3* qui correspondent à un temps d'hydrolyse de 72 h. Les acides aminés soufrés ont été dosés après oxydation performique.

Résultats. — Le fractionnement de l'ω-gliadine par chromatographie sur SE-cellulose est représenté sur la figure 1 *a*. L'élution de la colonne par le tampon donne trois fractions et l'élution par le gradient en donne six.

Nous désignerons chaque fraction par un numéro correspondant à l'ordre d'élution (*cf.* tableau I).

Le diagramme d'électrophorèse (*fig.* 1 *b*) montre que toutes les fractions ne sont pas isomoléculaires mais que la plupart ne contiennent qu'un constituant dominant. On voit, en outre, que le constituant dominant (ω_{43}) des fractions 1 et 2 est identique. La différence de volume d'élution s'explique probablement par le fait que dans la fraction 1, il est associé



(*a*) Fractionnement de l'ω-gliadine sur SE-cellulose.
(*b*) Spectres électrophorétiques des fractions.

à une fraction de plus faible mobilité électrophorétique (ω_5) que celle de la fraction (ω_{42}) à laquelle il se trouve associé dans la fraction 2.

Les mobilités électrophorétiques coïncident bien avec l'ordre d'élution, mais on constate une inversion des mobilités des fractions 6 et 7 par rapport à l'ordre d'élution des pics correspondants.

Le tableau I donne les compositions en acides aminés des huit fractions. Les diagrammes d'élution des acides aminés sont caractérisés par la présence de pics inhabituels désignés par X, dont les positions sont celles représentées dans le tableau I. Une hydrolyse de 72 h effectuée sur la fraction 3 provoque leur disparition. Il semble que l'hydrolyse des liaisons responsables de l'existence de ces deux pics se traduise par une augmentation de la valeur correspondant à la teneur en Glx.

La comparaison des compositions en acides aminés des huit fractions conduit à les répartir en deux groupes (*cf.* tableau II).

Les deux groupes de fractions présentent certains caractères communs : teneurs en Glu, Pro et Phe très élevées par rapport à celles trouvées pour

TABLEAU I.

Compositions en acides aminés des ω-gliadines.
(En nombre de résidus pour 1 000.)

Nº fractions...	1.	2.	3.	3*.	4.	5.	6.	7.	8.
Noms...........	(ω_5) ω_{43}	ω_{43} (ω_{42})	(ω_{43}) ω_{42}	(ω_{43}) ω_{42}	ω_{41}	ω_3 ω_{23}	(ω_{23}) ω_{21}	ω_{22}	ω_1 (γ)
X_1	0	0,4	2	0	0,6	1,7	0	2,1	0
Asp	4,3	2,4	2	0,9	6,2	5,4	6,1	2,5	5,9
X_2	4	4	10,3	0	7	9,3	0,6	13,2	0
Thr	16	26,5	15,3	13,2	13,4	4,3	5,4	3,1	9,8
Ser	37	39	42	34	43	14	17	25	25
Glu	457	428	427	453	436	550	570	532	524
Pro	282	325	334	328	313	217	199	210	212
Gly	41	8	9	9	11	8	5,9	8,6	12,6
Ala	7	7	3,8	3,1	6	3,5	2,8	9,2	6,8
X_3	0	0	0	0	0	0,6	0	1,5	0
1/2 Cys	1,2	2,2	0,6	0,4	0,4	1,4	1	1	3,2
Val	6,3	6,2	2,8	3,1	4,3	0	0	2,1	5,5
Met	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Ile	20	20	17	17	17	36	36	38	36
Leu	28	29	34	32	35	21	19	26	31
Tyr	14	8,2	12,3	13,2	11,4	9	11	9	5
Phe	71	83	79	83	82	97	102	93	89
Lys	2,3	3,3	2,4	2,6	3,2	3,6	5	4,6	8,2
His	6	3,8	4,7	4,5	5,8	9,2	11,3	12,8	16,2
Arg	3,5	3,8	2,6	3,1	4,9	7	7,4	6,5	8,2
Σ basiques	11,8	10,9	9,7	10,3	14	19,8	23,8	24	32,7

3* : temps d'hydrolyse : 72 h.
(ω_5) : composant mineur;
ω_{43} : composant dominant.

TABLEAU II.

Comparaison des compositions en acides aminés des deux groupes de fractions.

Acides aminés.	ω_4.	ω_3, ω_2, ω_1.
Glu	425 à 460	525 à 570
Pro	280 à 335	200 à 220
Ile	17 à 20	36 à 38
Leu	28 à 35	20 à 30
Phe	71 à 83	89 à 102
Σ basiques	10 à 14	20 à 33

les γ-gliadines [5], et surtout absence d'acides aminés soufrés. Les valeurs trouvées pour l'acide cystéique ne sont probablement pas significatives : les pics correspondant des diagrammes d'analyse ne varient pas en effet, suivant qu'il s'agit d'une oxydation performique ou d'une hydrolyse de 24 h par HCl 6 N. Les quelques résidus d'acides aminés soufrés trouvés dans la fraction 8 proviennent certainement d'une contamination par la γ-gliadine. Trois protéines ne contenant pas d'acides aminés soufrés ont déjà été décrites par Booth [2]. Elles correspondent certainement aux trois fractions ω_4.

Conclusion. — La chromatographie d'ω-gliadine sur SE-cellulose nous a donc permis d'isoler pour la première fois quatre fractions (5, 6, 7 et 8) appartenant également au groupe des « athines » défini par Booth ([2]).

Si les ω_3, ω_2 et ω_1 ont en commun avec les « athines » isolées par Booth, des teneurs en acides aminés soufrés nulles, leurs compositions en Pro sont plus faibles et leurs teneurs en Phe et surtout en Glx sont plus élevées, à tel point que Phe et Glx représentent à eux seuls près de 80 % des acides aminés de ces protéines.

A ces compositions en acides aminés extraordinaires, ne peuvent correspondre que des structures primaires tout à fait particulières, expliquant probablement la résistance de ces protéines à l'hydrolyse.

D'autre part, il est fort probable qu'au sein des deux groupes mis en évidence, les protéines dérivent toutes d'une même protéine initiale, étant donné les fortes similitudes entre leurs compositions en acides aminés.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Demarteau et de MM. J. C. Huet et M. Sallantin.

(2) M. R. Booth et J. A. D. Ewart, *Biochim. Biophys. Acta*, 181, 1969, p. 226.
(3) L. Charbonnier, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 2042.
(4) L. Charbonnier, D. Ninot et J. Baudet, *Ann. Techn. Agric.* (sous presse).
(5) F. R. Huebner, J. A. Rotheus et J. S. Wall, *Cereal Chem.*, 44, 1967, p. 221.
(6) J. Landry, J. Baudet, et J. Mossé, *Ann. Phys. Vég.*, 7, 1965, p. 283.
(7) J. H. Woychik, J. A. Boundy et R. J. Dimler, *Arch. Biochem. Biophys.*, 94, 1961, p. 477.

(I. N. R. A.,
Laboratoire des Protéines et acides aminés,
Physiologie végétale,
C. N. R. A.,
78-Versailles, Yvelines.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-dioxanne 1-3*. Note (*) de
M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système eau-dioxanne 1-3 étudié pour la première fois, met en évidence une phase clathrate comportant 34 molécules d'eau par molécule d'éther. Cette phase fait apparaître à — 3,5°C une péritexie sur la branche de glace et donne avec le dioxanne 1-3 une eutexie à — 45,2°C.

Une étude du système eau-dioxanne 1-4 [1] nous avait permis de circonscrire le domaine de la phase clathrate et de préciser la composition de cet édifice qui implique 34 molécules d'eau par molécule d'éther et non 17 comme on pouvait le lire dans une monographie récente [2] consacrée aux clathrates. Il nous a paru intéressant de vérifier si les molécules de dioxanne 1-3 présentaient comme celles de l'isomère symétrique, la tendance à s'intégrer à une maille cubique de 136 molécules d'eau.

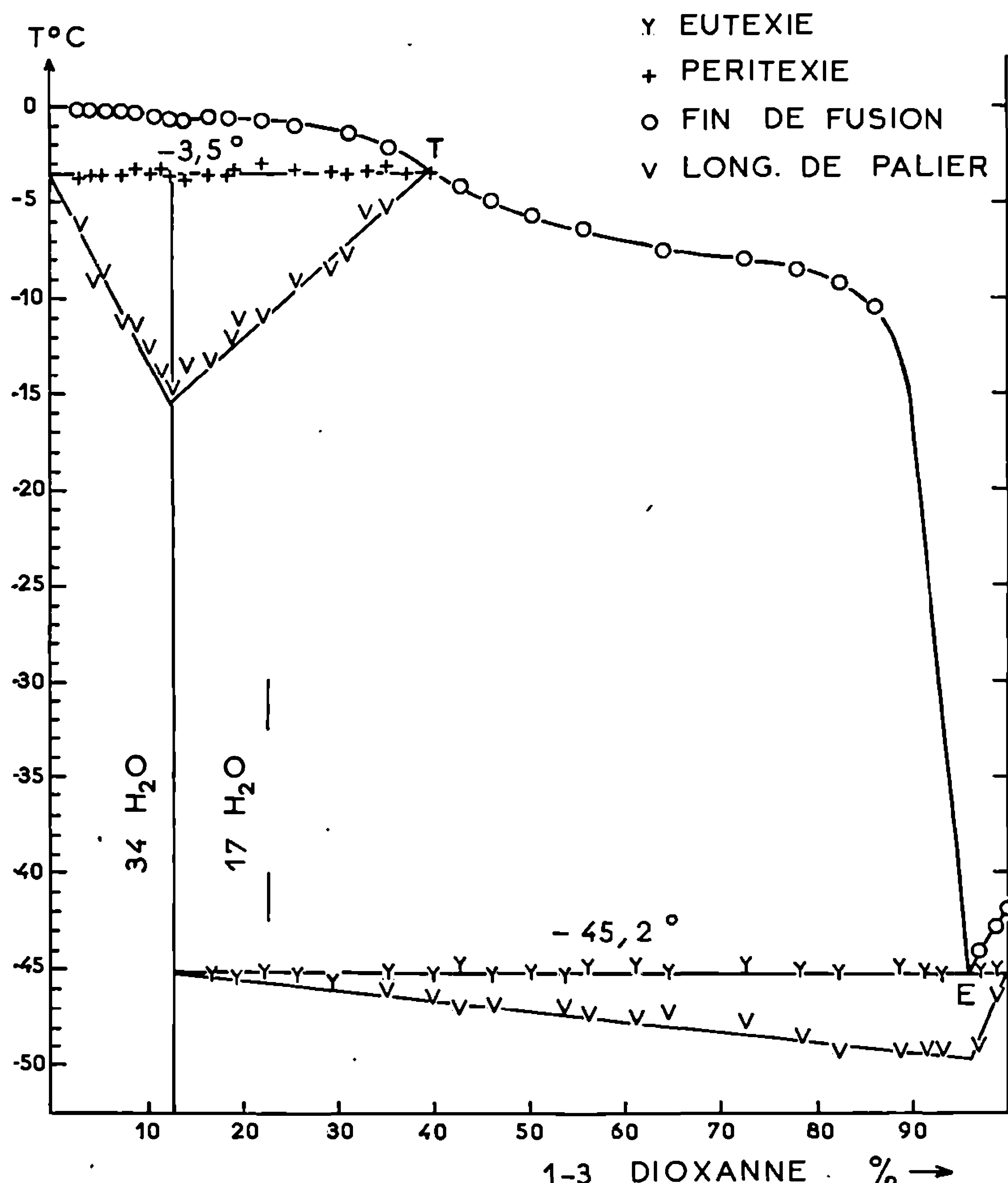
Alors que le dioxanne 1-4 est un produit d'usage courant principalement utilisé comme solvant, le dioxanne 1-3 est un composé beaucoup moins connu. Les points d'ébullition sont voisins avec les valeurs respectives de 101 et 105°C [3] mais les points de fusion diffèrent notablement : l'isomère symétrique fond à + 11°,8 et le dissymétrique à — 42°C. Les équilibres liquide ⇌ solide du système binaire eau-dioxanne 1-3 n'ont jamais été examinés. Nous avons entrepris leur étude en remarquant que la valeur très basse du point de congélation du dioxanne 1-3 laissait espérer, pour un éventuel clathrate, un domaine plus étendu en température. Le produit utilisé (pureté 99 %) fourni par la maison « *k* and *k* » fond à — 42°C en accord avec la valeur portée dans les tables de constante [3]. Il est conservé à l'abri de la lumière et de l'air humide.

La méthode d'investigation mise en œuvre est l'analyse thermique directe couplée avec l'analyse thermique différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges refroidis par trempe puis soumis au recuit [[4], [5]]. Le dioxanne 1-3 pur ainsi que ses solutions aqueuses cristallisent aisément par trempe dans l'azote liquide. Un recuit d'une demi-heure à — 55°C permet d'obtenir la cristallisation complète des différentes phases présentes.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide est reproduit sur la figure, les compositions pondérales sont portées en abscisses, les températures centésimales en ordonnées. Il diffère de celui que nous a donné le

dioxanne 1-4 ([1]) bien que la phase intermédiaire qu'il révèle soit de composition analogue.

La branche de glace s'abaisse lentement de 0 à — 3,5°C. Elle se termine par une péritexie au cours de laquelle la décomposition du clathrate libère de la glace et un liquide de transition T comportant 40 % de dioxanne.



Au-dessous de — 3,5°C la phase stable en équilibre avec les solutions saturées est le clathrate. Entre 40 et 85 % d'éther la branche du liquidus descend lentement jusqu'à — 8°C. Les fins de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique sont alors nettement marquées. Au-delà de 85 % la solubilité varie très peu en fonction de la température et le liquidus se présente avec une pente très accentuée. Il s'ensuit que les fins de fusion sont pratiquement indécelables. La branche du clathrate se termine à l'eutexie (— 45,2°C). Le liquide eutectique E titrant 96 % est en équilibre avec le dioxanne 1-3 anhydre et son hydrate à 34 H_2O.

Au-delà de cette composition on remarque sur le diagramme une branche de liquidus très courte qui correspond au dépôt du dioxanne 1-3 anhydre.

Le corps pur solide chauffé à partir de — 196°C n'accuse aucun accident thermique avant la fusion. Il ne semble donc pas être le siège d'une transformation allotropique et diffère en cela de l'isomère symétrique ([1]). La composition du clathrate est établie par l'étude calorimétrique des deux invariants. Les graphiques construits à l'aide des paliers d'invariance de la péritexie, d'une part et de l'eutexie, d'autre part sont représentés sur la figure au-dessous des invariants concernés. La décomposition de la phase clathrate est un phénomène endothermique important. Il en résulte un graphique donnant sans ambiguïté une composition très voisine de 12,6 % qui correspond à la formule $C_4H_8O_2.34\ H_2O$. Nous avons indiqué à 22,34 % la position qu'aurait ce maximum si le clathrate comportait 17 molécules d'eau, afin de souligner que ce degré d'hydratation est exclu. La construction calorimétrique relative à l'eutexie confirme ce résultat. L'arrêt eutectique se signale sur les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges dont la composition s'échelonne entre 13 et 99 %. L'effet thermique est maximal à 96,0 % et s'annule à 12,6 et 100 %.

Le tableau suivant groupe les points remarquables du diagramme et leurs coordonnées.

Nature de l'invariant.	T (°C).	Composition $C_4H_8O_2$ % = D %.	Réaction au refroidissement.
Péritexie T.........	— 3,5	40,0	Liq T + glace $\rightleftharpoons$ D.34 H_2O
Eutexie E.........	—45,2	96,0	Liq E $\rightleftharpoons$ D.34 H_2O + D

L'intérêt que présente le diagramme de phases du système eau-dioxanne 1-3 réside principalement dans le fait qu'un clathrate s'y manifeste avec un degré d'hydratation identique à celui que nous avons récemment révélé pour le dioxanne 1-4. Mais tandis que dans le cas de l'isomère symétrique la branche de liquidus relative au clathrate prend place dans un intervalle de température très réduit (de — 12,5 à — 14,2°C), elle s'étend au contraire sur plus de 40° (entre — 3,5 et — 45,2) en ce qui concerne le dioxanne 1-3. Cette circonstance permet d'isoler sans difficulté des cristaux de cette phase pour en vérifier les caractéristiques cristallographiques.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
([2]) Jeffrey et Mc Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.
([3]) *Handbook of chemistry and physics*, 50th edition, 1969-1970, p. C 271.
([4]) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
([5]) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

(*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,*
Centre Universitaire de Marseille-Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la corrélation entre les moments dipolaires de liaison et les fréquences infrarouges.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Fayet**, Mme **Danielle Mermillod-Blardet** et M. **Pierre Mauret**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de plusieurs séries de molécules de type OP(XYZ), SP(XYZ) et (XY)CO a permis de mettre en évidence une corrélation entre le moment électrique des liaisons PO, PS, CO et la fréquence de la vibration de valence correspondant à chacune de ces liaisons. L'interprétation proposée paraît s'appliquer à l'ensemble des liaisons covalentes à caractère polaire. On note l'utilité de cette corrélation pour évaluer de manière plus précise les moments dipolaires de liaison.

Le calcul *a priori* des moments dipolaires moléculaires par additivité des moments de liaison ou des moments de groupes, suppose la connaissance la plus exacte possible de ces moments partiels. Mais la répartition des

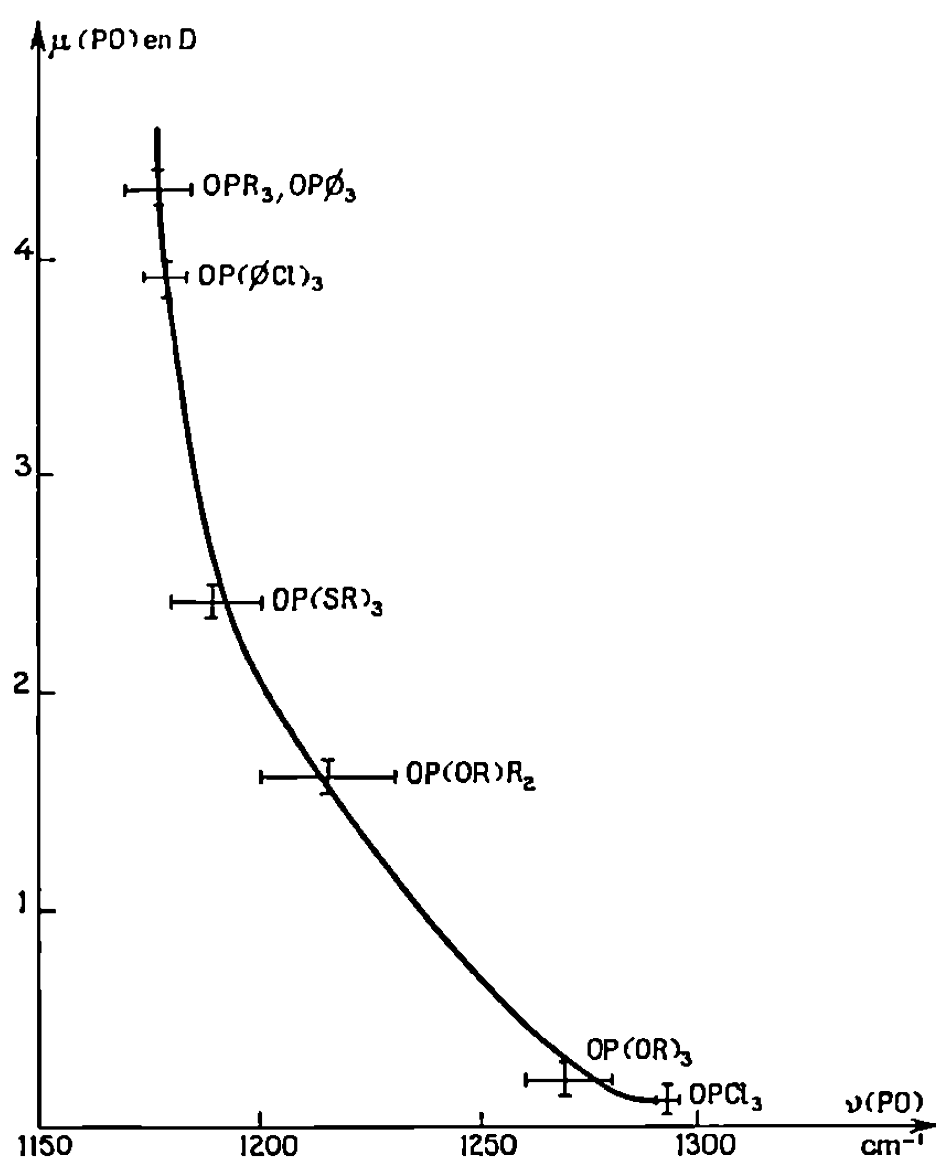


Fig. 1.

charges entre deux atomes liés varie avec l'environnement de ces deux atomes; le moment dipolaire d'une liaison AB dépend non seulement de la nature des atomes A et B et de leur mode de liaison, mais encore de la nature des atomes ou des groupes d'atomes liés, par ailleurs, à A et à B. En général, il paraît très difficile de connaître la valeur précise de chaque moment de liaison d'une molécule dont on a mesuré expérimentalement la polarité globale.

Cependant, lors de l'étude des moments dipolaires des molécules de type OP(XYZ) et P(XYZ) nous avons montré [1] qu'il était possible d'atteindre la valeur du moment dipolaire de la liaison donneur-accepteur PO, et nous avons constaté que cette valeur variait considérablement, passant de 4,3 D pour R_3PO à une valeur quasi nulle pour Cl_3PO. Nous avons noté que cette variation ne se faisait pas au hasard mais qu'il y avait une évolution progressive, le moment dipo-

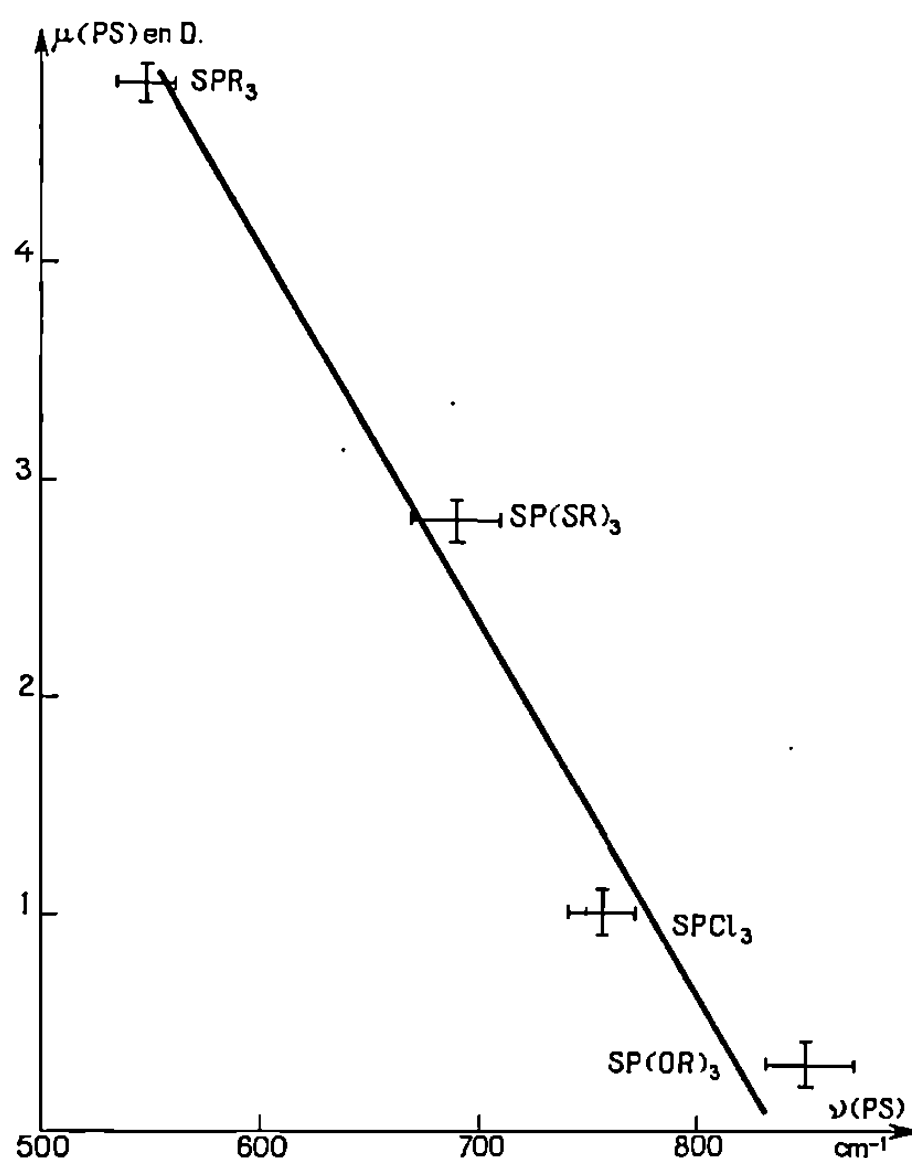


Fig. 2.

laire (PO) allant en décroissant alors qu'augmentait l'électronégativité des groupes XYZ liés au phosphore. Une étude des fréquences infrarouges effectuée par C. Laffite [2] sur une série de molécules du même type avait également permis de noter une évolution de la fréquence du vibrateur PO en fonction de l'électronégativité des groupements environnants. Nous avons alors pensé qu'une corrélation pouvait être envisagée entre la fréquence infrarouge et le moment dipolaire de cette liaison et nous avons effectivement constaté [3] que ν(PO) diminue lorsque μ(PO) augmente : nous avons pu tracer une courbe monotone (*fig.* 1) liant la variation de fréquence à la variation de polarité de PO.

Plus récemment, après avoir étudié les moments dipolaires des molécules de type SP(XYZ) [4] nous avons remarqué [5] qu'il était possible de tracer une courbe représentant la variation du moment dipolaire μ(PS) en fonction de la fréquence infrarouge ν(PS) mesurée par le même auteur [2] (*fig.* 2).

Nous avons ensuite recherché s'il existait une corrélation du même type pour d'autres liaisons polaires, par exemple la liaison carbonyle. Bellamy [6] avait déjà noté pour le méthanal et quelques dérivés halogénés, une relation tout à fait comparable à celle que nous avons mise en évidence pour les liaisons donneur-accepteur : les fréquences infrarouges du groupement carbonyle varient linéairement avec les moments dipolaires de cette liaison, calculés par la méthode de Smith et Eyring à partir des

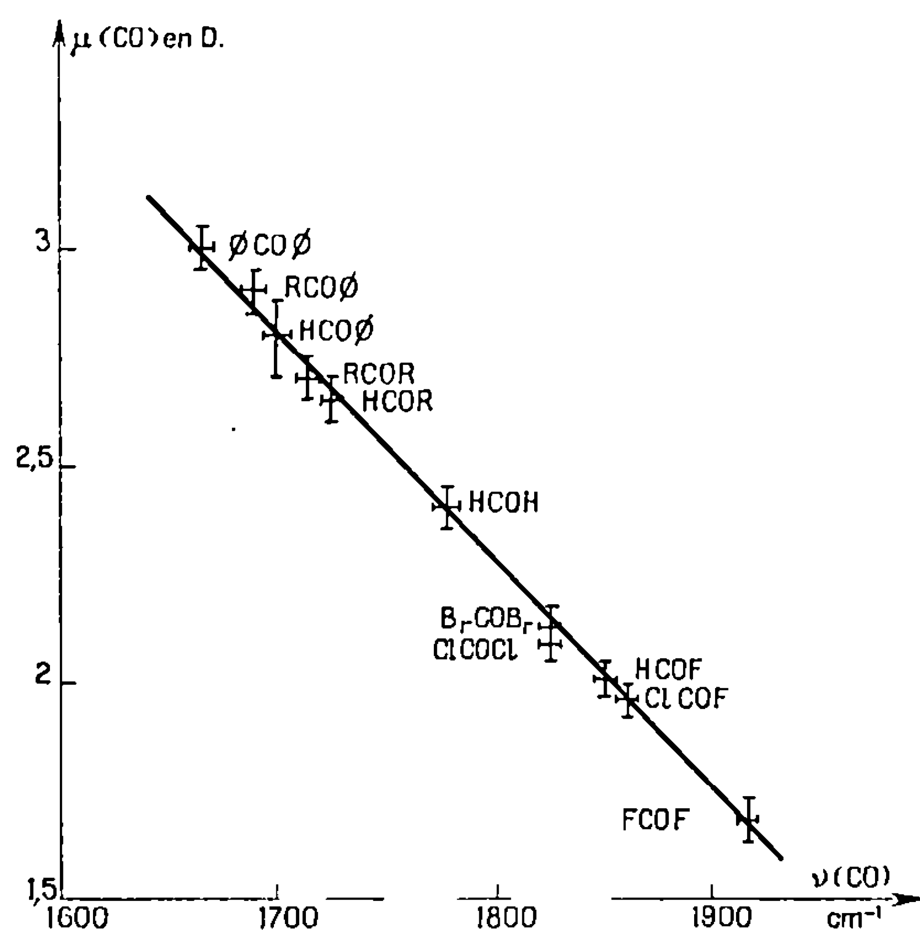


Fig. 3.

moments moléculaires [7]. En portant sur le même graphe les valeurs des moments dipolaires des molécules (XY)CO avec X, Y = Φ, R, H [8] et les fréquences infrarouges correspondantes du vibrateur CO [9], on obtient de nouveaux points représentatifs qui s'alignent entre eux et avec ceux déjà notés par Bellamy (*fig.* 3). L'étude en cours des liaisons C≡N, NO_2, NO, SO, AsO montre qu'il paraît exister une corrélation en tout point semblable.

On peut proposer une interprétation de cette corrélation en termes de variation de charges et de distances interatomiques [9].

Tout déplacement du nuage électronique d'une liaison polaire AB, dû par exemple à l'électronégativité des atomes ou groupements liés, par ailleurs, à A ou B, sera responsable de la variation du moment dipolaire de la liaison.

Ainsi, pour les molécules OP(XYZ) et SP(XYZ), lorsque l'électronégativité des groupes liés à l'atome donneur augmente, les paires libres de l'atome d'oxygène ou de l'atome de soufre sont attirées vers les orbitales vacantes de l'atome de phosphore; la coordination en retour qui en résulte entraîne une diminution du moment dipolaire et un accroissement du caractère π de la liaison donneur-accepteur.

Avec les molécules (XY)CO, quand l'électronégativité de X et Y augmente, l'effet inductif accepteur tend à diminuer la charge partielle de l'atome d'oxygène; le moment dipolaire du carbonyle s'abaisse, tandis que le déplacement électronique augmente, ici encore, le caractère π de la liaison.

Dans les deux cas, l'accroissement du caractère multiple entraîne une diminution de la longueur de la liaison et une augmentation de la fréquence de la vibration de valence.

Pour le carbonyle, l'effet inductif donneur des groupements R et l'effet de conjugaison du cycle aromatique conduisent à un accroissement de la charge négative de l'atome d'oxygène et, par conséquent, de la polarité de la liaison. Il en résulte une diminution du caractère π, un accroissement de longueur de liaison et un abaissement de la fréquence infrarouge du carbonyle.

On remarquera, enfin, que ces courbes de corrélation donnent la possibilité de déterminer une grandeur physique connaissant l'autre : à partir des mesures de fréquence infrarouge des vibrations de valence, facilement accessibles, il sera particulièrement intéressant de déduire la valeur du moment dipolaire d'une liaison dans un environnement déterminé. C'est la méthode que nous avons utilisée pour l'étude de la nature électronique des liaisons dans l'hexaméthylphosphotriamide (3) ainsi que pour l'étude structurale de la *trans*-chalcone et de quelques dérivés (10). Nous pensons qu'il est possible d'en généraliser les applications.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) P. Mauret et J. P. Fayet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2363.
(2) C. Laffite, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Montpellier, 27 novembre 1965.
(3) J. P. Fayet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 9.
(4) J. P. Fayet, P. Mauret, M. C. Labarre et J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 722.
(5) J. P. Fayet et P. Mauret, Communication orale aux *Journées de Chimie organique*, Orsay (septembre 1970).
(6) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4294.
(7) Smith, Ree, Magee et Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2263.
(8) A. L. Mc Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, W. H. Freeman and Co., London, 1963.
(9) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, London, Methuen and Co. Ltd, 1964, p. 132.
(10) P. Mauret, Mme D. Mermillod-Blardet et M. P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la théorie de l'ablation à la combustion du perchlorate d'ammonium.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard**, **Jean-Louis Gustin** et **Jean-Louis Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Deux modèles peuvent être imaginés pour rendre compte de la vitesse de combustion des propergols composites.

L'étape limitative peut se situer en phase gazeuse : théorie de la flamme granulaire diffusionnelle de Summerfield. D'autres modèles ont été envisagés [Chaiken, Anderson, Nadaud]. Wenograd et Shinnar ont critiqué les théories en phase gazeuse. D'autres auteurs ont pris en considération les réactions de surface [Anderson, Backhman, Hermance, Smith].

De plus, Powling et Smith ont montré que lors de la déflagration du perchlorate d'ammonium la température de la surface était reliée à la pression ambiante par l'équilibre monovariant :

$$NH_4ClO_{4\,sol} \rightleftharpoons NH_{3\,gaz} + HClO_{4\,gaz} \quad (\Delta H_s = +\,56\ \text{kcal/mole}) \quad (\text{INAMI}).$$

L'objet de cette Note est de proposer une application de la théorie de l'ablation — établie antérieurement par l'un de nous pour rendre compte des combustions hybrides [(1), (2), (3)] et plus généralement des cinétiques hétérogènes : solide + fluide 1 → fluide 2 (4) — à la combustion du perchlorate d'ammonium pur.

Pour ce faire, on supposera que la réaction hétérogène est cinétiquement contrôlée et de plus que :

— NH_4ClO_4 est en équilibre dans la surface avec $NH_{3\,gaz}$ et $HClO_{4\,gaz}$;

— l'étape limitative de la réaction de surface est la réaction d'oxydation de NH_3 par l'espèce oxydante A ($HClO_4$ ou l'un de ses produits de décomposition : O, OH, ClO, ...);

— cette réaction se fait en phase adsorbée à la surface des cristaux de perchlorate, possédant des sites d'adsorption de NH_3 et de $HClO_4$ distincts.

On peut schématiser le mécanisme de la décomposition du perchlorate de la façon suivante :

$$(\overset{+}{N}H_4\,Cl\overset{-}{O}_4) \rightarrow \Sigma\,\nu_i A_i + A_{ads} + NH_{3\,ads} \xrightarrow{k_s} \text{Produits d'oxydation}$$
$$k_a \downarrow\uparrow k_d$$
$$A_{gaz}$$

Écrivons que la concentration en A_{ads} est stationnaire :

$$\frac{d(A_{ads})}{dt} = k_d\theta_A - k_a(1-\theta_A)\,P_A + k_s\theta_A\theta_{NH_3} = 0,$$

P_A étant la pression partielle en espèce oxydante active, et θ_A et θ_{NH_3} étant les taux de recouvrement respectifs des sites oxydants et ammoniacaux.

Posant : $\theta_{NH_3} = 1$, il vient

$$\theta_A = \frac{k_a P_A}{k_d + k_s + k_a P_A}.$$

Or, si l'on admet que la vitesse d'oxydation est la plus lente (elle limite la réaction globale), on peut considérer que l'équilibre adsorption-désorption de l'espèce A est atteint : $k_s \ll k_d + k_a P_A$.

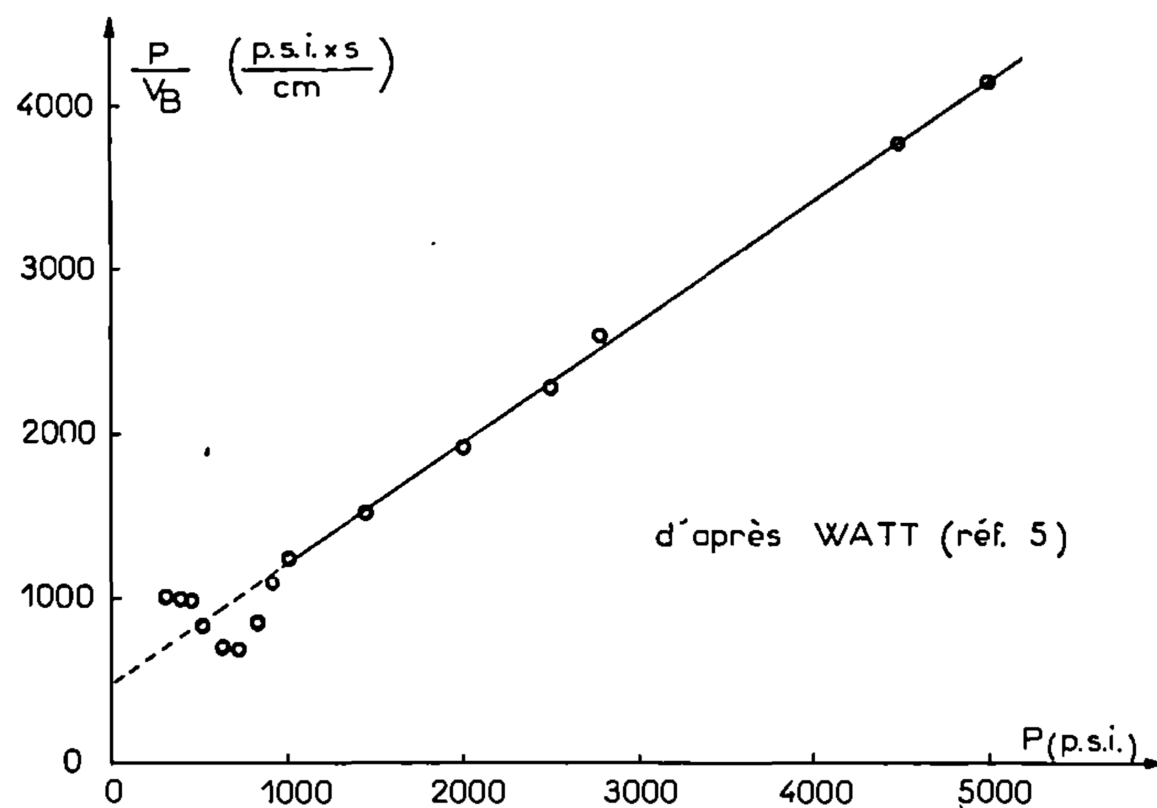


Fig. 1.

Soit, par ailleurs, $S(\Phi, \varepsilon)$ la surface de réaction, qui dépend du diamètre Φ des grains de perchlorate et de la porosité ε de la poudre et S_0, la section droite de la poudre.

Il vient, en écrivant que toute l'oxydation de l'ammoniac produit par sublimation dissociative du perchlorate se fait en phase adsorbée,

$$v_B = -\frac{1}{S_0}\frac{dv_{NH_4ClO_4}}{dt} = -\frac{1}{S_0}\frac{dv_{NH_3\,ads}}{dt} = +\frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0}\frac{M}{\rho}\frac{k_s k_a P_A}{k_d + k_a P_A},$$

avec : M, la masse molaire du perchlorate d'ammonium et ρ, sa densité.

En faisant l'hypothèse que l'espèce oxydante active représente une fraction constante du gaz à la surface, $P_A = kP$ avec $k \leq 1/2$, P étant la pression totale, il vient

$$v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0}\frac{M}{\rho}k_s\frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)kP}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)kP}.$$

Les constantes : k_a, k_d et k_s sont reliées à la température de la surface T_S par les relations :

$$\frac{k_a}{k_d} = \left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) \exp\left(\frac{E_A}{RT_S}\right) \quad \text{et} \quad k_s = k_S^0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT_S}\right),$$

avec E_A, énergie d'adsorption de l'espèce oxydante et E_S, énergie d'activation de la réaction d'oxydation de l'ammoniac. Or, la température de la surface et la pression ne sont pas des variables indépendantes du fait

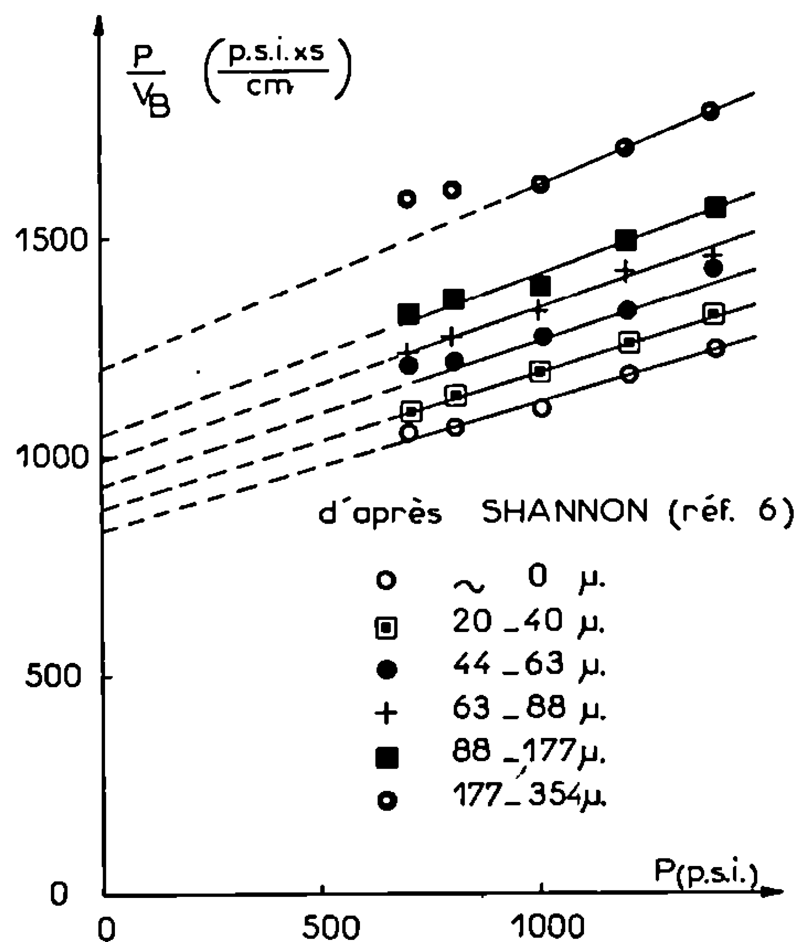


Fig. 2.

de l'équilibre de sublimation dissociative, mais sont reliées par l'expression : $\log(P/P_0) = A - B/T_S$.

La vitesse d'ablation s'écrit finalement si l'on prend pour unité de pression $P_0 = 1$ bar

$$v_B = + \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_s^0 \left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) k \frac{P^{\left(1+\frac{E_s-E_A}{RB}\right)}}{1+\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) k P^{\left(1-\frac{E_A}{RB}\right)}},$$

$$\boxed{v_B = \frac{a P^{(1+\alpha-\beta)}}{1+b P^{(1-\beta)}}},$$

avec

$$a = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_s^0 k \left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right); \quad b = k\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right); \quad \alpha = \frac{E_s}{RB} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{E_A}{RB}.$$

Les valeurs de α et β sont généralement petites devant l'unité et l'on peut poser, tout au moins dans un petit intervalle de pression : $\alpha = \beta = 0$.

L'expression précédente se simplifie alors :

$$v_B = \frac{a(\Phi)\,P}{1 + bP}.$$

On montre que les mesures de vitesses de déflagration du perchlorate d'ammonium pur vérifient sensiblement cette expression, par l'utilisation de la transformée :

$$\frac{P}{v_B} = \frac{1}{a(\Phi)} + \frac{b}{a(\Phi)}\,P.$$

C'est le cas des résultats de Watt et Petersen ([5]) (*fig.* 1) et de Shannon et Petersen ([6]) (*fig.* 2).

La généralisation de cette méthode à la combustion des poudres composites à base de perchlorate d'ammonium fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) M. L. Bernard, M. Auzanneau, F. Baronnet et P. Joulain, *A. I. A. A. Journal*, 7, n° 9, 1969, p. 1676.

(2) M. L. Bernard et P. Joulain, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 132.

(3) M. L. Bernard et P. Joulain, *Combustion Science and Technology*, 1, 1970, p. 471.

(4) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1188.

(5) D. M. Watt et E. E. Petersen, *Combustion and Flame*, 14, n° 3, 1970, p. 297.

(6) L. J. Shannon et E. E. Petersen, *A. I. A. A. Journal*, 2, n° 1, 1968, p. 169.

(Laboratoire de Chimie physique de la combustion, E. R. A. n° 160 au C. N. R. S., 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Adsorption électrochimique de l'hydrogène sur le platine.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Gilbert Peslerbe**, transmise par M. Georges Champetier.

L'oxydoréduction de l'hydrogène sur le platine constitue l'une des réactions d'électrode les plus étudiées en électrochimie. Néanmoins les informations sur la cinétique des processus élémentaires impliqués dans cette réaction demeurent rares et, en particulier, le mécanisme de l'adsorption ne peut être considéré comme entièrement élucidé. Pourtant, dans beaucoup de travaux, on suppose connu ce mécanisme et on se contente d'en adopter un schéma très simple du type



$$H_2 + 2\,Pt \rightleftharpoons 2\,(H - Pt). \tag{1}$$

C'est ainsi que le taux de rugosité des électrodes est très souvent déterminé à l'aide d'une mesure du recouvrement en hydrogène en faisant l'hypothèse qu'à chaque atome métallique superficiel est associé un atome d'hydrogène. Or, un certain nombre de faits expérimentaux indéniables ne peuvent être interprétés à l'aide du formalisme classique tel qu'il est exprimé dans l'équation (1). Ainsi, il est bien connu que.la courbe expérimentale $\Delta H = f(\theta)$, où ΔH représente la variation de la chaleur d'adsorption et θ le taux de recouvrement de la surface en hydrogène, présente une allure très différente de celle prévisible à partir des équations du type Langmuir [1] ou Temkin [2] et Frumkin [3].

Par ailleurs, ces expressions classiques appliquées à l'adsorption dissociative de l'hydrogène montrent que le taux de recouvrement θ, en hydrogène, considéré à l'état d'équilibre varie avec la pression partielle en hydrogène P_{H_2}, suivant :

— d'après une forme du type Langmuir

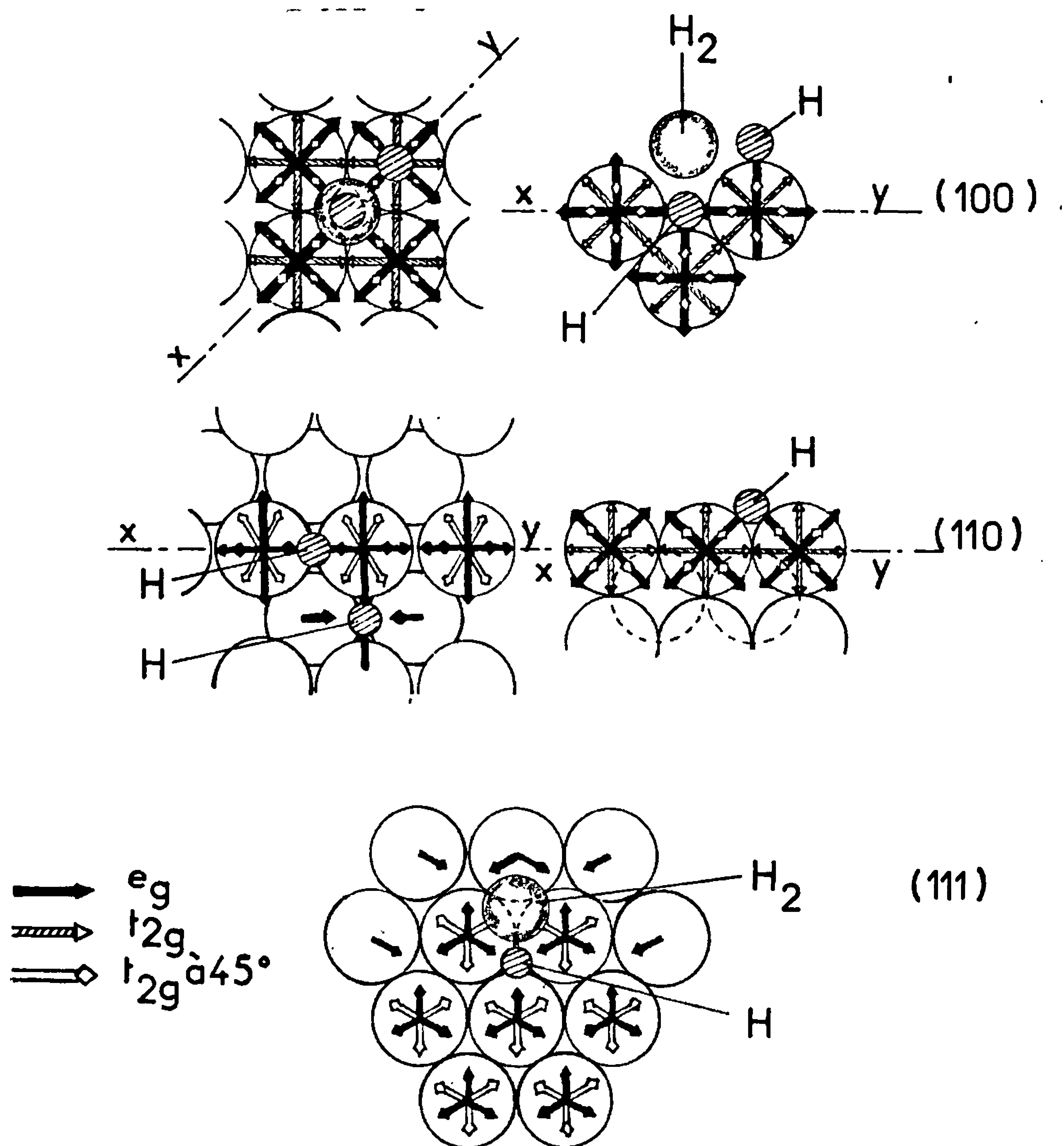
$$\theta = \frac{1}{1 + a\sqrt{\dfrac{1}{P_{H_2}}}}; \tag{2}$$

— d'après une forme d'isotherme du type Frumkin :

$$\frac{1-\theta}{\theta} \exp b\theta = a\sqrt{\frac{1}{P_{H_2}}}. \tag{3}$$

Ayant effectué des déterminations expérimentales de la quantité globale Q_H, d'hydrogène fixée à l'électrode ($Q_H = K\theta$), pour différentes pressions partielles d'hydrogène, nous avons pu constater qu'en aucune manière les résultats obtenus ne pouvaient s'identifier aux formes prévisibles à partir des équations (2) et (3).

Enfin, les courbes obtenues à l'état transitoire et à pression constante, $Q_H = f(t)$ ne peuvent s'interpréter à l'aide d'un schéma aussi simple que celui impliqué dans l'équation (1). Il s'agit donc, dans la mesure où l'on conteste la validité de ce formalisme, de prévoir à l'aide de consi-



Répartition des orbitales et sites d'adsorption
pour l'hydrogène atomique et moléculaire
sur les plans cristallins principaux d'un système c. f. c.

dérations énergétiques la nature des sites actifs pour l'adsorption de l'hydrogène. Une telle tentative n'a jamais été faite en ce qui concerne l'adsorption de l'hydrogène sur le platine mais a été menée à bien pour ce qui est des prévisions concernant l'adsorption dissociative de H^2 en phase gazeuse sur le nickel [([4]), ([5])]. Ainsi, pour les trois plans cristallins principaux (100-110-111), on a fait l'hypothèse que les sites pouvant fixer

l'hydrogène atomique sont constitués par la conjonction des orbitales *eg*. Nous admettrons d'une part, que ces critères définis pour le nickel restent qualitativement valables pour le platine et, d'autre part, que la présence de la double couche électrochimique ne modifie pas considérablement la distribution des orbitales à l'interface réactionnelle.

Dans ces conditions, on peut prévoir que 1 cm² de surface de platine d'indice 111 comporterait $1,5.10^{15}$ sites fixant H, tandis que 1 cm² de surface d'indice 110 en posséderait $1,84.10^{15}$ et 1 cm² de plan d'indice 100, $2,6.10^{15}$. On constate donc, sauf pour le plan 111 que le nombre de site se trouve être le double du nombre d'atomes métalliques existant en surface.

Cependant, dans une telle approche, on ne s'est intéressé qu'aux possibilités de fixation de H atomique. Or, Gomer [6] et Mignolet [7], dans des études expérimentales relatives à l'adsorption de l'hydrogène sur des métaux de transition, ont suggéré qu'il existait, une forme non dissociée de l'hydrogène adsorbée, particulièrement aux taux de recouvrement élevés. En considérant la répartition des principales orbitales à la surface d'un cristal cubique faces centrées, nous proposons que la fixation d'une forme moins énergétiquement liée que H atomique est possible sur des sites constitués par la conjonction des orbitales peu liantes du type t_2g. Compte tenu de cette nouvelle hypothèse, à chaque atome de platine existant en surface serait associé :

— pour une face (100) : 2 sites fixant H et 1 site fixant H_2 (voir *fig.* 1);

— pour une face (110) : 2 sites fixant H, pas de site favorable pour H_2;

— pour une face (111) : 1 site fixant H et 1 site fixant H_2.

Des expériences ont été effectuées afin de vérifier ces prévisions. Il a été déterminé par diagramme de pôle [8] la distribution des orientations cristallines superficielles. Par ailleurs, le taux de rugosité τ de la surface a été déterminé à partir de la mesure de la quantité d'électricité nécessaire à l'oxydation complète de la surface en PtO. La quantité totale d'hydrogène fixée à saturation sur la surface (pour $P_{H_2} \to \infty$ et $t \to \infty$) a été déterminée par une méthode d'étude sélective de l'adsorption [9], cette grandeur étant exprimée par la quantité d'électricité Q correspondant à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé. En tenant compte des prévisions théoriques exposées ci-dessus et connaissant la répartition des plans de la surface de l'électrode et son taux de rugosité, il est possible de déterminer la quantité Q d'électricité que l'on peut collecter par centimètre carré

$$Q = \frac{\tau F}{\mathcal{N}} [\alpha_{111} (2 n^{H_2}_{111} + n^{H}_{111}) \alpha_{100} (2 n^{H_2}_{100} + n^{H}_{100}) + \alpha_{110} (n^{H}_{110})].$$

Les coefficients α représentent les fractions de surface correspondant à chacune des principales orientations, $n_i^{H_2}$ et n_i^{H} sont respectivement le nombre de sites possibles pour H_2 et pour H sur 1 cm² de plan d'indice i.

Il a été trouvé une excellente concordance entre la quantité d'électricité ainsi calculée et la valeur donnée par l'expérience. Il s'avère donc,

malgré les hypothèses simplificatrices adoptées (emploi d'un modèle du type Goodenough pour la définition des orbitales, extension des conclusions de Bond pour le nickel au cas du platine, non intervention des effets de double couche électrochimique) qu'une telle approche permet de bien rendre compte des valeurs trouvées expérimentalement pour les recouvrements élevés. Un des points les plus importants de ce modèle est qu'il implique l'adsorption d'hydrogène sous une forme non dissociée. Un tel phénomène n'a été suggéré que récemment en électrochimie [([10]), ([11]), ([12])]. Il semble pourtant que seul un tel formalisme mettant à la fois en jeu deux types d'adsorption, dissociative et non dissociative, puisque expliquer les anomalies rappelées plus haut quant à la forme des courbes $\Delta H = f(\theta)$ et $\theta = f(P)$ et permette une interprétation complète des phénomènes d'oxydoréduction de l'hydrogène aux électrodes.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1183-1194.
([2]) M. L TEMKIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 15, 1941, p. 296.
([3]) A. N. FRUMKIN, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1926, p. 792.
([4]) G. C. BOND, *Surf. Sc.*, 18, n° 1, 1969.
([5]) D. SHOPOV, A. ANDREEV et D. PETKOV, *J. Catal.*, 13, n° 2, 1969, p. 123-127.
([6]) R. LEWIS et G. GOMER, *Surf. Se.*, 17, 1969, p. 333.
([7]) J. C. P. MIGNOLET, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 19.
([8]) A. GUINIER, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964.
([9]) E. MOMOT, M. BONNEMAY, B. BRONOËL et D. DONIAT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 196.
([10]) S. GILMAN, *Electroanal. Chem.*, New York, 2, 1967, Édit. A. J. Bard, 126.
([11]) G. PESLERBE, *Thèse*, Faculté des Sciences, Université de Paris, 1970.
([12]) C. HINNEN, *Thèse*, Faculté des Sciences, Université de Paris, 1970.

*(Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue,
Hauts-de-Seine.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Études des phénomènes électrochimiques par titration potentiométrique et électrophorèse : cas de la kaolinite.* Note (*) de

M. **Jean-Maurice Cases**, Mme **Christiane Touret-Poinsignon** et M. **Daniel Vestier**, présentée par M. Marcel Roubault.

La stabilité des suspensions de très fines particules dépend de la charge superficielle des minéraux que l'on peut mesurer, soit par électrophorèse, soit en utilisant la titration potentiométrique. Les mesures électrocinétiques ne rendent pas compte de l'évolution de la charge superficielle de la kaolinite.

L'étude des phénomènes électrochimiques à l'interface oxydes ou silicates-solutions aqueuses met en évidence l'existence d'une charge superficielle [(1), (2)]. La connaissance du signe et de la valeur de cette charge permet le choix du type de collecteurs à utiliser pour obtenir une bonne flottation [(3), (4)] et d'une manière générale, de prévoir la nature et la quantité des espèces minérales adsorbées par l'intermédiaire de forces d'origine électrostatique [(5), (6)], la stabilité [(7), (8)] et la rhéologie (9) des suspensions de très fines particules. La charge superficielle de ces minéraux résulte, dans la plupart des cas, de la dissociation amphotérique des acides ou bases faibles formés lors de l'hydratation de la surface (10). Ces solides peuvent donc être considérés comme des échangeurs d'ions dont la capacité d'échange est fonction du pH de la solution aqueuse.

Les méthodes d'investigation utilisées sont en général les suivantes :

1° Mesure, à diverses forces ioniques de la solution, du potentiel électrocinétique, soit par la méthode du potentiel d'écoulement [(11), (12)] si la tranche granulométrique est 104-208 μ ou l'électrophorèse lorsque les particules ont un diamètre inférieur à 2 μ [(13), (14), (15)].

2° Titration potentiométrique de la suspension [(16), (17)].

3° Mesure de la stabilité de la suspension [(18), (19)] qui dépend de l'interaction électrostatique entre les particules et de la probabilité qu'ont deux particules de se réunir pour former un doublet.

Les résultats obtenus par ces diverses méthodes sont généralement en bon accord et le point de charge nulle peut être ainsi déterminé à ± 0,1 unité pH [(12), (20)].

Matériaux et méthodes expérimentales. — La kaolinite provient de Macon (Géorgie). La composition de l'argile H obtenue après permutation avec une résine H du type Amberlite IR 120 durant 4 h, à pH 4,5, est la suivante : SiO_2 45,00 %; Al_2O_3 37,56 %; H_2O 14,16 %; Ti_2O 1,26 %. Seule la tranche granulométrique inférieure à 2 μ a été utilisée.

Les mesures électrophorétiques (*fig.* 1, courbes 1, 2 et 3) ont été faites à l'aide du *Zeta Meter* de T. Riddick (15) et suivant la méthode décrite par C. Touret (13). L'électrolyte indifférent utilisé pour modifier la force

ionique de la solution est KCl. L'étude de la stabilité des suspensions de kaolinite en fonction du pH (*fig.* 2) est effectuée par analyse granulométrique de suspensions à 10 g/l dans des solutions au pH désiré et après un temps de conditionnement d'au moins 24 h. Les mesures de granulométrie sont faites par la méthode des pipettes d'Andréasen. L'évolution de la charge superficielle (*fig.* 1, courbe 4) est obtenue par adjonctions

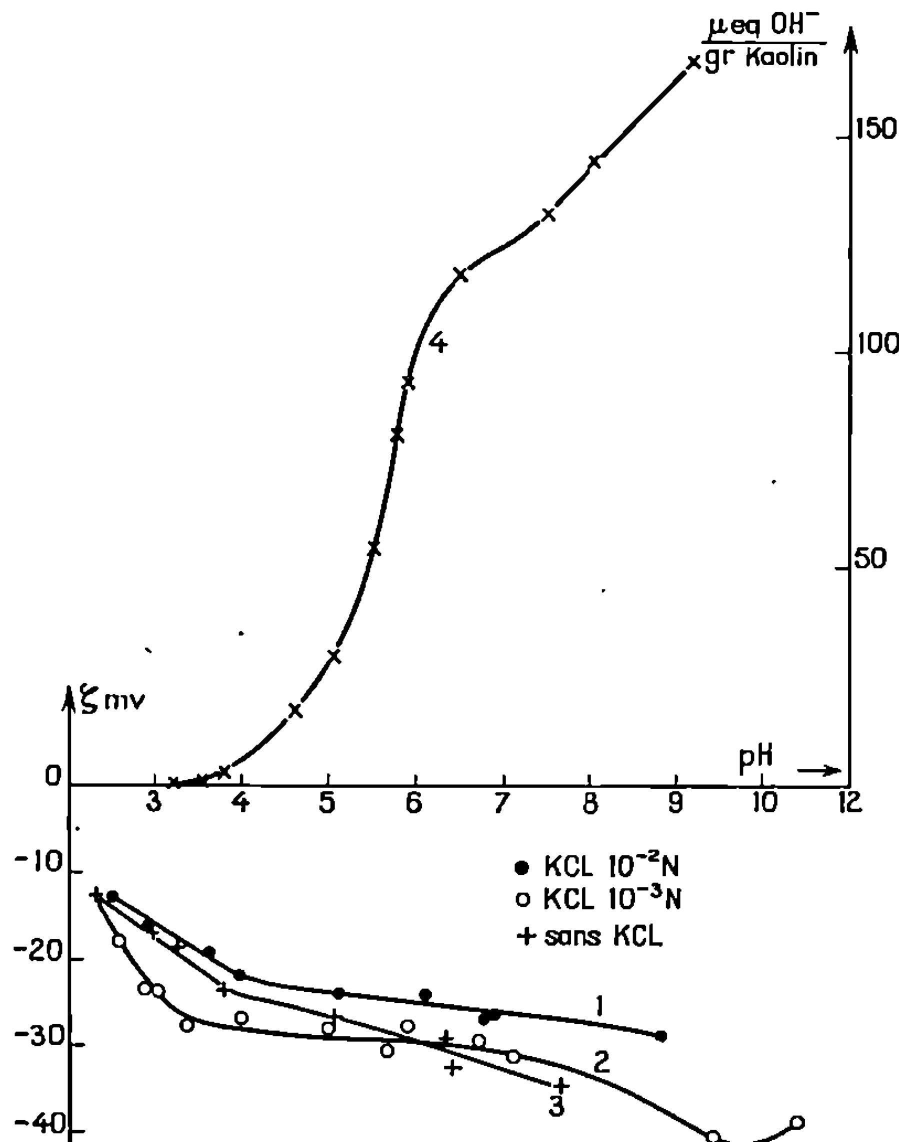


Fig. 1.

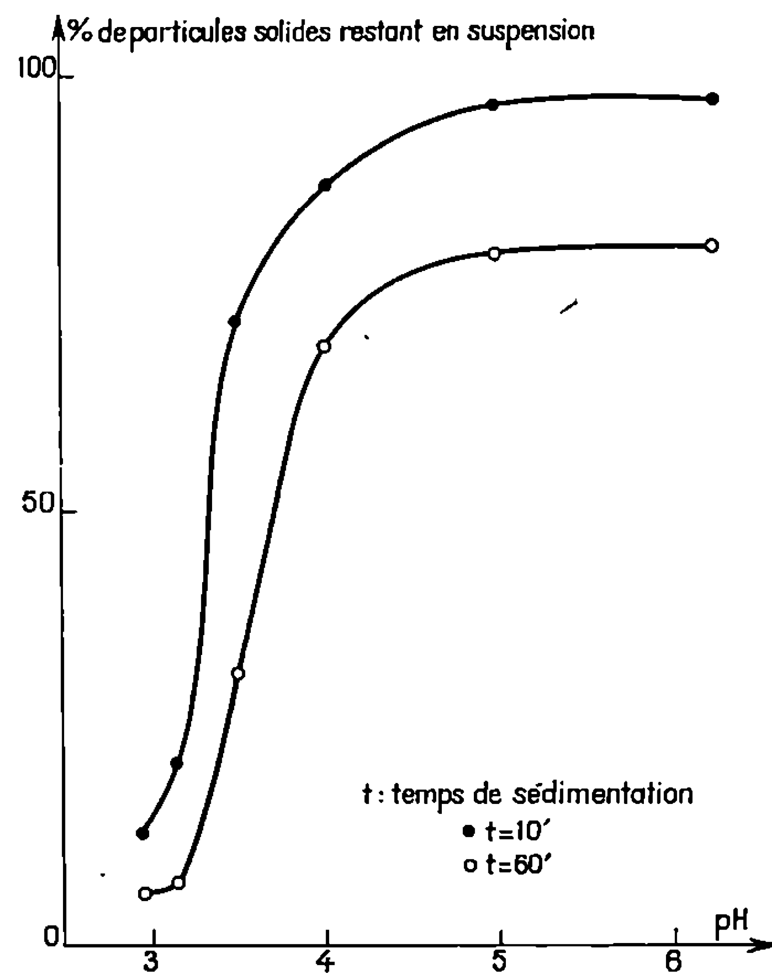


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes 1, 2 et 3 : Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH. Courbe 4 : Isotherme d'adsorption des ions OH .

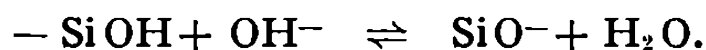
Fig. 2. — Stabilité d'une suspension de kaolinite (concentration en pulpe) en fonction du pH. Hauteur de chute des particules : 10 cm.

successives, à l'équilibre, dans une suspension à 15 g/l et à pH initial 3,00, de quantités connues d'une solution aqueuse sodique fabriquée à partir d'une solution volumétrique Merck 0,1 N. La quantité d'ions OH^- ayant réagi avec la surface par gramme de kaolinite séchée à 105°C est déterminée par la méthode des restes [17]. Le choix de la valeur du pH initial a été fait en fonction d'essais complémentaires qui ont montré que l'adsorption des ions hydroxyles était nulle en dessous de cette valeur.

Résultats expérimentaux. Discussion. — Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 1 représentent l'évolution du potentiel électrocinétique, ou potentiel ζ, en fonction du pH. Quelles que soient la force ionique de la

solution et la valeur du pH, le potentiel électrocinétique est toujours de signe négatif. En outre, sa valeur décroît linéairement de pH 2,4 à 3,5. Lorsque la force ionique est élevée (courbes 1 et 2), la valeur du potentiel électrocinétique est constante de pH 3,5 à 7,0. Dans le cas contraire (courbe 3), ζ décroît lentement dans le même intervalle de pH. D'après ces mesures, le point de charge nulle du kaolin devrait se situer à pH inférieur à 2.

La charge superficielle de la kaolinite est due en particulier à la dissociation amphotérique des groupes silanols situés sur les facettes latérales selon le schéma général



$$-\mathrm{SiOH} + \mathrm{OH}^- \rightleftharpoons \mathrm{SiO}^- + \mathrm{H_2O}.$$

La quantité d'ions OH^- adsorbés est égale au nombre de charges négatives superficielles. La courbe 4 de la figure 1 représente donc l'évolution du nombre de charges superficielles en fonction du pH. A pH 7,0 la capacité d'échange ainsi obtenue est égale à 123 μéquiv/g de kaolin. Des mesures complémentaires de dosage de la capacité d'échange de la kaolinite par la méthode à l'acétate d'ammonium tamponné à pH 7,0, suivie du déplacement des ions NH_4^+ par la vapeur d'eau dans un appareil de Parnass et Wagner et leur dosage par H_2SO_4 0,02 N, ont montré que la quantité d'ions NH_4^+ fixée était égale à 120 ± 5 μéquiv/g de kaolin. On peut donc conclure que la charge superficielle de la kaolinite est nulle à pH 3,0.

La stabilité de la suspension de la kaolinite (*fig.* 2) est bonne à pH > 5, le nombre de charge négative superficielle étant alors supérieure à 30 μéquiv/g de kaolin. La suspension flocule spontanément à pH $< 3,5$ et le degré de stabilité est pratiquement nul à pH 3,0.

Puisque le degré de stabilité d'une suspension dépend de l'interaction électrostatique répulsive entre les particules, ces essais confirment le résultat précédent.

Conclusion. — La charge superficielle de la kaolinite est nulle à pH 3,0. Les courbes de variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH ne rendent pas compte de l'évolution de la charge superficielle de la kaolinite au voisinage de pH 3,0. L'explication peut être trouvée dans le fait que les faces (001) sont entièrement formées, soit d'ions hydroxyles, soit d'ions oxygène répartis de façon continue dans la couche hexagonale [21], ce qui confère à cette couche un caractère électronégatif. Sous l'action d'un champ, la particule migre, alors même que la charge superficielle, qui provient de la dissociation amphotérique des sites du type silanol par exemple ou de la présence sur la surface des cristallites de kaolin de permutites [22], est nulle.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 67, 1965, p. 177.
(2) G. A. Parks, *Advances in chemistry series*, 1967, p. 67.

([3]) H. S. CHOI et J. H. OH, *J. of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 81, 1965, p. 614.
([4]) J. M. CASES, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1101.
([5]) J. M. CASES, *Trans. A. I. M. E.*, 247, 1970, p. 123.
([6]) H. C. LI et P. L. DE BRUYN, *Surface Science*, 5, 1966, p. 203.
([7]) E. J. VERWEY et J. TH. OVERBECK, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
([8]) R. HOGG, J. W. HEALY et D. W. FUERSTENAU, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1638.
([9]) H. VAN OLPHEN, *An introduction to clay colloid chemistry*, Interscience, New York, 1963.
([10]) R. K. ILER, *Colloid chemistry of silica and silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
([11]) D. W. FUERSTENAU, *Streaming potential studies on quartz* (*Se. D. Thesis*, M. I. T., 1953, 100 pages).
([12]) J. M. CASES, *Les phénomènes physicochimiques aux interfaces : application au procédé de la flottation* (*Thèse Dr. d'État*, Mémoire *Sc. de la Terre*, n° 13, 1968, 119 pages).
([13]) C. TOURET, *Étude de l'adsorption de l'uranium par les argiles* (*Thèse Dr. de Spécialité*, Nancy, 1970, 66 pages).
([14]) D. VESTIER, *Se. de la Terre*, 14, 1969, p. 289.
([15]) T. M. RIDDICK, *Tappi*, 47, 1964, p. 171.
([16]) G. A. PARKS et P. L. DE BRUYN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 967.
([17]) Y. G. BERUBE et P. L. DE BRUYN, *J. of Colloid and Interface Se.*, 27, 1968, p. 305.
([18]) P. BLAZY, J. M. CASES, J. F. DELON, R. HOUOT, J. J. PREDALI et D. VESTIER, *Se. de la Terre*, 13, 1968, p. 21.
([19]) C. ORR et J. M. DALLAVALLE, *Fine particle measurement*, Mac Millan Company, New-York, 1959.
([20]) J. A. YOPPS et D. W. FUERSTENAU, *J. Colloid Science*, 19, 1964, p. 61.
([21]) S. CAILLÈRE et S. HENIN, *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1963, p. 26-48.
([22]) J. J. FRIPIAT et M. C. GASTUCHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2e trimestre 1958, p. 626.

(Centre de Valorisation des Minerais
de l'École Nationale Supérieure
de Géologie appliquée
et de Prospection minière
et C. N. R. S., B. P. n° 452,
54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire des composés nitrosylès de l'hémoglobine, de la myoglobine et du cytochrome c.* Note (*) de M. **Jacques Bolard** et Mme **Arlette Garnier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre de dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* à pH 13 est très différent de celui à pH 7. On montre l'existence d'un complexe nitrosylé instable de la ferrihémoglobine et de la ferrimyoglobine caractérisé par une transition de transfert de charge de l'orbitale π^* (NO) vers l'orbitale $\sigma^*(d_{x^2-y^2})$ à 560 nm. Dans le complexe ferreux, on observe une transition de transfert de charge $d_\pi \rightarrow \pi^*$(NO) vers 470 nm.

L'oxyde nitrique NO est susceptible de réagir avec les hémoprotéines, le fer y étant, soit à l'état ferreux, soit à l'état ferrique. Les spectres d'absorption électroniques [(1), (2)]. les mesures de susceptibilité magnétique et de résonance paramagnétique électronique [(1) à (4)] et les mesures

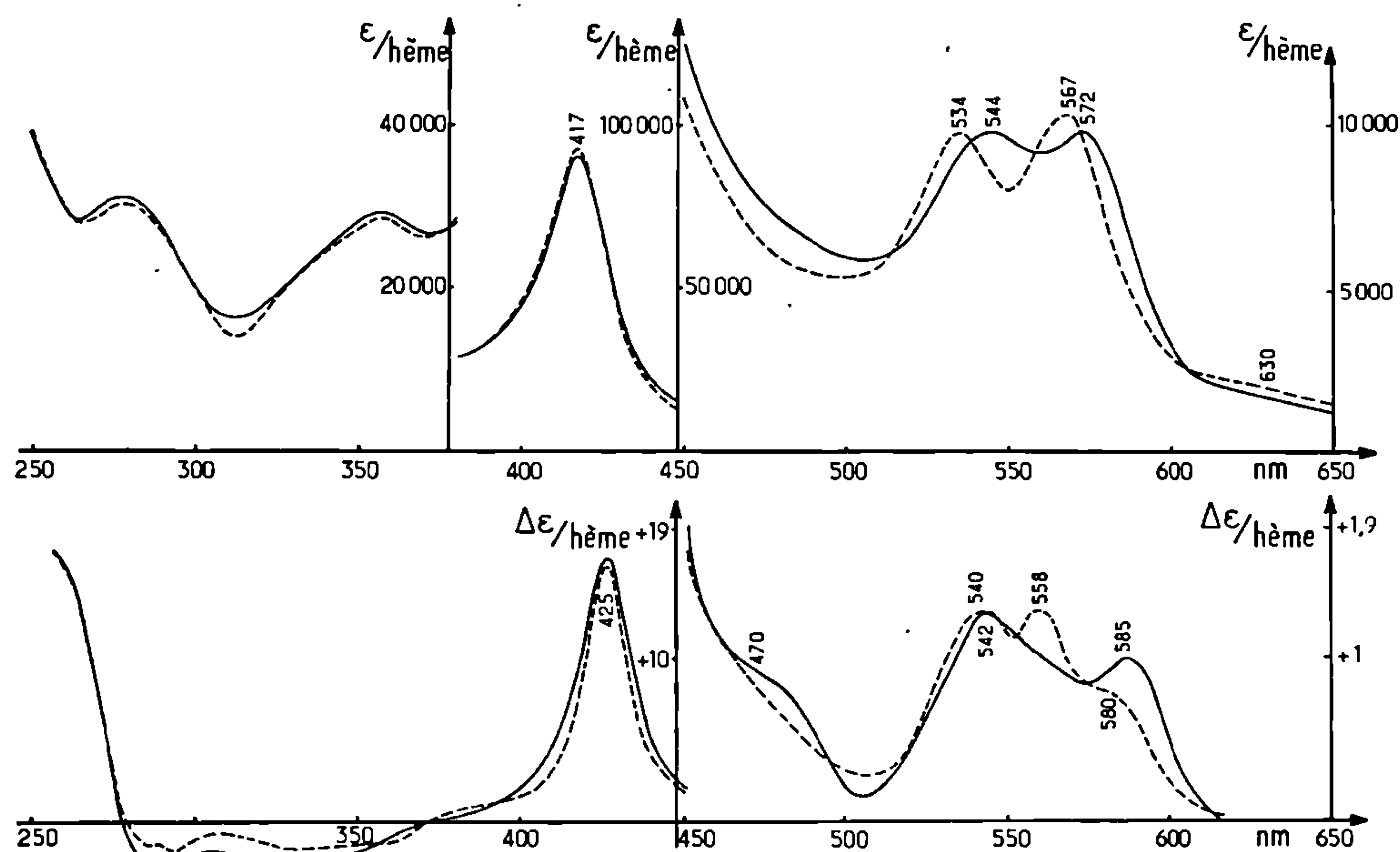


Fig. 1. — HbNO, ——— MHbNO - - - - -

d'effet Mössbauer (5) ont apporté de nombreux renseignements sur certains des composés obtenus. Par contre, les spectres de dichroïsme circulaire (D. C.) de ces composés n'avaient pas encore été déterminés et on peut espérer obtenir grâce à eux des informations supplémentaires sur les modifications des hémoprotéines après réaction avec NO.

Les figures 1 à 3 montrent les spectres d'absorption et de D. C. (entre 185 et 650 nm) des dérivés nitrosylés de la ferrohémoglobine (Hb) et de la ferrihémoglobine (MHb) humaines, de la ferromyoglobine (Mb) et de la ferrimyoglobine (MMb) de cachalot, du ferrocytochrome *c* (Cyt^{2+}) et du ferricytochrome *c* (Cyt^{3+}) de cœur de cheval. La figure 4 donne

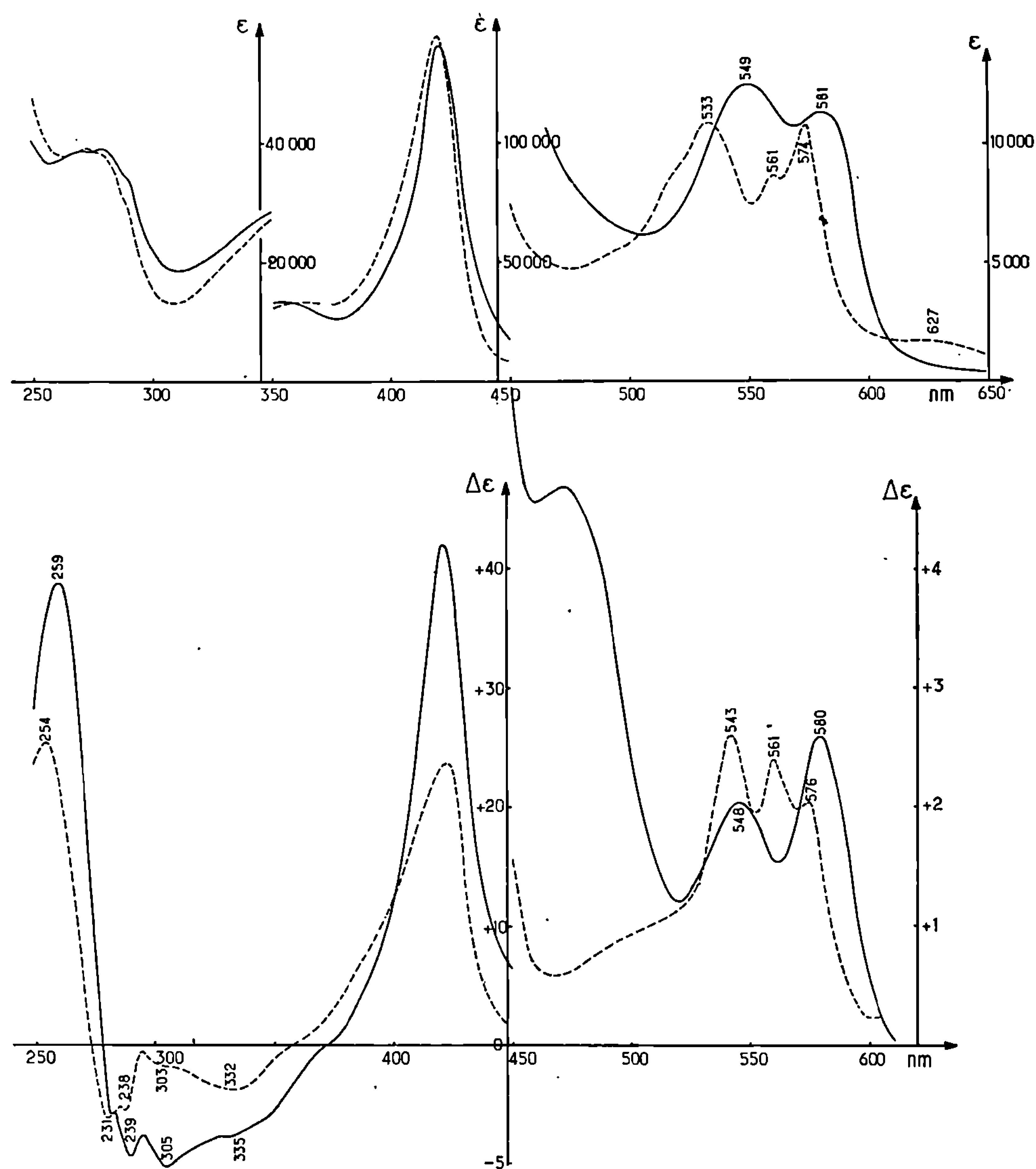
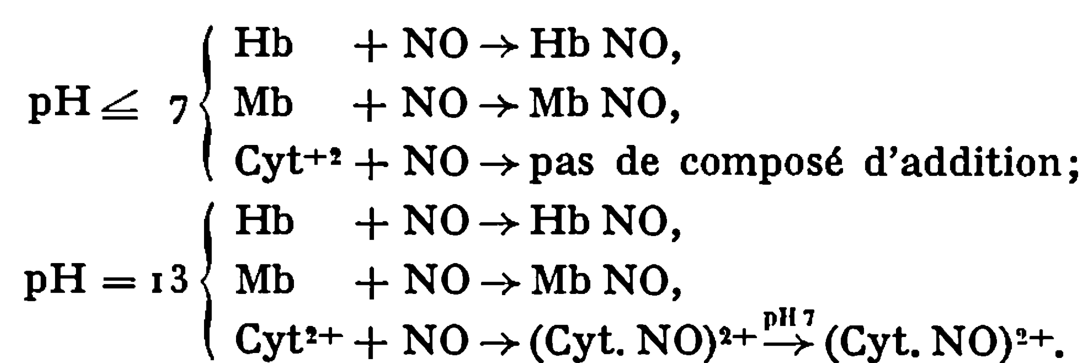


Fig. 2. — MbNO ——— MMbNO - - - - -

les spectres du ferricytochrome *c* à pH 7 et à pH 13. Ces dérivés sont préparés de la façon suivante : on fait barboter pendant 2 à 3 mn un courant de NO dans une solution tampon aqueuse ($PO_4HK_2 + B_4O_7Na_2, 10\,H_2O$) contenant l'hémoprotéine; toutes les manipulations doivent s'effectuer en atmosphère d'azote. Suivant le pH de la solution, on obtient des composés différents.

Si on opère sur une hémoprotéine à l'état ferreux :



$$\text{pH} \leq 7 \begin{cases} \text{Hb} + \text{NO} \rightarrow \text{Hb NO}, \\ \text{Mb} + \text{NO} \rightarrow \text{Mb NO}, \\ \text{Cyt}^{+2} + \text{NO} \rightarrow \text{pas de composé d'addition}; \end{cases}$$

$$\text{pH} = 13 \begin{cases} \text{Hb} + \text{NO} \rightarrow \text{Hb NO}, \\ \text{Mb} + \text{NO} \rightarrow \text{Mb NO}, \\ \text{Cyt}^{2+} + \text{NO} \rightarrow (\text{Cyt. NO})^{2+} \xrightarrow{\text{pH 7}} (\text{Cyt. NO})^{2+}. \end{cases}$$

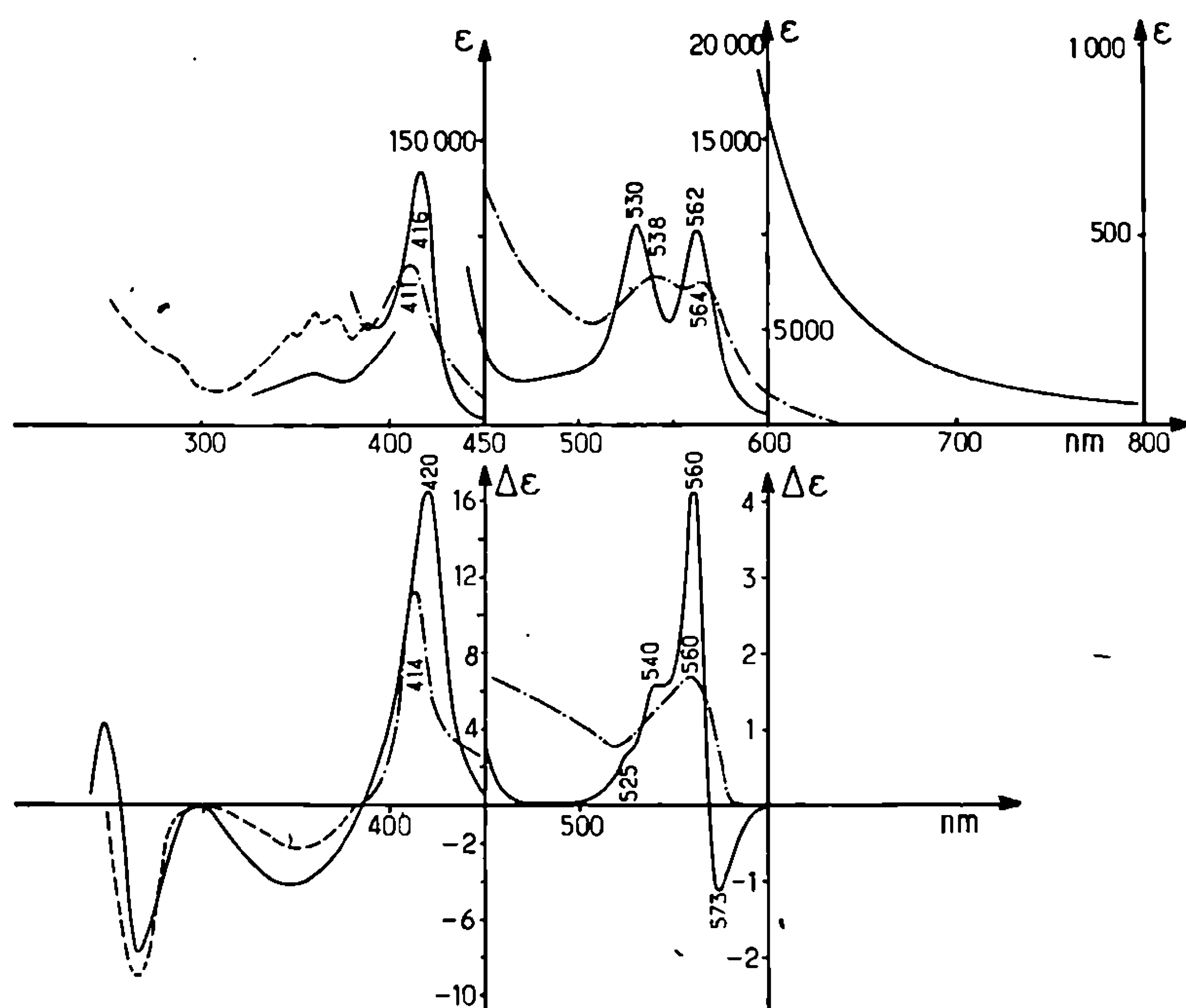


Fig. 3. — $(Cyt.\ NO)^{2+}$ — - —
$(Cyt.\ NO)^{3+}$:
à pH 6 ———
à pH 4 - - - - -

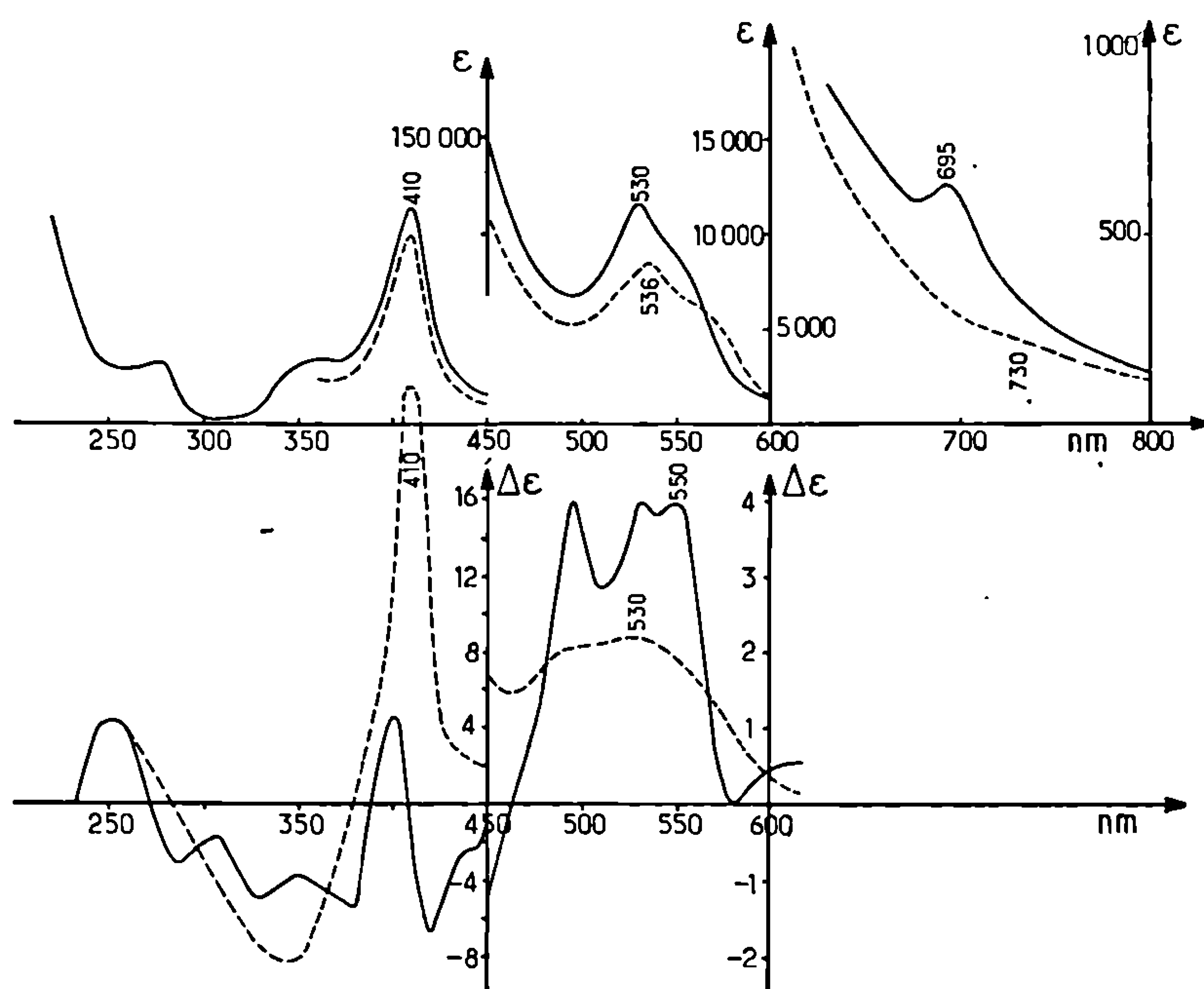
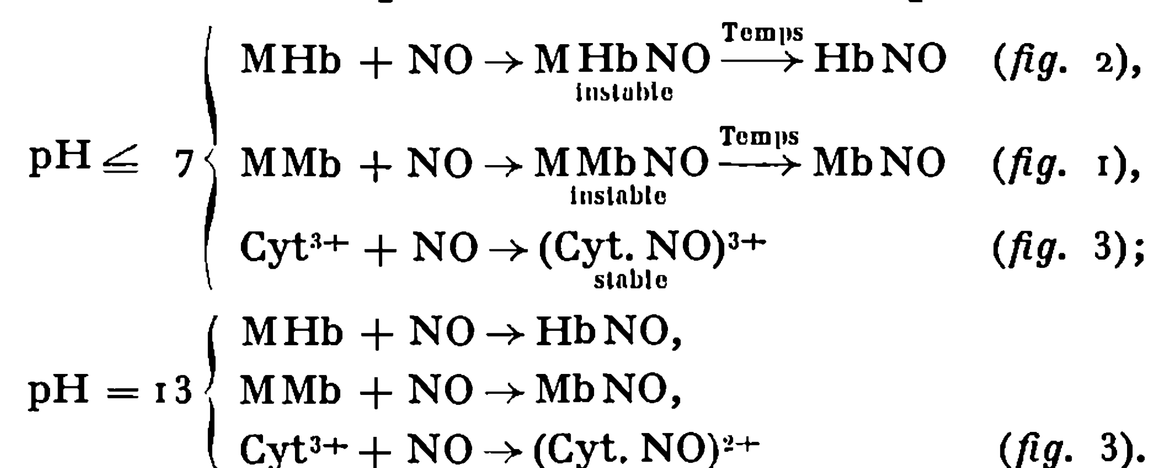


Fig. 4. — Ferricytochrome *c*.
à pH 7 ———
à pH 13 - - - - -

Si on opère sur une hémoprotéine à l'état ferrique :



$$\mathrm{pH} \leq 7 \begin{cases} \mathrm{MHb} + \mathrm{NO} \to \underset{\text{instable}}{\mathrm{MHbNO}} \xrightarrow{\text{Temps}} \mathrm{HbNO} & (\textit{fig. } 2), \\ \mathrm{MMb} + \mathrm{NO} \to \underset{\text{instable}}{\mathrm{MMbNO}} \xrightarrow{\text{Temps}} \mathrm{MbNO} & (\textit{fig. } 1), \\ \mathrm{Cyt}^{3+} + \mathrm{NO} \to \underset{\text{stable}}{(\mathrm{Cyt.\,NO})^{3+}} & (\textit{fig. } 3); \end{cases}$$

$$\mathrm{pH} = 13 \begin{cases} \mathrm{MHb} + \mathrm{NO} \to \mathrm{HbNO}, \\ \mathrm{MMb} + \mathrm{NO} \to \mathrm{MbNO}, \\ \mathrm{Cyt}^{3+} + \mathrm{NO} \to (\mathrm{Cyt.\,NO})^{2+} & (\textit{fig. } 3). \end{cases}$$

MMbNO, MHbNO. — La présence d'une bande vers 630 nm dans les spectres d'absorption de MMbNO et MHbNO indique que dans ces composés, le fer est à l'état ferrique et qu'il existe un mélange de forme à l'état de spin faible et de forme à l'état de spin fort. Dans MMbNO on peut estimer, d'après l'intensité de la bande β, à 543 nm que, environ 50 % du fer se trouve à l'état de spin faible ([6]). Nous avons attribué la bande à 560 nm (bande que l'on ne trouve pas dans le spectre des ferri-hémoprotéines nitrosylées) à une transition de transfert de charge de l'orbitale $\pi^*(\mathrm{NO})$ vers l'orbitale $\sigma^*(d_{x^2-y^2})$ du fer.

Ferricytochrome c. — La bande dichroïque observée à 610 nm à pH 7 disparaît à pH 13, et à ce dernier pH la bande de Soret est quatre fois plus intense qu'à pH 7. La modification de structure correspondante justifie que NO donne des composés différents avec le ferricytochrome selon le pH.

(Cyt. NO)$^{3+}$. — Le spectre de D. C. présente à 573 nm une bande négative que l'on ne rencontre, à notre connaissance, dans cette région du spectre d'aucun dérivé d'hémoprotéine. Nous lui donnons la même attribution qu'à celle de 560 nm dans MMbNO et MHbNO.

HbNO, MbNO. — Le spectre de D. C. de ces composés présente à 470 nm une bande que nous avons attribuée à une transition $d\pi(d_{zx}, d_{zy})$ du fer $\to \pi^*(\mathrm{NO})$.

(Cyt. NO)$^{2+}$. — Pour obtenir ce composé, il est nécessaire de porter le ferrocytochrome à pH 13, mais le produit résultant peut être ramené à pH 7 sans qu'il n'y ait modification notable du spectre d'absorption ou de dichroïsme circulaire.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) D. Keilin, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 571.
(2) A. Ehrenberg et T. W. Szczepkowski, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1684.
(3) J. C. W. Chien, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 4220.
(4) H. Kon, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 35, 1969, p. 423.
(5) W. T. Oosterhuis et G. Lang, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 4381.
(6) D. W. Smith et R. J. P. Williams, *Biochem. J.*, 110, 1968, p. 297.

*(Département de Recherches physiques
de la Faculté des Sciences,
Laboratoire associé au C. N. R. S. nº 71,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)*

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence et mesure du phénomène d'électromigration des sous-joints de grain de polygonisation au moyen des rayons X par la méthode de Berg-Barrett appliquée aux monocristaux d'aluminium* (99,995 %). Note (*) de MM. **Jean-Claude Pieri**, **Jacques Bagnol** et Mme **Élyane Berger**, transmise par M. Georges Chaudron.

En présence d'un champ électrique continu intense appliqué aux métaux se produit un phénomène d'électromigration. Nous donnons ici une méthode de détection de ce phénomène au moyen des rayons X en prenant comme repères les sous-joints de polygonisation de l'aluminium.

1. Principe de la méthode. — La méthode de Berg-Barrett (1) est applicable à des rubans d'aluminium monocristallins de faible épaisseur polis électrolytiquement, fixés sur un support isolant de la tête goniométrique de la chambre de diffraction. Le support isolant se termine par deux amenées métalliques de courant sur lesquels le ruban étudié est fixé verticalement par deux vis. La méthode et le dispositif de chauffage sont analogues à ceux que nous avons mis au point (2) et utilisé pour l'observation du phénomène d'électromigration par microscopie optique.

2. Mise en évidence et mesure du phénomène. — Lors des poses des différents clichés, l'échantillon reste fixe sur la tête goniométrique, ce qui a pour conséquence (1) que seuls les sous-joints horizontaux et les sous-joints de faible désorientation (sauf s'ils sont de torsion pure) sont visibles sur la plaque. La résolution des clichés obtenus en pose fixe est excellente (*fig.* 1) et pour des temps de pose de l'ordre d'une heure, la sous-structure de polygonisation peut être facilement révélée. Cette résolution reste suffisante lorsque l'échantillon est traversé par un courant continu de forte inten-

Explication de la Planche

Fig. 1. — Plan réflecteur ($\bar{1}13$). Angle du faisceau et du plan de l'échantillon : 3° 13'. Temps de pose : 1 h. Chauffage : néant. Rayonnement : Cu non filtré d'un générateur microfoyer. Détecteur plaque nucléaire « Ilford », épaisseur de la couche sensible : 100 µm.

Fig. 2. — Plan réflecteur (200). Angle du faisceau et du plan de l'échantillon : 2° 26'. Temps de la première pose : 2 h 30. Temps de la deuxième pose : 3 h 30 après dix jours de passage du courant. Intensité du courant continu : 80 A. Dimensions de l'échantillon : 8 × 0,38 mm. Température maximale : 290°C. Sens du déplacement des sous-joints par rapport aux électrodes : vers la cathode (—). Vitesse moyenne du déplacement : 30 µm/jour. Rayonnement : Cu non filtré d'un générateur microfoyer. Détecteur : plaque nucléaire « Ilford », épaisseur de la couche sensible : 100 µm.

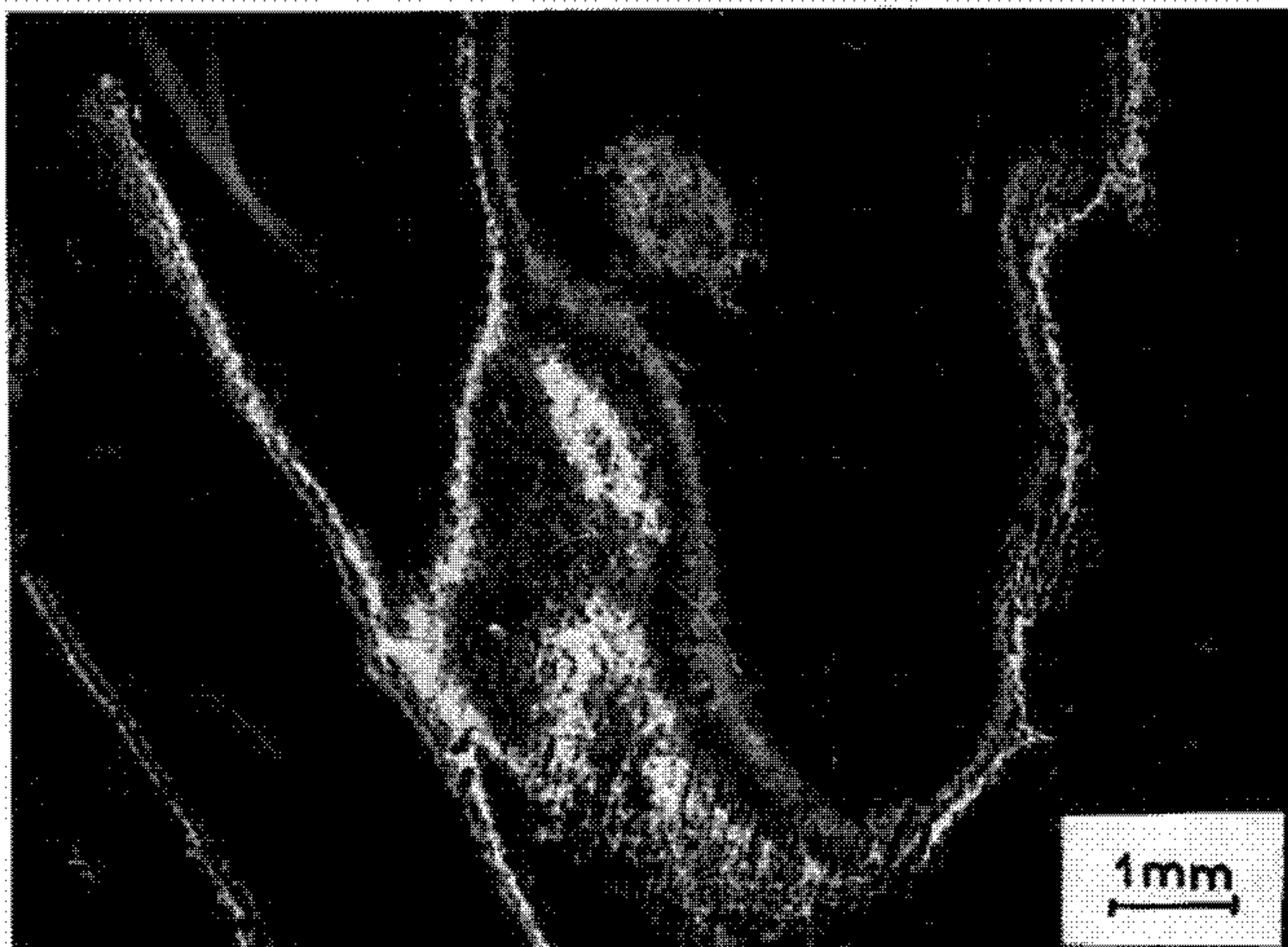


Fig. 1.

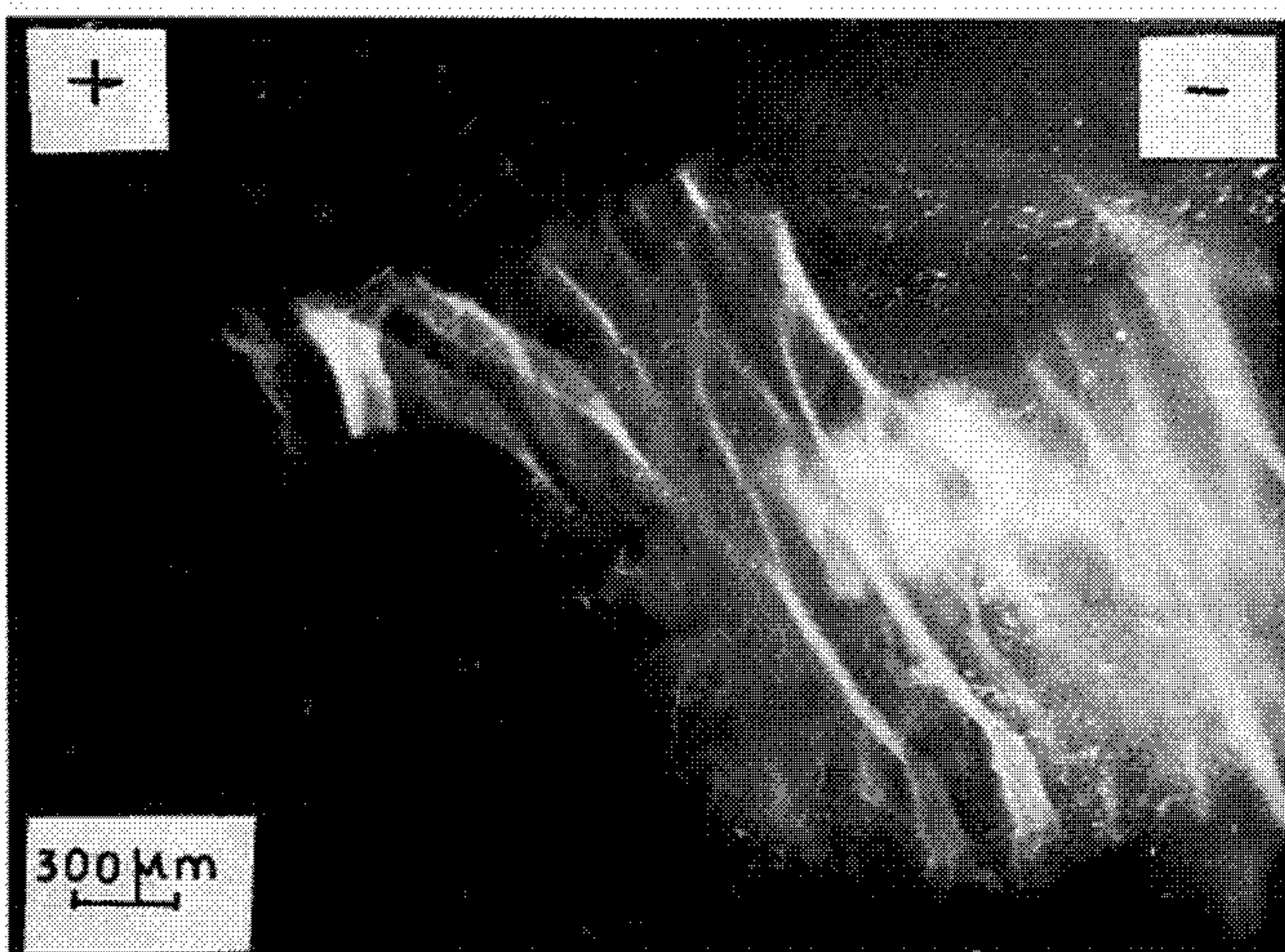


Fig. 2.

sité, cependant, dans ces conditions, la mise en évidence des sous-joints nécessite des temps de pose plus importants de l'ordre de trois heures à cause de l'élargissement du pic de diffraction provoqué par l'élévation de température de l'échantillon. Cet élargissement entraîne une diminution très rapide de la résolution et par suite limite l'étendue du domaine de température dans lequel la méthode peut être appliquée. Il y a donc un compromis entre la nécessité d'opérer avec des densités de courant élevées et par suite des températures élevées rendant possibles les déplacements atomiques par diffusion et la nécessité d'opérer avec des températures suffisamment modérées pour que la résolution des clichés soit suffisante pour mesurer les déplacements des sous-joints. Il est à noter toutefois, que le fait d'opérer avec des sections faibles présentant un rapport périmètre sur section élevé entraîne un refroidissement important de l'échantillon qui permet d'opérer à température relativement faible (290°C) malgré des densités de courant élevées. Ce point est important car le gradient de température le long de l'échantillon est faible (145°C/cm) et par suite la contribution de l'effet Soret au déplacement des sous-joints peut être considérée comme ayant une importance réduite. La température dans la région centrale de l'échantillon est mesurée en fin d'expérience grâce à un thermocouple ATE-BTE de faible section fixé sur l'échantillon et relié à un potentiomètre.

L'échantillon est orienté par rapport au faisceau de rayons X en s'aidant d'un compteur à scintillation devant lequel est placée la plaque dans la suite de l'expérience. Le passage du courant pendant 24 h avant tout cliché permet la stabilisation des phénomènes de dilatation et l'établissement d'un régime de température stable. Une première pose est alors réalisée sans interrompre le courant dans l'échantillon; puis, sans déplacer ni la plaque, ni l'échantillon, le chauffage est maintenu pendant un temps de l'ordre de 10 jours. Ce temps écoulé, une deuxième pose est réalisée sur la même plaque d'une durée supérieure d'une heure au temps de pose du premier cliché de façon à repérer sans risque d'erreur la nouvelle position des sous-joints sur la plaque par leur intensité plus marquée. Le déplacement est mesuré par rapport aux électrodes dont les polarités sont repérées sur la plaque en fin d'expérience.

3. Résultats. — Dans les expériences effectuées, les sous-joints de polygonisation se déplacent globalement vers la cathode (—) de façon tout à fait semblable aux repères inertes utilisés dans l'étude du phénomène d'électromigration démontrant ainsi la stabilité de la sous-structure de polygonisation dans l'aluminium. Les atomes de métal migrent vers l'anode (+) et on retrouve le fait que dans l'aluminium la force de frottement « solide » des porteurs de charge est supérieure à la force électrostatique créée par le champ électrique. Le processus mis en jeu est un processus lacunaire. Un calcul de la valence effective (3) peut être mené

à bien dans le cas de la figure 2. On obtient une valeur de Z_i^0 égale à — 61, avec une précision de l'ordre de 10 %, pour les conditions de température relativement basse dans lesquelles on s'est placé.

4. Conclusions. — La méthode proposée ne s'applique que pour un intervalle de température relativement étroit mais son intérêt réside dans le fait qu'elle donne des renseignements dans un intervalle où les expériences classiques [4] ne sont pas réalisées à cause de la faible amplitude des mouvements de migration.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) A. Le Lann, *Thèse d'État*, Paris, 1966, et *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, 64, n° 5, 1967; J. Montuelle, *Thèse d'État*, Paris, 1958; A. Le Lann et P. Lesbats, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1196.

(2) J. Bagnol, E. Berger et J. Pieri, *Métaux, Corrosion, Industrie*, n° 543, 1970, p. 422.

(3) Verhoeven, *Metall. Rev.*, 8, n° 31, 1963, p. 311.

(4) Penney, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 335.

(*Laboratoire de Physique des Métaux,*
Université des Sciences
et techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Changements de structure et transitions conformationnelles dans les macromolécules en solution diluée.* Note (*) de M. **Anastasios Dondos**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats obtenus sur le copolymère chlorure de vinyle-diphénylpropène nous permettent de distinguer d'une manière nette les transitions observées pour les copolymères (changement de structure) de celles que présentent certains homopolymères (transitions conformationnelles).

Nous avons effectué récemment des recherches sur les phénomènes de transitions présentées par les copolymères [(1), (2), (3)] et les homopolymères [(4), (5)]. Les transitions présentées par les copolymères greffés et pluriséquencés ont été attribuées à un changement de structure de ces

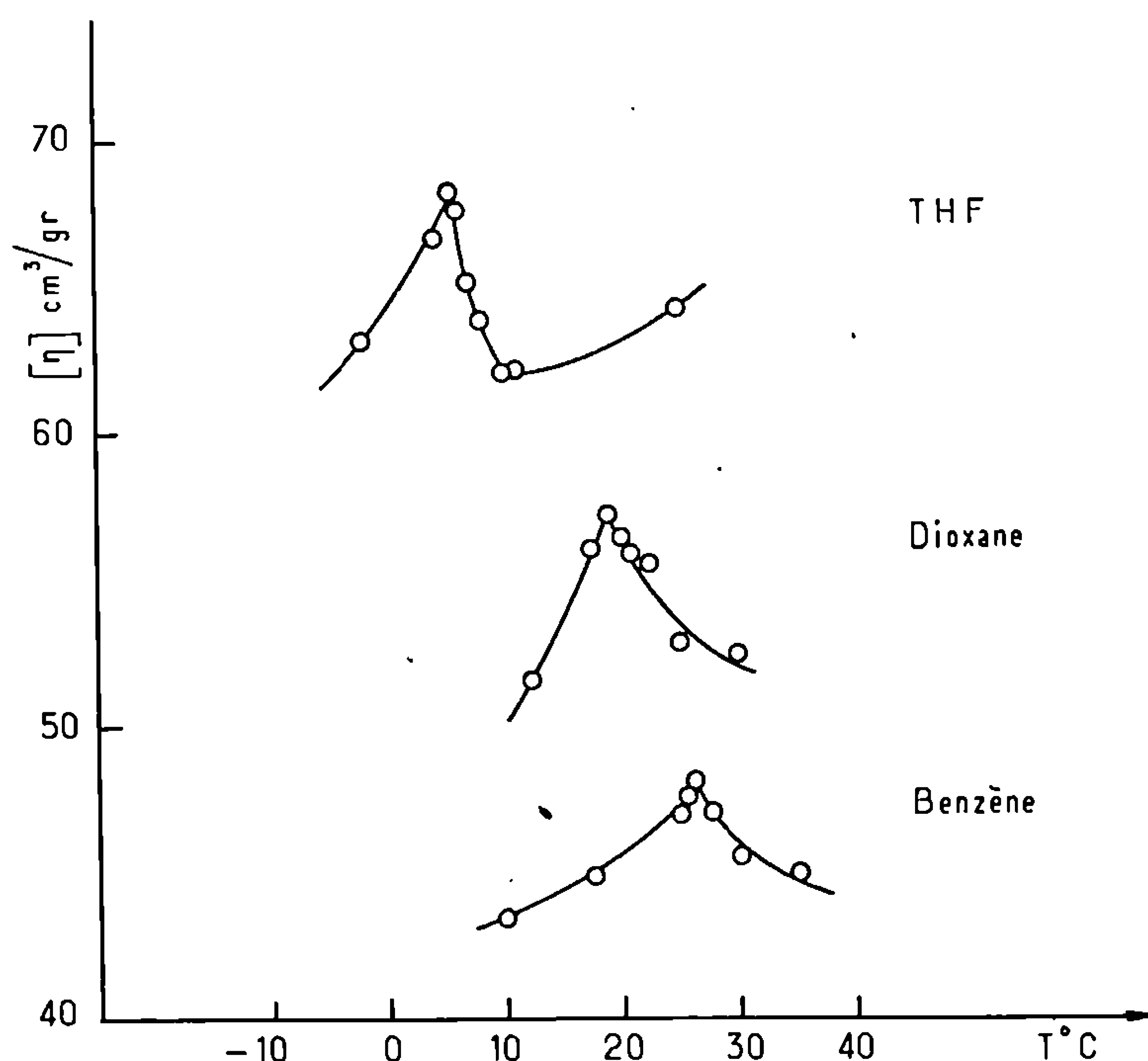


Fig. 1.

produits : à la température de transition T_t, les copolymères passent d'une structure plus ou moins ségrégée à une structure « pseudogaussienne ». Juste en deçà de la transition, la formation d'hétérocontacts au sein de la molécule provoque une augmentation de ses dimensions, conduisant, à la température T_t, à une interpénétration des séquences. Celle-ci se manifeste par une diminution brutale des dimensions des molécules [(1), (2), (3)].

Dans le cas des homopolymères, la transition implique aussi une diminution des dimensions du polymère, mais celle-ci affecte surtout les dimensions non perturbées du polymère [(4), (5), (6)] : La conformation existant au-dessous de la transition présente des dimensions non perturbées plus grandes que la conformation au-dessus de la transition. Nous allons essayer, dans cette Note, d'établir une distinction nette entre les transitions de

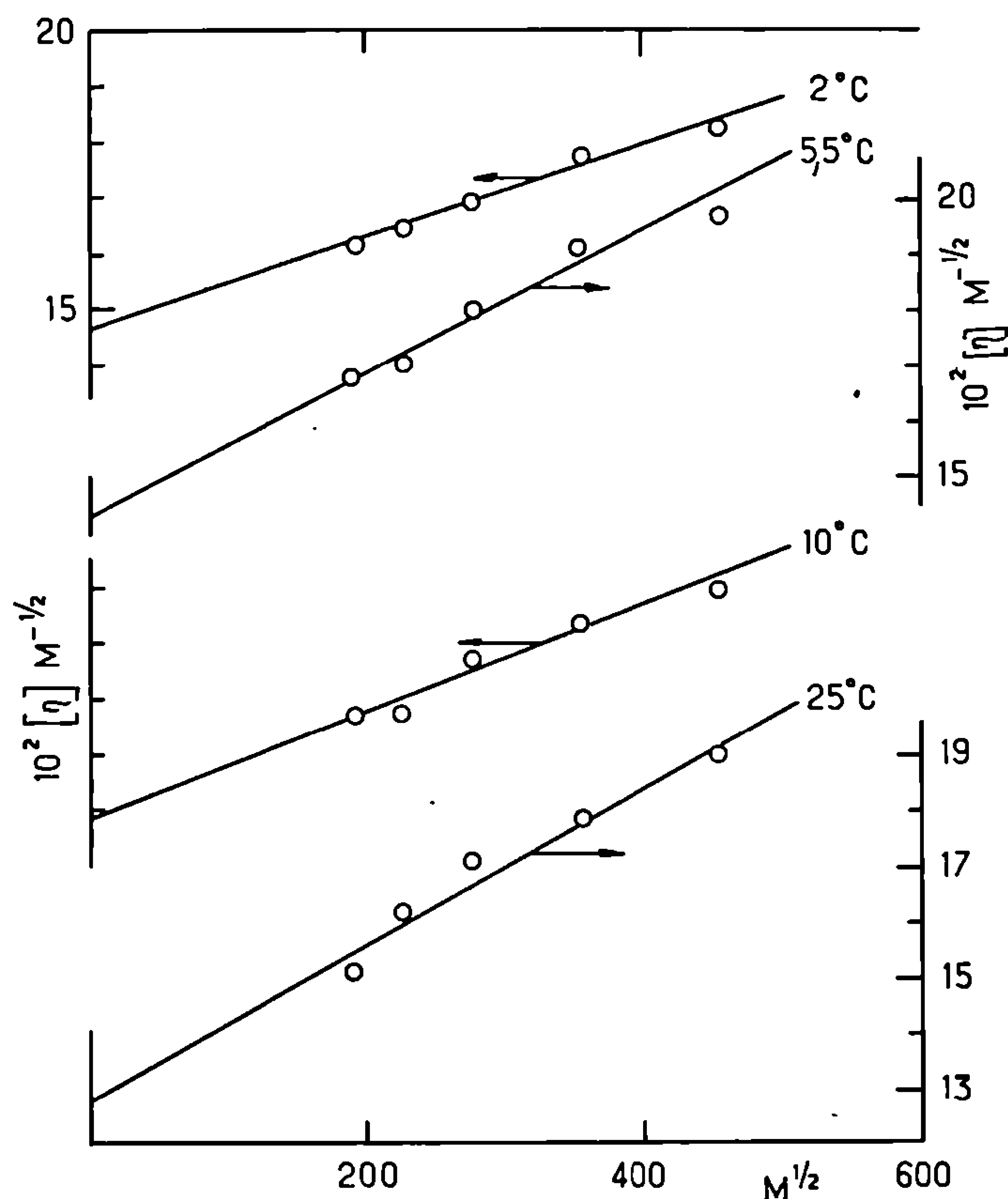


Fig. 2.

structure observées pour les copolymères et les transitions conformationnelles observées dans le cas des homopolymères. Nous avons étudié un copolymère chlorure de vinyle-diphénylpropène (CPV-PDP) préparé par substitution partielle du chlore du chlorure de polyvinyle par le groupe diphénylméthyle (7). Ce copolymère qui contient 23 % de motifs polydiphénylpropène et 77 % de motifs CPV a été soumis à une précipitation fractionnée. L'analyse élémentaire a montré que toutes les fractions obtenues ont la même composition chimique, ce qui semble indiquer qu'il s'agit d'un copolymère statistique ou tout au moins formé d'une succession de courtes séquences.

Sur la figure 1, la variation de la viscosité intrinsèque est présentée, en fonction de la température, pour une fraction de masse moléculaire égale à 127 000, en solution dans trois solvants différents.

On constate une nette discontinuité de $[\eta]$. Ce phénomène n'a jamais été observé sur des copolymères statistiques et est très semblable aux résultats déjà publiés sur des copolymères greffés et séquencés [(1), (2), (3)]. Nous essaierons de l'interpréter en faisant l'hypothèse que les séquences de CPV et de polydiphénylpropène sont suffisamment longues pour que l'on puisse assimiler ce polymère à un copolymère pluriséquencé.

L'interprétation classique de résultats de ce type consiste à admettre qu'à basse température il y a ségrégation et que cette dernière disparaît brutalement à la température de transition T_t.

Cette interprétation est corroborée par les effets du solvant. On sait que plus grande est la différence entre les qualités du solvant par rapport aux deux constituants, plus grande est l'incompatibilité entre les deux

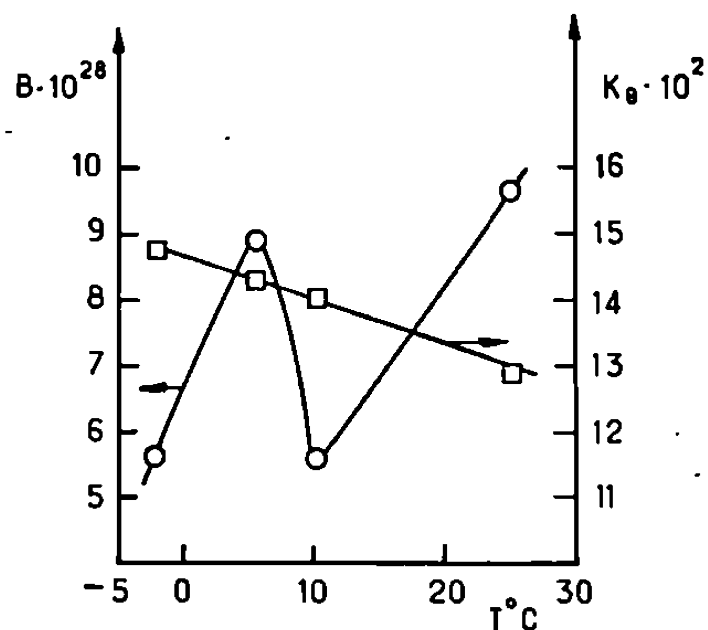


Fig. 3.

types de séquence [(8), (9)] et plus élevée est la température T_t. Dans le THF bon solvant du CPV et du PDP la transition se place à 5°C. Dans le dioxanne, bon solvant du PDP et mauvais solvant du CPV, la transition se situe à 18°C. Enfin, dans le benzène bon solvant du PDP et précipitant du CPV, la transition apparaît à une température encore plus élevée (26°C) (*fig.* 1). Si notre interprétation est exacte la transition porte essentiellement sur les interactions à longue distance et non sur l'ordre à courte distance, c'est-à-dire les dimensions non perturbées. Il était donc intéressant et utile de mesurer ces dernières afin de confirmer notre hypothèse.

Nous avons appliqué la méthode, déjà classique, de Stockmayer-Fixman (10) pour déterminer les dimensions non perturbées du copolymère CPV-PDP à diverses températures : nous avons porté $[\eta]M^{-1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$, pour les différentes fractions du copolymère en solution dans le THF (*fig.* 2). Les points se placent sur des droites dont l'extrapolation à M = 0 donne le paramètre des dimensions non perturbées K_0 ($K_0 = [\eta]_0 M^{-1/2}$). La pente de ces mêmes droites permet de calculer le coefficient B caractérisant les interactions à longue distance du copolymère. Sur la figure 3, ces deux paramètres sont représentés en fonction de la température.

On voit que la variation de K_0 est parfaitement monotone alors que celle de B ne peut être représentée que par une courbe plus complexe présentant un maximum au voisinage de T_t.

Ce type de transition est très différent des transitions conformationnelles observées sur les homopolymères. Pour ces derniers, en effet, on a montré :

1° que la température de transition ne dépend pas de la nature du solvant;

2° que la transition affecte principalement les dimensions non perturbées du polymère.

Il s'agit donc de deux types de phénomènes entièrement différents susceptibles d'être interprétés par des considérations théoriques tout à fait distinctes. Il semble que pour expliquer la transition observée sur les copolymères pluriséquencés il faille faire intervenir les interactions à longue distance et la statistique de la chaîne alors que dans le cas des homopolymères ce soient des considérations sur les interactions entre proches voisins qui permettent d'expliquer les résultats.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) A. DONDOS, *Makromol. Chem.*, 99, 1966, p. 275.
(2) A. DONDOS, *European Polymer J.*, 5, 1969, p. 767.
(3) A. DONDOS, *Makromol. Chem.* (à paraître).
(4) A. DONDOS et H. BENOIT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1055.
(5) A. DONDOS, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 181.
(6) C. REISS et H. BENOIT, *J. Polymer Sci.*, C-16, 1968, p. 3079.
(7) A. DONDOS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2762.
(8) R. J. KERN, *J. Polymer Sci.*, 21, 1956, p. 19.
(9) C. HUGELIN et A. DONDOS, *Makromol. Chem.*, 126, 1969, p. 206.
(10) W. H. STOCKMAYER et M. FIXMAN, *J. Polymer Sci.*, C-1, 1963, p. 137.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisations en phase liquide induites par l'injection de charges sous champ électrique intense.* Note (*) de M. **Marcel Brendlé**, transmise par M. Georges Champetier.

L'injection de charges à partir de surfaces métalliques sous champ électrique intense permet d'amorcer la polymérisation de nombreux monomères liquides en l'absence de tout catalyseur ou électrolyte. L'absence de contre-ions limite la durée de polymérisation à la durée de migration des ions d'une électrode à l'autre.

Dès 1967, nous avions montré (¹) qu'il était possible d'amorcer la polymérisation de nombreux monomères par injection de charges à partir d'électrodes métalliques sous champ électrique intense, et en particulier, qu'il était possible par cette méthode d'activer et de polymériser des molécules aussi peu réactives que le benzène [(¹), (²)]. Ce phénomène n'avait pas encore été signalé bien que des publications aient paru sur l'amorçage électrochimique de polymérisations en milieu organique (³).

Cependant, si au début, nous avons attribué un rôle déterminant à la nature du métal, plus récemment Lambla et coll. [(⁴), (⁵)] ont mis l'accent sur la polymérisation par effet de pointe; la méthode consiste, semble-t-il, à utiliser les porteurs de charge injectés sous champ électrique intense pour amorcer des réactions de polymérisation. Pour cela, il suffit de placer les électrodes injectrices directement en contact du monomère à polymériser dans des conditions de pureté et de siccité aussi parfaites que possible.

Le mécanisme de formation de ces porteurs (ions, radicaux ions, etc.) n'est pas encore bien été expliqué; il pourrait faire appel à un « effet tunnel » dont nous savons qu'il nécessite des champs électriques intenses de l'ordre de 10^6 V/cm; de tels champs peuvent en effet être créés au voisinage de pointes ou d'arêtes fines. L'injection d'ions peut également être observée avec des surfaces macroscopiquement lisses, si le champ électrique est suffisant.

Sur la figure 1, nous avons représenté les courbes $\sqrt{i} = f(V)$, avec i représentant l'intensité du courant, traversant la cellule, exprimée en microampères, et V le potentiel appliqué en kilovolts pour différentes formes d'électrodes « injectrices » (présentant des aspérités) positives, opposées à une contre-électrode polie négative, ceci dans le cas du styrène. La linéarité des courbes obtenues montre que dans tous les cas le courant est limité par l'existence d'une charge spatiale.

Des différences apparaissent dans la valeur du potentiel (V_0) nécessaire pour produire cette injection de charge et dans la pente des droites (a). Il est intéressant de remarquer qu'une simple plaque rayée par un abrasif est capable d'injecter rapidement un courant plus intense que celui créé par une pointe, dès que la tension appliquée dépasse une certaine valeur.

Si V_0 semble dépendre essentiellement de la finesse des aspérités, (*a*) reflète à la fois le nombre de centres émissifs (aspérités) et la mobilité apparente des charges [6].

Dans le cas du styrène, l'inversion de la polarité conduit à des phénomènes tout à fait analogues, si bien que lorsque les autres paramètres restent inchangés, la variation de (*a*) traduit uniquement la variation de la mobilité apparente des ions qui est liée au poids moléculaire des produits formés. Cet effet est illustré sur la figure 2 dans le cas d'une pointe opposée à une calotte polie.

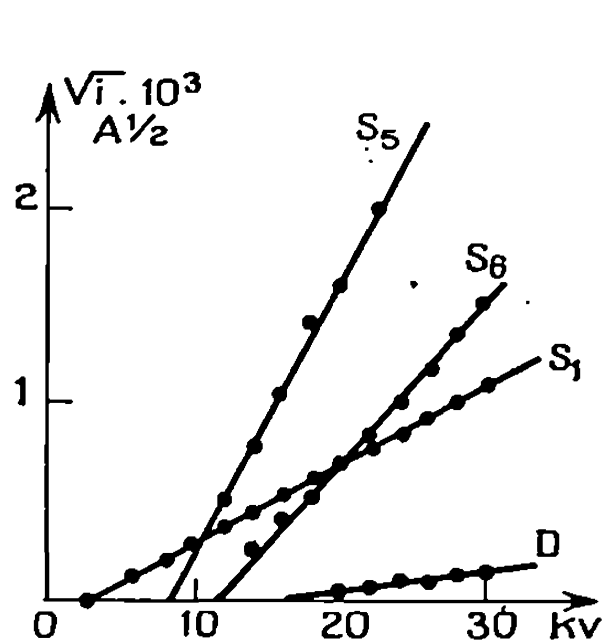


Fig. 1.

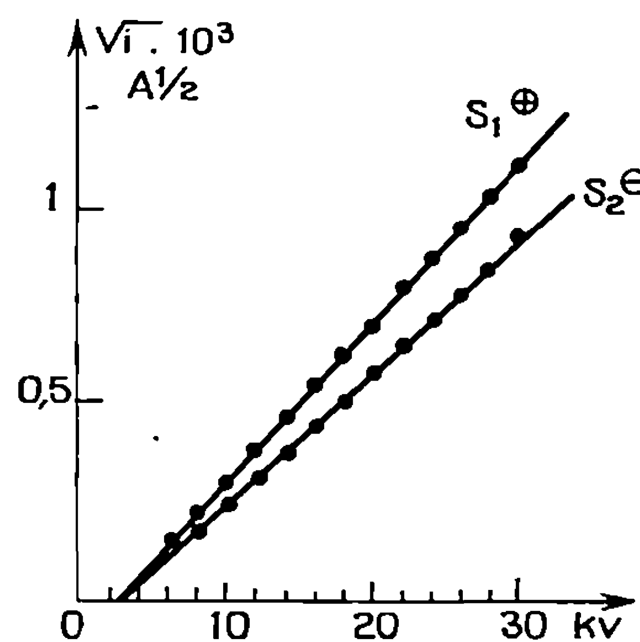


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence de la forme de l'électrode injectrice.
S_1, pointe de tungstène, $d = 0,5$ cm;
S_5, lame de rasoir de longueur 3,6 cm, $d = 0,5$ cm;
S_6, plaque striée de 2×6 cm, $d = 0,5$ cm;
D, disque poli de 2 cm de diamètre, $d = 0,1$ cm.

Fig. 2. — Influence de la polarité de l'électrode injectrice.
S_1, pointe de tungstène positive, $d = 0,5$ cm;
S_2, pointe de tungstène négative, $d = 0,5$ cm.

Pour une polarité donnée, la nature des porteurs de charge ainsi injectés semble être la même quelle que soit la nature des électrodes puisqu'ils conduisent au même rapport entre la quantité de polymère formée et la quantité de courant injectée qui représente le rendement faradique R_F. R_F dépend essentiellement de la polarité de l'électrode injectrice, comme le montre le tableau I où nous avons rassemblé les résultats obtenus avec le styrène pour différentes électrodes injectrices.

Notons encore que pour une distance interélectrode *d* et une tension appliquée données, le rapport des rendements faradiques est sensiblement égal au rapport entre les constantes de vitesse de propagation pour une polymérisation cationique et anionique [7]

$$\frac{k_p^+}{k_p^-} = \frac{35.10^5}{1,3.10^5} = 26,9, \qquad \frac{R_F^+}{R_F^-} = \frac{41,3}{1,55} = 26,6.$$

TABLEAU I.

Références.	Nature des électrodes. +	Nature des électrodes. —	i_{moy} (μA).	Durée (h).	Poids de polymère (mg).	Nombre de Faraday F.10⁸.	R_F (g/F.10⁻⁶).
S_1...	*Pointe*	Disque poli	1,15	2,33	4 133	10,0	41,3
S_2...	Disque poli	*Pointe*	0,84	2,33	113	7,3	1,55
S_3...	*Pointe*	Disque poli	1,3	2,08	3 197	10,1	31,6
S_4...	Disque poli	*Pointe*	0,91	2,08	103	7,06	1,46
S_5...	*Lame de rasoir*	Plaque polie	5,9	2,05	8 850	45,1	19,6
S_6...	*Plaque striée*	Plaque polie	1,62	1,25	3 247	7,55	43,0
S_7...	Plaque polie	*Plaque striée*	3,7	3,0	127	41,4	0,301

Dans ce tableau nous avons mis en caractères italiques l'électrode injectrice, les expériences ont été effectuées à la température ambiante avec $d = 0,5$ cm, $V_{appl} = 30$ kV.

Cette influence de la valeur des constantes de propagation se retrouve lorsqu'on change de monomère.

Enfin l'analyse chromatographique sur gel des produits obtenus montre que dans le cas d'une électrode injectrice positive, le polystyrène a un poids moléculaire (P. M.) de 5.10^4 limité par réaction de transfert (4) et pour une électrode injectrice négative un P. M. de l'ordre de 10^6. Ces différences de poids moléculaire rapprochées des résultats précédents, permettent de penser que les ions migrants sont des macromolécules en croissance.

TABLEAU II.

Rendement en polymère mg/h/μA.	Rendement en polymère g/F.10⁻⁶.	Pentes des droites $[kV/(\mu A)^{\frac{1}{2}}]$.
1540	41,3	24,9
1190	31,9	23,5
351	9,4	22,8
125	3,35	21,3

Styrène polymérisé sur pointe de tungstène positive : $d = 0,5$ cm, $V_{appl} = 30$ kV.

On sait déjà que les extrémités ioniques des macromolécules en croissance sont très réactives vis-à-vis d'impuretés désactivantes, par exemple l'eau. Si la désactivation a lieu au cours de la migration, elle se fera d'autant plus facilement et à une distance d'autant plus proche de l'électrode injectrice que la teneur en impureté sera plus élevée. La mobilité des impuretés étant plus grande que celle d'une macromolécule en croissance, cette désactivation se manifestera à la fois dans le rendement faradique en polymère et dans la mobilité des ions à laquelle est liée la pente des droites $V = f(\sqrt{i})$. Cette influence de la désactivation est illustrée dans le tableau II.

Pour illustrer l'importance du degré de siccité, il suffit de rappeler que les centres actifs injectés par 1 μA pendant une heure ($3,7.10^{-8}$ F) peuvent théoriquement être désactivés par une quantité d'eau de $6,7.10^{-7}$ g, soit pour un volume de 50 cm^3 une teneur de $1,34.10^{-2}$ p. p. m. D'où la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles et voisins des rendements maximaux. Pour la même raison, l'injection de charge que l'on peut observer dans le cas d'électrodes polies est trop faible pour pouvoir conduire à des polymérisations notables avant désactivation.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) M. BRENDLÉ, C. N. R. S., Brevet français 1967, n° 15.41.787 et certificat d'addition 1968, n° PV 154.610.

(2) Publication à paraître.

(3) Revue bibliographique N. YAMAZAKI, *Adv. Polym. Sci.*, 6, 1969, p. 377-400 et travaux plus récents de G. MENGOLI et G. VIDOTTO, *Makromol. Chemie*, 129, 1969, p. 73; 133, 1970, p. 279; *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 2570.

(4) M. LAMBLA, G. SCHEIBLING et A. BANDERET, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 924.

(5) A. BANDERET, M. LAMBLA, G. SCHEIBLING et M. BRENDLÉ, ANVAR, Brevet français, 1970, n° PV 70.24.840.

(6) B. HALPERN et R. GOMER, *J. Chem. Phys.*, 31, (3), 1969, p. 1031.

(7) F. WILLIAMS, K. HAYASHI, K. UENO, K. HAYASHI et S. OKAMURA, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 1501.

(Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.)

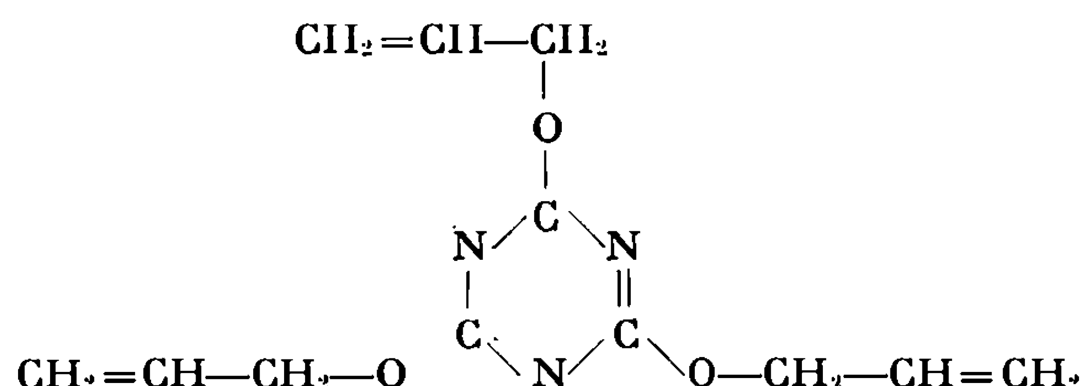
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une nouvelle méthode de synthèse de polystyrène en étoile à trois branches.* Note (*) de MM. **Jean Herz** et **Claude Strazielle**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction d'un polystyrène ω-carbanionique avec le tri (allyloxy)-2.4.6-*s*-triazine conduit à des polymères en étoile à trois branches.

De nombreux travaux récents, théoriques et expérimentaux, se rapportent à la préparation et à l'étude de macromolécules ramifiées de structure définie, en peigne et en étoile.

Récemment, une méthode de préparation de polystyrènes en étoile procédant par copolymérisation séquencée anionique de styrène avec une faible proportion de divinylbenzène (DVB) a été mise au point ([1]). Elle permet de préparer des macromolécules en étoile comportant de 6 à 20 branches, ce nombre étant susceptible de fluctuer assez largement au sein d'un échantillon donné.

Pour obtenir des étoiles comportant un petit nombre de branches (3 à 6) on procède en général par désactivation carbanionique d'un polymère « vivant » à l'aide d'un réactif polyfonctionnel adéquat. Le tétrachlorure de silicium ([2]), les tri- et tétra-chlorométhylbenzènes [([3]), ([4])], le trimère du chlorure de phosphonitrile ([5]) ont été utilisés avec des fortunes diverses. En effet, à la réaction attendue qui n'est pas toujours quantitative, se superposent parfois des réactions d'échange, ce qui conduit à des étoiles comportant un nombre de branches supérieur ou inférieur au nombre attendu; cela pose des problèmes de fractionnement délicats si l'on désire isoler un type d'étoile défini.



Dans la présente Note nous décrirons une nouvelle méthode de synthèse de polystyrène en étoile à trois branches. Cette méthode procède également par désactivation carbanionique sur un réactif trifonctionnel le tri (allyloxy)-2.4.6-*s*-triazine (TT), mais elle est exempte de réactions parasites et conduit à des échantillons au sein desquelles les fluctuations sur le nombre de branches sont négligeables.

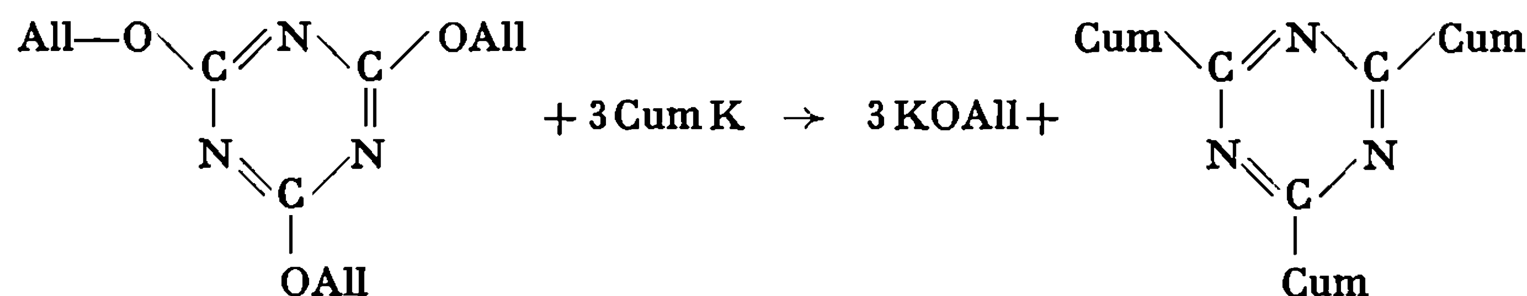
Nous avons tout d'abord fait réagir un composé organo-métallique micromoléculaire, le cumylpotassium sur le TT, et nous avons isolé un

composé cristallisé dont le point de fusion est de 60°C. Ce composé est de la tricumyltriazine, ainsi que le prouvent les résultats de microanalyse, et la masse moléculaire déterminée par tonométrie.

Théorique % : C 82,8 ; H 7,6 ; N 9,7 ; M = 435.

Trouvé % : C 82,99; H 7,85; N 9,77; M = 427.

Il apparaît donc que l'attaque nucléophile sur le TT se produit au niveau des atomes de carbone de l'hétérocycle avec coupure des liaisons éther :



avec All = allyle, Cum = cumyle.

Cette vérification étant faite nous avons fait réagir des polystyrènes « vivants » ω-carbanioniques sur le TT. Nos expériences ont été effectuées dans un appareillage en verre étanche, sous une légère pression d'argon; toute les précautions habituelles ont été prises pour éviter les réactions parasites de désactivation protonique. On prépare tout d'abord un polystyrène « précurseur » en milieu tétrahydrofuranne (THF) ou toluène-THF, à — 70°C, le cumyl-potassium étant choisi comme promoteur de polymérisation. Un prélèvement est effectué sur la solution de polystyrène « vivant », et est désactivé par le méthanol. Au reste de la solution de polystyrène ω-carbanionique on ajoute goutte à goutte une solution de TT dans le toluène sec. La couleur de la solution vire progressivement du rouge vif au jaune citron et la viscosité augmente. Le milieu devient incolore lorsqu'on y ajoute du méthanol. Le polymère est ensuite précipité de sa solution, filtré et séché.

Les produits obtenus ont été caractérisés par diffusion de la lumière, par viscosimétrie et par chromatographie sur gel (GPC). La présence de précurseur linéaire peut être décelée sur les diagrammes de GPC par un épaulement, et elle s'explique par des désactivations protoniques accidentelles. Toutefois on élimine aisément ce polystyrène par précipitation fractionnée. Les produits ainsi purifiés sont constitués de molécules en étoile à trois branches, ainsi que le montrent les résultats de nos mesures qui sont rassemblés dans le tableau.

On constate tout d'abord que la masse moléculaire M_* des échantillons purifiés est égale au triple de la masse M_{br} des précurseurs correspondants, aux erreurs d'expérience près (le rapport M_*/M_{br} varie entre 2,85 et 3,25). On remarque, d'autre part, que la viscosité intrinsèque $|\eta|_*$ de nos échantillons mesurée soit dans un bon solvant comme le benzène à 25°C, soit dans le cyclohexane à 35°C (solvant θ du polystyrène à cette température) est toujours inférieure à la viscosité $|\eta|_{l.e.}$ du polystyrène linéaire équi-

TABLEAU.

Échantillon.	M_{br}.	M_*.	Cyclohexane 35°C. $\|\eta\|_*$.	Cyclohexane 35°C. $\|\eta\|_{l.e.}$.	Benzène 25°C. $\|\eta\|_*$.	Benzène 25°C. $\|\eta\|_{l.e.}$.	α_η^3. PS en étoile.	α_η^3. PS linéaire.
IV....	11 500	33 500	11,5	14,55	17,9	21,6	1,48	1,55
II....	23 500	75 000	17,6	21,7	29,8	39,1	1,80	1,68
III....	52 500	148 000	26,0	30,5	53	65,3	2,14	2,04
V.....	85 000	267 000	34,3	40,9	80,2	100	2,44	2,34
VII...	335 000	980 000	71,2	79,2	219	259	3,27	3,08

M_{br}, masse moléculaire moyenne en poids du précurseur.
M_*, » » » » du produit purifié.
$|\eta|_*$ et $|\eta|_{l.e.}$, viscosités intrinsèques du produit purifié et du polystyrène linéaire équivalent de même masse moléculaire.

valent de même masse moléculaire. Pour un solvant donné, les coefficients a de la loi de viscosité de Mark-Houwink-Sakurada calculés pour nos échantillons et pour le polystyrène linéaire sont pratiquement identiques; ainsi les lois de viscosité exprimées en coordonnées logarithmiques sont représentées par deux droites parallèles. Les rapports des viscosités $|\eta|_*/|\eta|_{l.e.}$ dans un bon solvant, comme en solvant-θ sont de l'ordre de 0,85. Ce résultat est conforme aux prévisions théoriques concernant les polymères ramifiés, si on admet l'identité des coefficients d'expansion α_η^3 pour le polymère en étoile et pour son homologue linéaire. Or, on constate que le coefficient α_η^3 calculé à partir de nos résultats expérimentaux de viscosité est pratiquement indépendant de la structure, ce qui montre le bien fondé de cette hypothèse.

En résumé, la méthode de préparation que nous venons de décrire constitue une voie d'accès facile à des polystyrènes en étoile comportant trois branches, liées aux atomes de carbone d'un hétérocycle triazine. Les produits obtenus sont bien définis et de faible polydispersité comme le montre la distribution étroite des masses moléculaires, observée par GPC.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) D. J. Worsfold, J. G. Zilliox et P. Rempp, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3379.
(2) M. Morton, T. H. Helminiak, S. D. Gadkary et F. Bueche, *J. Polymer Sci.*, 57, 1962, p. 471.
(3) S. P. S. Yen, *Makromol. Chem.*, 81, 1962, p. 152.
(4) T. Altares, D. P. Wyman, V. R. Allen et K. Meyersen, *J. Polymer Sci.*, A-3, 1965, p. 4131.
(5) J. A. Gervasi et A. B. Gosnell, *J. Polymer Sci.*, A-1, 1966, p. 1391.

(*Centre de Recherche sur les Macromolécules, C. N. R. S.,*
6, *rue Boussingault*, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Utilisation des courbes d'iso-potentiels électrostatiques moléculaires pour l'étude des basicités : Adénine et Guanine.* Note (*) de Mmes **Claude Giessner-Prettre** et **Alberte Pullman**, présentée par M. René Wurmser.

Les cartes d'isopotentiels moléculaires tracées à partir de fonctions d'ondes self-consistantes approchées incluant tous les électrons de valence permettent de rendre compte des différences fondamentales des propriétés basiques de l'adénine et de la guanine.

Il a été suggéré récemment (1) que l'étude du potentiel électrostatique global créé dans l'espace environnant par l'ensemble des électrons et des noyaux d'une molécule, pourrait contribuer à la compréhension des phénomènes de protonation et de solvatation. Ce potentiel présente l'avantage d'être directement calculable à partir des densités de probabilités tirées des fonctions d'onde moléculaire. Des cartes d'isopotentiels ont été tracées pour une série de petites molécules à partir de fonctions d'ondes non empiriques self-consistantes [(1), (2), (3)]. Elles indiquent très clairement l'existence de régions attractives et répulsives vis-à-vis d'une charge positive approchante et la position de minimums plus ou moins profonds dans certaines régions.

Il est clair que c'est dans le domaine des grands hétérocycles complexes possédant plusieurs sites possibles de protonation que de telles cartes d'isopotentiels pourraient être le plus utiles. Comme toutefois, on ne peut guère envisager de faire des calculs *ab initio* systématiques sur une grande échelle pour de telles molécules, il nous a paru intéressant d'explorer les possibilités d'utilisation des fonctions d'onde obtenues dans l'approximation CNDO (4) pour le tracé de cartes d'isopotentiels moléculaires. Nous présentons dans cette Note les premiers résultats obtenus.

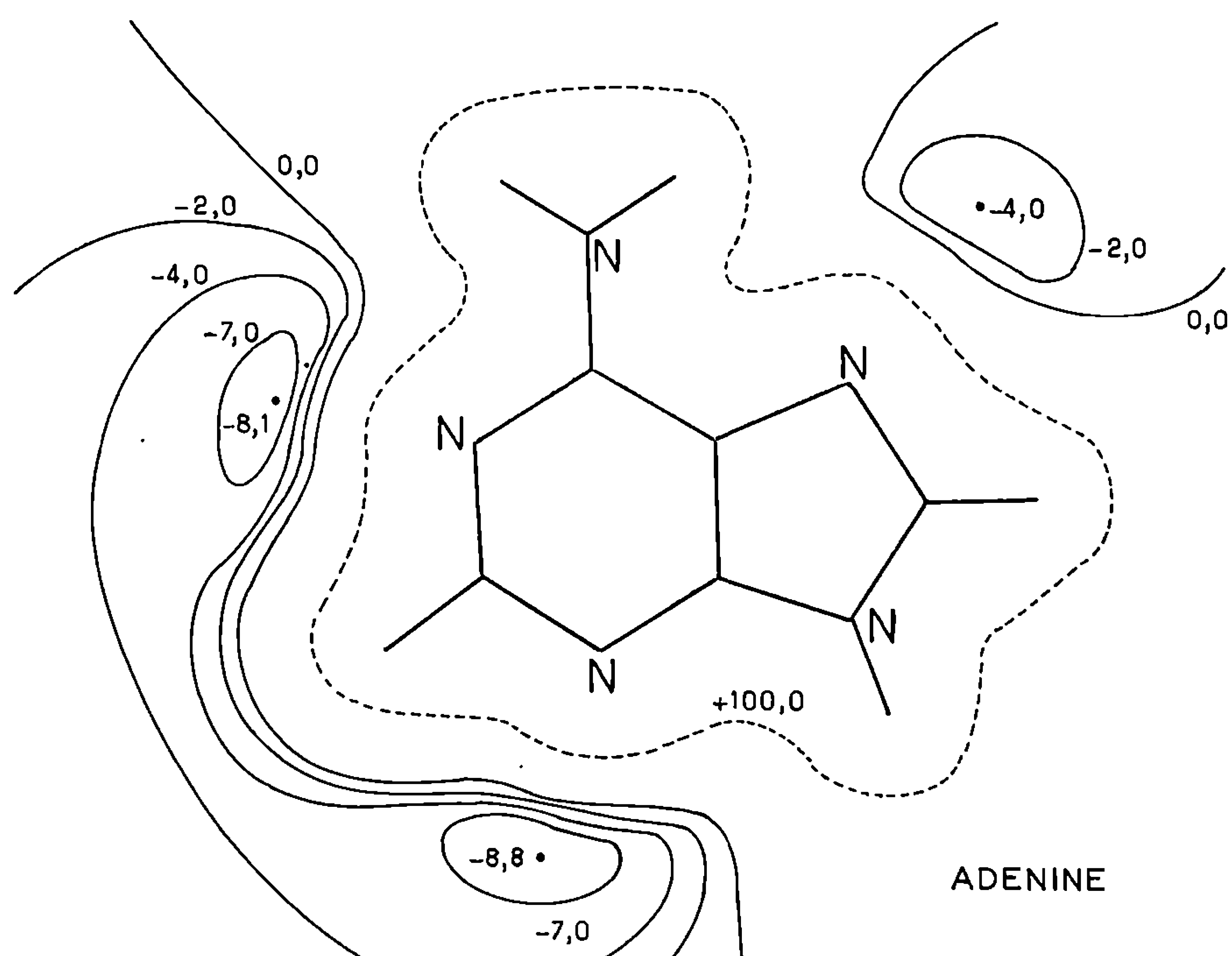
Le potentiel électrostatique vu par une charge unitaire positive placée en un point P de l'espace est donné par

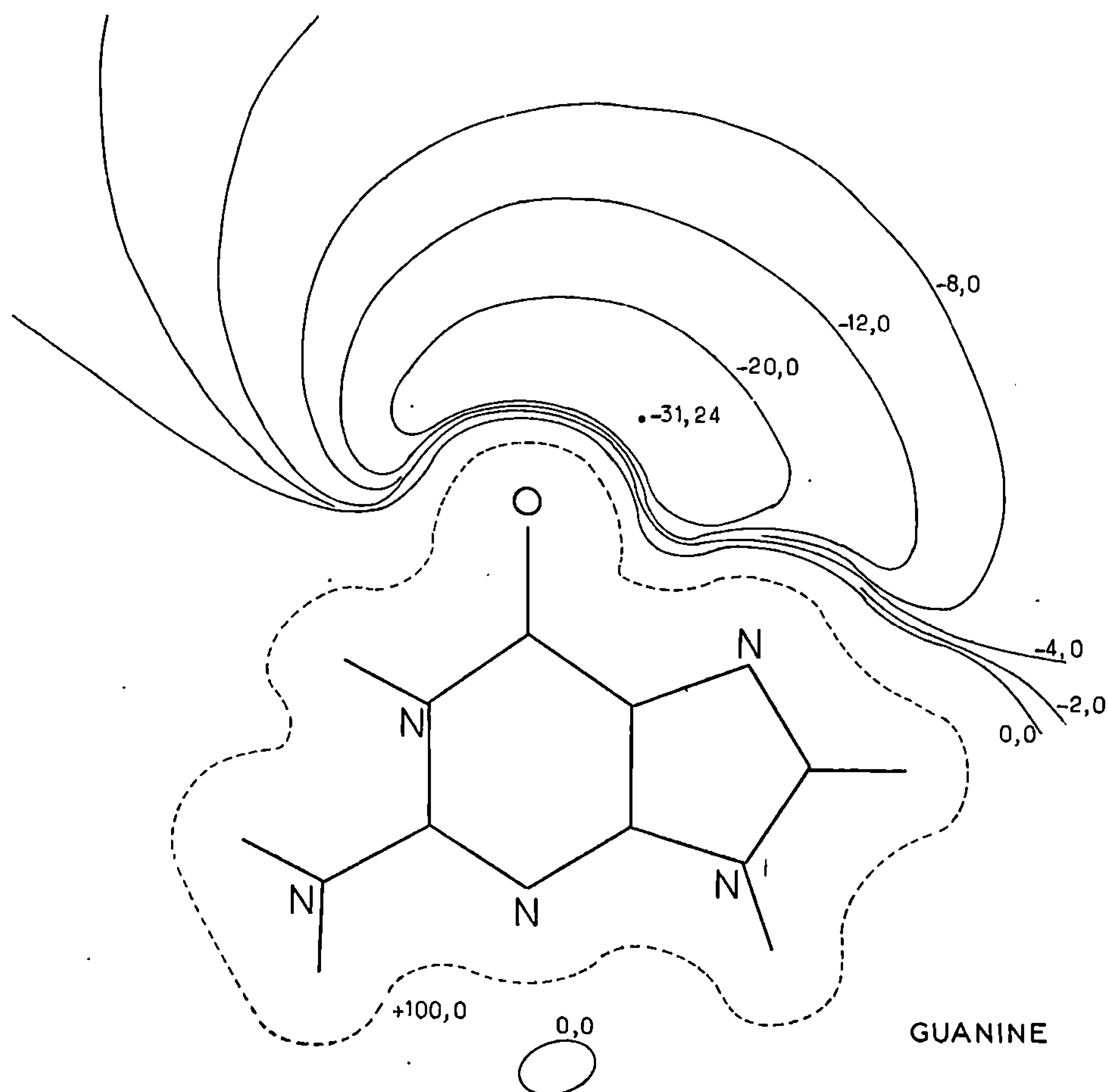
$$V_P = \sum_A \frac{Z_A}{R_{PA}} - \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} \frac{\chi_\mu \chi_\nu}{r_P} d\tau,$$

le premier terme sommant les répulsions nucléaires sur tous les noyaux A du squelette moléculaire, le second exprimant l'attraction électronique en

Légende de la figure.

Courbes d'isopotentiels électrostatique dans le plan moléculaire (valeurs en kilocalories par mole). Les courbes en traits pleins correspondent aux potentiels attractifs, celles en traits pointillés aux potentiels répulsifs.


0,0
-2,0
-4,0
-7,0
-8,1
•-4,0
-2,0
0,0
N
N
N
N
N
+100,0
-8,8
-7,0
ADENINE


-8,0
-12,0
-20,0
•-31,24
O
N
N
N
N
N
-4,0
-2,0
0,0
+100,0
0,0
GUANINE

fonction des éléments de la matrice densité entre les orbitales atomiques μ et ν, r_P étant la distance du point P à l'électron considéré. Les intégrales intervenant dans cette sommation sont égales aux intégrales d'attraction nucléaire d'un noyau d'hydrogène sur une distribution $\chi_\mu \chi_\nu$.

Dans l'approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), Z_A doit être identifié au nombre d'électrons de valence de l'atome A. Pour le calcul du second terme, nous avons dans ce premier travail conservé les approximations CNDO/2 [5] *dans leur intégrité* (d'une part, recouvrement différentiel nul, d'où réduction de la sommation aux termes $\mu = \nu$, d'autre part approximation de l'attraction nucléaire par l'opposé de l'intégrale de répulsion coulombienne correspondante). De cette façon et avec les notations usuelles [5] le potentiel se réduit à

$$V_P = \sum_A \left(\frac{Z_A}{R_{AP}} - P_{AA} \gamma_{AH} \right).$$

La figure donne les courbes d'isopotentiels ainsi obtenues dans le plan moléculaire pour l'adénine et la guanine qui présentent des contrastes remarquables en ce qui concerne les sites de réactivité vis-à-vis des agents électrophiles : ainsi, la protonation ou l'alkylation de la guanine de la guanosine, de l'acide guanylique et du DNA, se produisent sur N_7 [[6], [7]] [certains agents alcoylants réagissent sur l'oxygène de la déoxyguanosine [8], [9]], alors que ces réactions se produisent sur N_1 ou N_3 dans l'adénine, l'adénosine ou l'acide adénylique [[7], [10], [11], [12]]. La localisation du proton dans les cristaux d'hydrochlorures indique ce même contraste [[13], [14]].

Il est extrêmement frappant de constater que les diagrammes d'isopotentiels dans le plan moléculaire distinguent très clairement entre l'adénine et la guanine en ce qui concerne l'initialisation d'une réaction électrophile : en effet, l'adénine présente une très grande région de potentiel attractif englobant toute l'approche vers N_1 et N_3 avec des minimums caractérisés en face de ces azotes, et une autre région de potentiel attractif beaucoup plus petite et de minimum moitié moins profond au large de N_7. Le diagramme relatif à la guanine s'oppose au précédent en ce que la région voisine de N_1 et N_3 est totalement *répulsive* (à l'exception d'une minuscule zone négative très faible), toute la zone attractive étant localisée dans l'autre moitié de l'espace, celle faisant face à N_7 et à l'oxygène du carbonyle.

La concordance de ces résultats avec les résultats expérimentaux concernant les régions d'attaque électrophile est extrêmement encourageante. D'une part, elle confirme le fait que les potentiels moléculaires donnent une bonne indication sur les régions les plus probables d'approche des réactifs, d'autre part, elle indique que le procédé CNDO est probablement utilisable dans ce domaine *malgré* les défauts inhérents aux approximations qu'il comporte. Ces défauts sont très clairement apparents ici en deux

manifestations : les valeurs numériques des minimums sont très sous-estimées par rapport à l'ordre de grandeur des minimums des potentiels self-consistants [2], et en même temps la distance à laquelle se trouvent les minimums est au contraire trop éloignée de la molécule. Ceci provient de la conjugaison de plusieurs effets : *a.* les intégrales d'attraction nucléaires sont sous-estimées à courte distance par l'approximation en γ, alors que les répulsions noyau-noyau ne le sont pas; *b.* le fait d'adopter un γ moyen par atome affaiblit considérablement l'attraction directionnelle des paires libres; *c.* la négligence des termes $P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}$ monocentriques joue dans le même sens.

Nous donnerons séparément les résultats d'une exploration détaillée des améliorations possibles. Il n'en reste pas moins que la méthode telle qu'elle est utilisée ici permet d'obtenir une image qualitative très satisfaisante des potentiels cherchés.

Signalons que ce procédé permet de résoudre un autre problème qui échappait jusqu'ici aux explications théorique usuelles, celui de la plus grande basicité de l'isoquinoléine par rapport à la quinoléine [15] : les courbes d'isopotentiel CNDO dans le plan moléculaire indiquent un minimum plus profond dans l'isoquinoléine que dans la quinoléine (4,6 et 3,9 kcal respectivement).

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) R. BONNACORSI, C. PETRONGOLO, E. SCROCCO et J. TOMASI, in *Quantum aspects of heterocyclic compounds in Chemistry and Biochemistry* (*Jerusalem Symposia*, II, 1970, p. 181).

(2) R. BONNACORSI, E. SCROCCO et J. TOMASI, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 5270.

(3) E. SCROCCO dans : *Aspects de la Chimie quantique contemporaine*, Colloque du C. N. R. S. n° 195 (sous presse).

(4) J. A. POPLE et G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 43 S, 1965, p. 136.

(5) J. A. POPLE et G. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44, 1965, p. 3289.

(6) P. D. LAWLEY, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 290.

(7) A. M. FISKIN et M. BEER, *Biochem. J.*, 1965, p. 1289.

(8) O. M. FRIEDMAN, G. N. MALAPATRA, B. DASH et R. STEVENSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 144.

(9) A. LOVELESS, *Nature*, 223, 1969, p. 206.

(10) P. BROOKES et P. D. LAWLEY, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 539.

(11) B. C. PAL, *Biochem. J.*, 1, 1962, p. 558.

(12) J. W. JONES et R. K. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1914.

(13) W. COCHRAN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 81.

(14) J. IBALL et H. B. WILSON, *Nature*, 198, 1963, p. 1193.

(15) A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, Athlone Press, Londres, 1959, p. 344.

(*Institut de Biologie physico-chimique,
13, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination par la diffraction des rayons X de la structure cristalline d'un thiohexofuranoside.* Note (*) de M. **Arnaud Ducruix** et Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Maurice Marie Janot.

L'éthyl *s*-éthyl-2 dithio-1, 2-D-mannofuranoside $C_{10}H_{20}O_4S_2$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P $2_1 2_1 2_1$. La structure a été résolue en utilisant la partie connue de la molécule (les deux atomes de soufre localisés par une fonction de Patterson) en relation avec la formule des tangentes. Ceci devait permettre de confirmer la position relative *trans* pour les deux groupements *s*-alkyle en C-1 et C-2 et la configuration *manno* adoptée pour le substituant *s*-éthyle en C-2.

L'étude de la désamination nitreuse de dérivés glucidiques en chaîne ouverte a conduit à un thioglycofuranoside pour lequel la structure d'un éthyl *s*-éthyl-2 dithio-1, 2 α-D-mannofuranoside a été proposée par Defaye, Horton, Nakamura et Philips [1].

L'hétérocycle furanose se rencontre dans de très nombreuses molécules biologiques importantes, en particulier dans les acides nucléiques. La construction de modèles pour ces acides nucléiques nécessite de nombreuses informations sur les différentes conformations des cycles furanose.

Les cristaux du thiomannofuranoside nous ont été fournis par le laboratoire de M. Defaye et ont été recristallisés dans un mélange chloroforme-éther de pétrole. La cristallisation a conduit à de fines aiguilles mal formées ce qui explique le faible nombre de données enregistrées. Le cristal appartient au système orthorhombique et les extinctions systématiques indiquent P $2_1 2_1 2_1$ comme groupe spatial, avec comme paramètres, $a = 5{,}07$, $b = 8{,}11$, $c = 32{,}18$ (Å). La maille contient quatre molécules.

Les intensités ont été enregistrées par la méthode des films multiples de Weissenberg autour des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$, avec le rayonnement Kα du cuivre. Sur les 1500 réflexions indépendantes de la sphère réciproque, 30 % seulement étaient accessibles. Les intensités ont été mesurées au microdensitomètre et n'ont été corrigées que du facteur de Lorentz-polarisation.

Résolution de la structure. — Les positions des deux atomes de soufre [7] ont été déterminées à l'aide d'une fonction de Patterson modulée dont les coefficients sont :

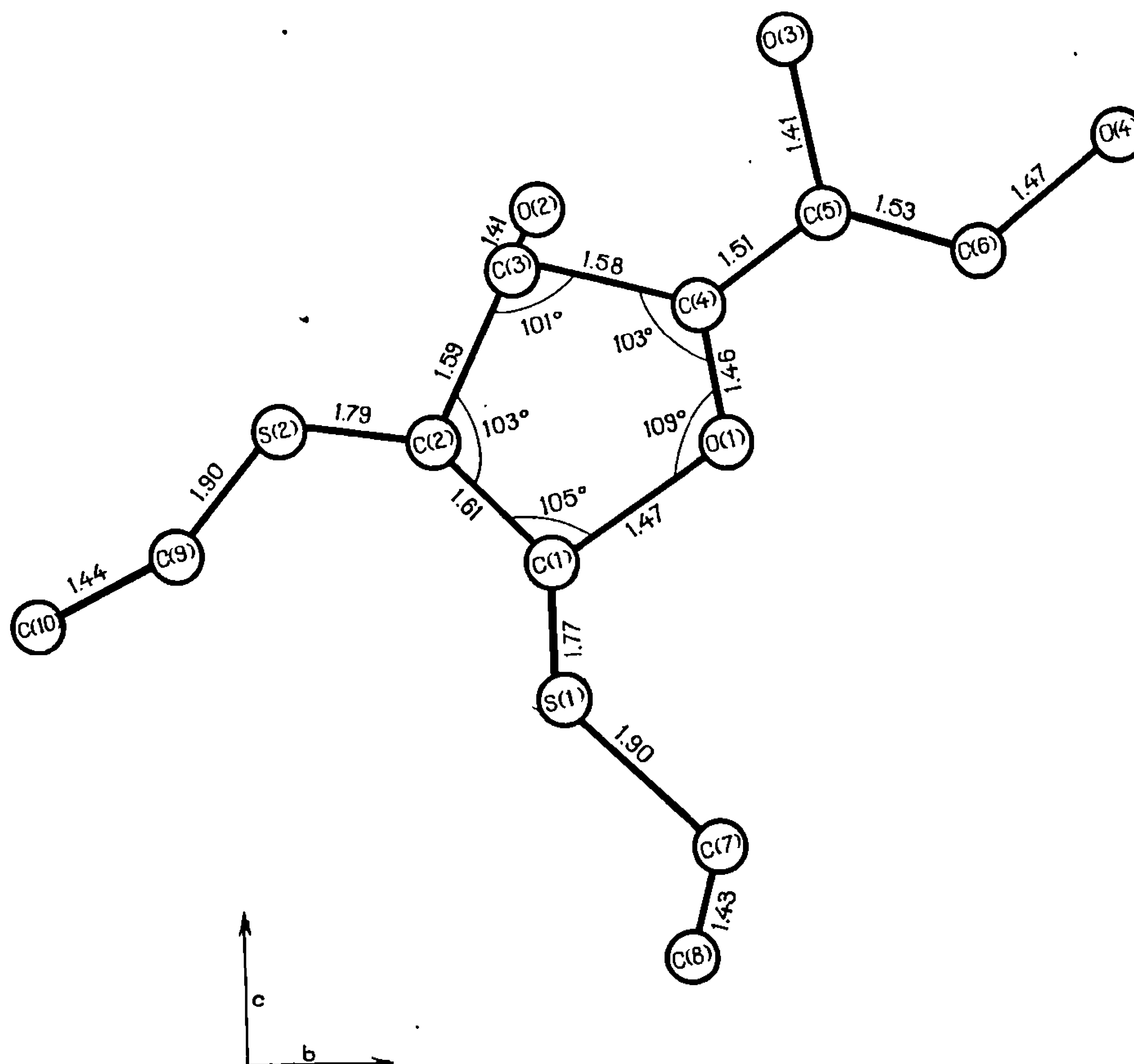
$$F_0^2 = E^2 \sum Z_i^2 \exp(-Bs^2),$$

où B est une variable choisie pour minimiser les harmoniques résultant de la modulation par $\exp(-Bs^2)$. Les facteurs de structure ont été calculés avec les coordonnées des deux atomes de soufre et les phases acceptées

avec les critères suivants :

$$E > 1,5,$$
$$|F_c| \geq 0,25\,|F_0|,$$

où E est le facteur de structure normalisé. Ces phases initiales ont permis de déterminer les phases supplémentaires avec $E > 0,9$ en appliquant



la formule des tangentes (Karle, Hauptman) [2] :

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\sum E_k E_{h-k} \sin(\varphi_k - \varphi_{h-k})}{\sum E_k E_{h-k} \cos(\varphi_k - \varphi_{h-k})}.$$

Nous avons calculé une synthèse de Fourier à trois dimensions qui a révélé les positions des 16 atomes de la molécule. L'affinement des paramètres atomiques et des coefficients de température par la méthode des moindres carrés a conduit à une valeur du facteur résiduel de

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} = 0,103$$

pour les 553 réflexions non nulles. L'affinement, et la recherche des positions des atomes d'hydrogène se poursuit actuellement.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — On trouvera les distances interatomiques et les angles de valence au stade actuel de l'affinement, dans la figure.

Les cycles furanose dans les acides nucléiques [3] ou dans les dérivés glucidiques [4] ont fait l'objet de nombreuses études cristallochimiques. Le tableau donne les valeurs moyennes déjà publiées ainsi que celles de la présente étude :

TABLEAU.

Distances et angles du cycle.	Littérature.	Présente étude.
C—C	1,52 Å	1,59 Å
C (1)—O (1)	1,42 »	1,47 »
C (4)—O (1)	1,45 »	1,46 »
C—O—C	100 à 107°	103°
C—C—C	110°	110°

La liaison C—C du cycle devient plus longue, ce qui est probablement dû à la présence des deux atomes de soufre. Les liaisons C—O (1) sont sensiblement égales, ce qui avait déjà été observé par Parthasarathy dans l'étude de l'éthyl *s* thio-1-α-D-glucofuranoside [5].

Le cycle furanose n'est pas plan. La torsion de la liaison C(3)—C(4) entraîne ces atomes à se situer de part et d'autre du plan défini par C(1), C(2), O(1) et C(5). La conformation du cycle furanose peut être décrite de façon plus précise en calculant les angles de torsion autour de chaque liaison, selon la convention de Brown et Lévy [6]. Dans notre cas, les différents angles de torsion pour les liaisons du cycle sont : C(1)—O(1), —18°1; C(2)—C(1), — 8°2; C(3)— C(2), 28°9; C(4)—C(3), —40°5; O(1)—C(4), 37°2. Ces valeurs ne sont comparables à aucune de celles déjà publiées sur les conformations des cycles furanose.

Les distances des atomes dans les substituants *s*-éthyle sont toutes comparables à celles trouvées par Parthasarathy [5].

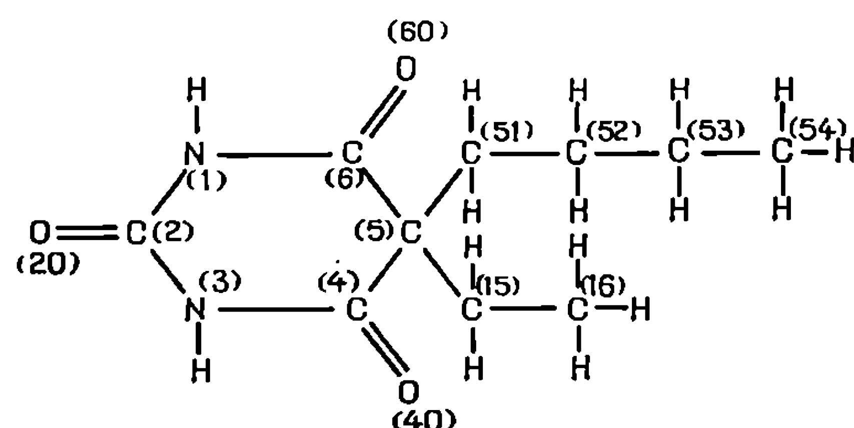
(*) Séance du 1er février 1971.

[1] J. DEFAYE, D. HORTON, T. NAKAMURA et KERSTIN D. PHILIPS, *Carbohyd. Res.*, 16, 1971, p. 133.
[2] J. KARLE et H. HAUPTMAN, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.
[3] M. SUNDARALINGAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 599.
[4] G. A. JEFFREY et R. D. ROSENSTEIN, *Advan. Carbohyd. Chem.*, 19, 1964, p. 7.
[5] R. PARTHASARATHY et R. E. DAVIS, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 1049.
[6] G. M. BROWN, et H. A. LÉVY, *Science*, 141, 1963, p. 921.
[7] J. DEFAYE, A. DUCRUIX et C. PASCARD-BILLY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 4514.

(C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Laboratoire de Cristallochimie, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide éthyl-5 butyl-5 barbiturique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bideau**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé a pour formule développée :



Il est utilisé comme hypnotique.

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $C\,2/c$ et le nombre de molécules par maille est égal à 8. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 21,27 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$b = 11,23 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$c = 10,27 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$\beta = 96,98 \pm 0,10^{\circ}.$$

Mesure des intensités. — Les mesures ont été effectuées sur un cristal très petit (dimension moyenne égale à 0,2 mm) et sur diffractomètre automatique « Siemens ». Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Détermination de la structure. — La fonction de Patterson et les méthodes directes ont été utilisées conjointement.

Résultats. — Les résultats figurent sur le tableau et la structure est représentée sur les figures 1 et 2.

Les carbones C 53 et C 54 présentent une agitation thermique considérable. Leurs positions atomiques ont, par conséquent, été affinées par synthèses de Fourier. Si la position atomique du carbone C 53 ne présente aucune ambiguïté, celle du carbone C 54, par contre, est incertaine.

Il semble osciller autour de l'axe C 52-C 53 et avoir un maximum de probabilité de présence sur la conformation « éclipsée » [1]. Le coefficient

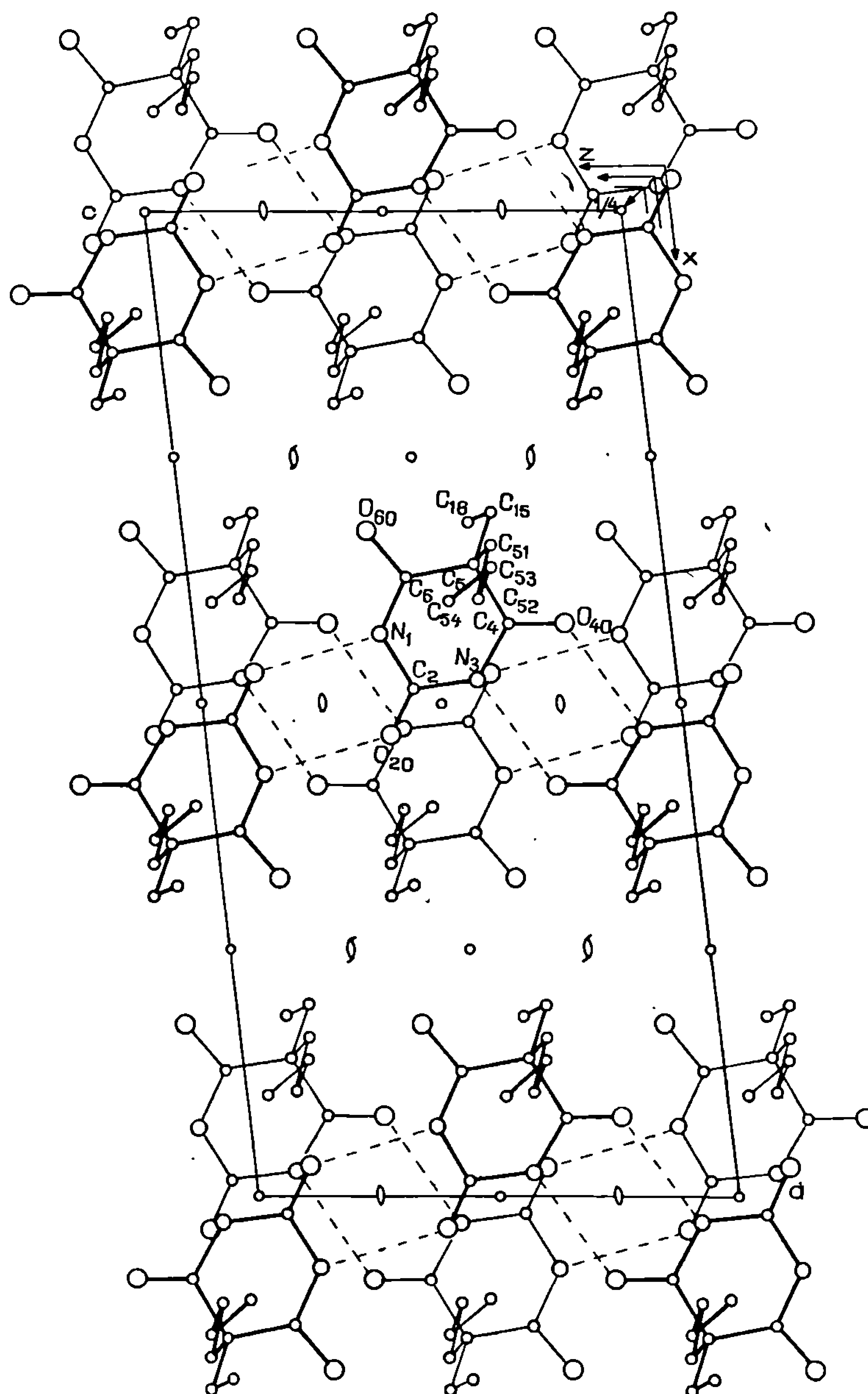


Fig. 1.
Projection de la structure suivant [010].

TABLEAU

	X.	Y.	Z.	B ISO.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	β_{12}.
N (1)....	0,429	0,662	0,612	4,2	0,002 16	0,017 37	0,010 60	0,001 63	0,002 54	0,002 38
C (2)....	0,482	0,649	0,551	4,6	0,002 03	0,015 50	0,009 56	0,000 26	0,000 77	0,001 78
O (20)...	0,534	0,634	0,612	5,5	0,002 01	0,025 99	0,009 92	—0,000 62	0,000 55	0,002 42
N (3)....	0,475	0,649	0,416	4,1	0,002 12	0,018 11	0,008 17	0,001 08	0,000 52	0,001 46
C (4)....	0,418	0,655	0,337	4,6	0,002 00	0,020 04	0,008 48	0,002 20	0,001 26	0,001 16
O (40)...	0,416	0,642	0,221	5,5	0,002 44	0,033 18	0,005 41	—0,000 62	0,001 51	0,001 54
C (5)....	0,359	0,686	0,401	4,5	0,002 10	0,023 42	0,008 06	0,000 98	0,001 78	0,003 15
C (6)....	0,369	0,681	0,549	5,5	0,002 23	0,022 54	0,011 26	—0,000 61	0,001 88	0,004 84
O (60)...	0,326	0,696	0,614	6,8	0,002 72	0,038 91	0,011 73	—0,001 05	0,003 40	0,008 02
C (15)...	0,304	0,599	0,350	6,0	0,001 88	0,030 78	0,016 39	—0,007 06	0,002 12	—0,000 55
C (16)...	0,314	0,472	0,402	8,3	0,003 73	0,023 55	0,030 06	—0,000 95	0,004 58	—0,000 18
C (51)...	0,338	0,813	0,359	7,9	0,004 22	0,022 40	0,017 58	0,008 20	0,002 15	0,006 40
C (52)...	0,389	0,906	0,406	11,3	0,007 49	0,017 80	0,038 12	0,007 82	—0,000 82	0,008 45
C (53)...	0,360	1,028	0,363	21,8	0,015 43	0,024 73	0,045 71	0,005 00	—0,012 87	0,010 06
C (54)...	0,394	1,117	0,456	28,2	0,030 31	0,023 09	0,080 11	0,011 81	0,010 31	0,000 21

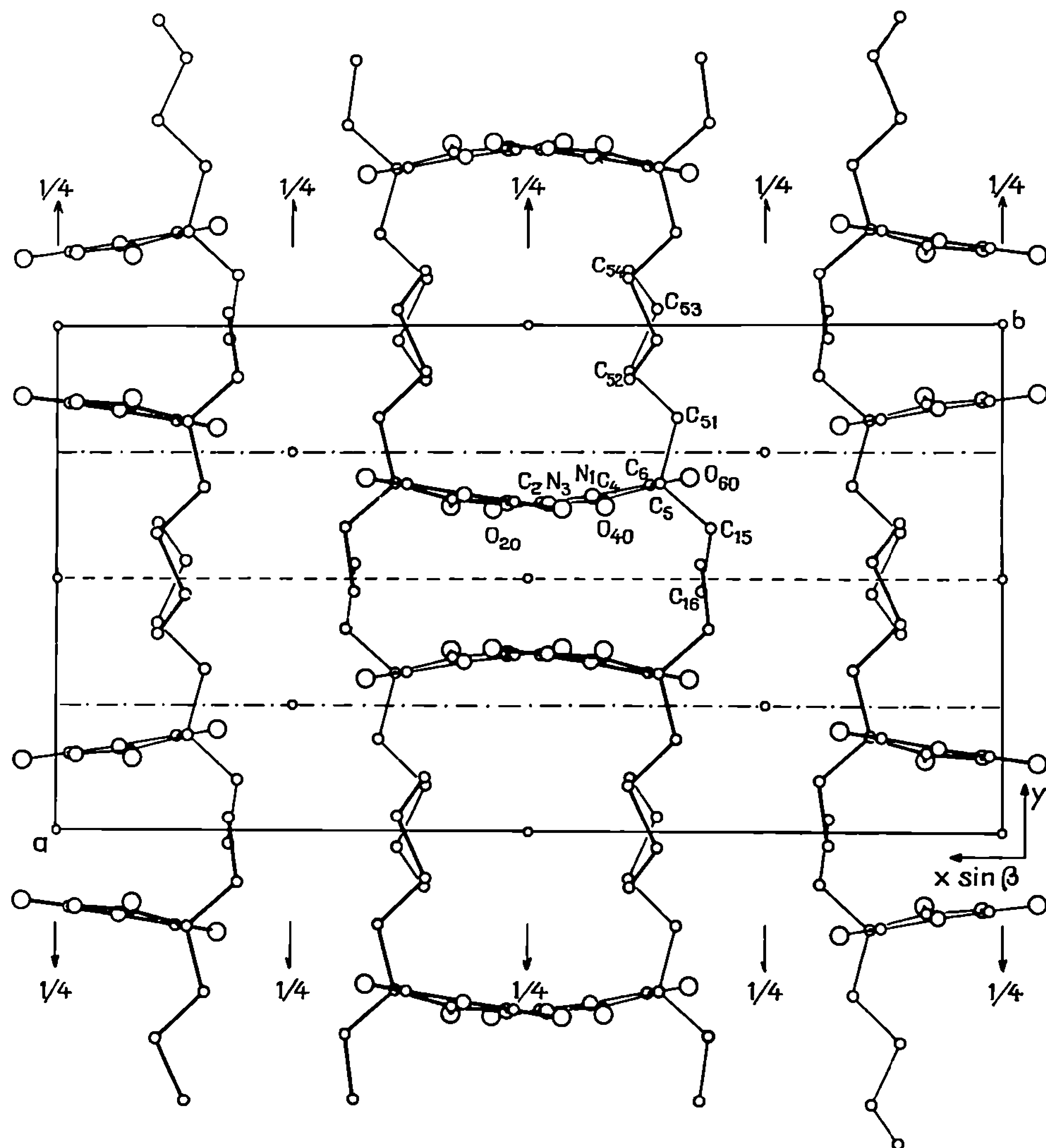


Fig. 2.

Projection de la structure suivant [001].

de reliabilité est actuellement égal à 9,4 %. L'étude de cette structure sera reprise à basse température en vue de préciser la position du carbone C 54.

(*) Séance du 4 janvier 1971.

(1) A. JULG, *Chimie quantique*, Dunod, Paris, 1967.

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude d'une deuxième forme cristalline de l'équilibre tautomère : Amino-2-phényl-5 thiazolinone-4 ⇌ Imino-2-phényl-5 thiazolidinone-4.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon** et Mlle **Renée Bally**, présentée par M. Jean Wyart.

La cristallisation dans l'éthanol de la molécule schématisée par l'équilibre tautomère : amino-2-phényl-5 thiazolinone-4 ⇌ imino-2-phényl-5 thiazolidinone-4 a conduit à l'obtention de deux formes cristallines incolores, l'une constituée par des prismes, l'autre par des aiguilles plates. La première a été étudiée par Mornon et Raveau [1], la seconde (*voir* figure) fait l'objet de cette Note.

Les intensités des taches de diffraction des rayons X (CuK_α) sur un monocristal de cette dernière forme cristalline ont été enregistrées sur chambre de Weissenberg et lues à l'aide d'un densitomètre.

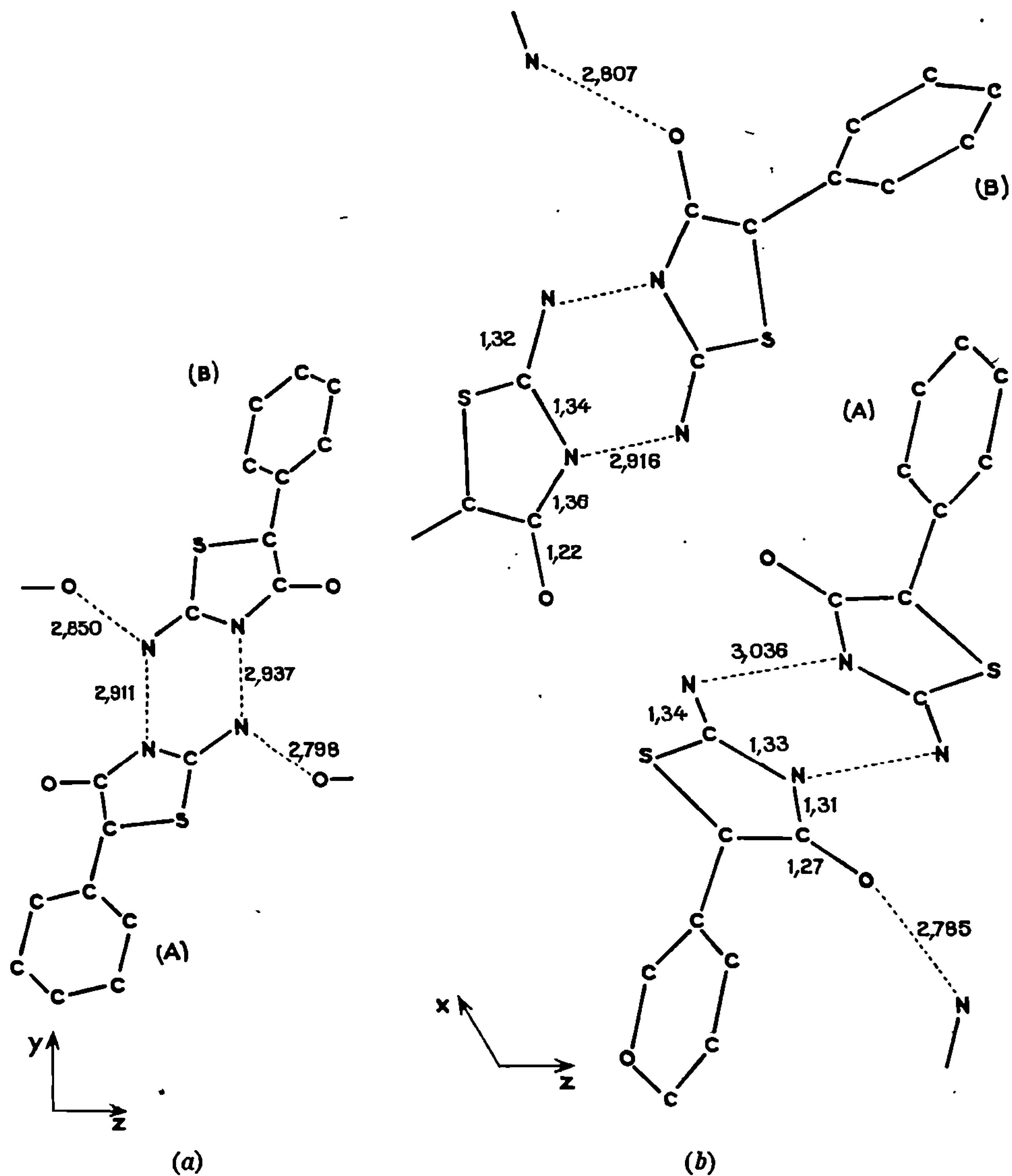
La maille appartient au système monoclinique; le groupe spatial est $P\,2_1/c$ avec les paramètres : $a = 12{,}60$ Å, $b = 5{,}66_5$ Å, $c = 29{,}50$ Å, $\beta = 121°$. La densité impose 8 molécules par maille, soit 2 molécules indépendantes A et B dans l'unité asymétrique.

Tableau I.

Coordonnées atomiques.

	Molécule A.			Molécule B.		
	x.	*y.*	*z.*	*x.*	*y.*	*z.*
S (1).......	0,5684	0,0081	0,6043	0,9636	0,0378	0,4133
O (1).......	0,7288	0,0378	0,5237	0,6729	—0,2740	0,3932
N (1).......	0,4504	0,4076	0,5541	1,0940	—0,2905	0,4858
N (2).......	0,5893	0,2516	0,5326	0,8811	—0,3194	0,4449
C (1).......	0,5320	0,2413	0,5597	0,9824	—0,2092	0,4517
C (2).......	0,6661	0,0660	0,5439	0,7778	—0,2061	0,4078
C (3).......	0,6672	—0,1192	0,5826	0,7970	0,0168	0,3839
C (4).......	0,7971	—0,1773	0,6265	0,7299	0,0146	0,3238
C (5).......	0,8477	—0,3886	0,6214	0,6525	0,2021	0,2953
C (6).......	0,9705	—0,4450	0,6580	0,5922	0,1995	0,2404
C (7).......	1,0420	—0,2877	0,6989	0,6090	0,0167	0,2131
C (8).......	0,9922	—0,0822	0,7042	0,6845	—0,1732	0,2420
C (9).......	0,8676	—0,0229	0,6675	0,7448	—0,1743	0,2975

Les phases des facteurs de structure ont été déterminées par l'emploi de la relation Σ_2 à l'aide d'un programme (programme CENSYM) écrit en FORTRAN par l'un de nous (J.-P. M.). La base de départ (trois réflexions fixant l'origine et trois réflexions de phases arbitraires p_1, p_2, p_3) a été choisie automatiquement ainsi que le développement systématique



(*a*) (*b*)

Organisation des liaisons hydrogène :
(*a*) dans la première forme cristalline;
(*b*) dans la seconde forme cristalline.

des huit possibilités engendrées par l'attribution des valeurs 0 ou π aux paramètres de phase p_1, p_2 et p_3. Les sections de Fourier ont été calculées pour les trois séquences les plus cohérentes. L'une d'entre elles a conduit sans ambiguïté aux coordonnées des 26 atomes indépendants.

Cette version exige un temps d'exécution équivalent à 1 ou 2 cycles d'affinement pour la structure correspondante; elle a été testée par ailleurs avec succès pour trois autres structures. Une seconde version plus élaborée et plus rapide est en cours de montage.

Les positions atomiques ont été ensuite affinées par des méthodes de moindres carrés, d'abord avec l'approximation de blocs moléculaires rigides (programme Vallino), puis avec les atomes indépendants les uns des autres (programme SAPHYR : modification du programme Busing-Levy).

Les résultats sont donnés par le tableau et les schémas et correspondent à un facteur d'accord de 0,089 pour 2 700 réflexions non nulles.

Dans les deux formes cristallines, les molécules se groupent en dimères par l'intermédiaire de fortes liaisons hydrogène N...N. La dimérisation de la première forme s'établit entre les deux molécules indépendantes en dehors des centres de symétrie (2,911 et 2,937 Å); par contre celle de la seconde forme met en jeu deux molécules homologues centrosymétriques (2,916 et 3,036 Å). La cohésion du cristal est également assurée par des liaisons hydrogène NH—O entre molécules non homologues (2,785 et 2,817 Å).

Dans la première structure les longueurs des liaisons C—N, C—O et C—S conduisent à admettre un schéma de résonance possédant environ 1/3 de forme amino, 1/3 de forme imino et 1/3 de formes ioniques et ce de façon identique pour les deux molécules indépendantes. Pour cette seconde structure les deux molécules ne sont pas de même géométrie; la molécule B se rapproche des molécules satisfaisant le schéma de résonance ci-dessus, la molécule A laisse attendre une répartition sensiblement différente.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) *Acta Crystallographica* (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie*
et de Cristallographie
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation de corps très voisins par chromatographie d'échange d'ions : étude théorique de la répartition des espèces dans le cas du développement par déplacement.* Note (*) de MM. **Patrick Conrard** et **Marcel Caude**, présentée par M. Gaston Charlot.

La répartition de deux espèces voisines dans le cas du développement par déplacement est étudiée : un état stationnaire est atteint, et une relation est proposée, qui permet de prévoir la forme du front de séparation dans ce cas.

Soit un mélange renfermant deux constituants A et B. Dans un plateau, les fractions molaires sont x_R et y_R dans la résine, x_S et y_S dans la solution; m est le rapport entre les quantités du mélange présentes dans un plateau, dans la résine et en solution, et x la fraction molaire moyenne de A dans l'ensemble du plateau :

(1) $$x = \frac{m x_R + x_S}{m + 1}.$$

La loi d'action de masses appliquée à la réaction d'équilibre



$$A_S + B_R \rightleftharpoons A_R + B_S$$

donne

(2) $$\frac{x_R \times y_S}{x_S \times y_R} = 1 + \varepsilon,$$

avec $\varepsilon \ll 1$, si A et B présentent des affinités très voisines pour la résine, par exemple dans le cas de deux isotopes.

La somme des fractions molaires dans une phase étant égale à 1, (2) devient

(3) $$\frac{x_R}{x_S} = 1 + \varepsilon(1 - x_R),$$

ce qui, dans le cas où A est présent en quantité très faible dans le mélange, peut s'écrire :

(4) $$\frac{x_R}{x_S} = 1 + \varepsilon.$$

L'équation (4) est valable tout le long de la bande si l'enrichissement reste peu important, soit :

— $\varepsilon \ll 1$;

— le nombre total de plateaux est faible.

En posant

$$\delta = 1 + m + m\varepsilon.$$

on tire de (1) et (4) :

$$x_R = \frac{(m+1)(1+\varepsilon)x}{\delta}, \qquad x_S = \frac{(m+1)x}{\delta}. \tag{5}$$

Supposons que, dans de telles conditions, il existe un état stationnaire. Soit alors z le facteur par lequel il faut multiplier les fractions molaires x_R et x_S d'un plateau pour obtenir celles du plateau suivant.

Si x_{0R} et x_{0S} sont les fractions molaires avant transfert dans le plateau p, celles du plateau $p+1$ seront $x_{0R}z$ et $x_{0S}z$.

Au cours du transfert, la solution du plateau p est mise en contact avec la résine du plateau $p+1$. Il vient donc, dans le plateau $p+1$:

$$x = \frac{m x_{0R} z + x_{0S}}{m+1}$$

soit, d'après (5) :

$$x = \frac{\left[m(1+\varepsilon) + \frac{1}{z}\right] z x_0}{\delta}.$$

Il suffit donc, pour réaliser un transfert, de multiplier x par

$$y = \frac{m(1+\varepsilon) + \frac{1}{z}}{\delta}.$$

Pour progresser d'un plateau, il faut réaliser $m+1$ transferts (1), donc multiplier x par y^{m+1}.

Après les $m+1$ transferts, la fraction molaire x de A dans le plateau $p+1$, doit être égale à celle qui existait dans le plateau p avant les transferts, soit

$$y^{m+1} z = 1.$$

En posant $1/z = u^{m+1}$, cette condition devient

$$u^{m+1} - (1 + m + m\varepsilon)u + m(1+\varepsilon) = 0. \tag{6}$$

La solution à retenir doit être voisine de 1, puisque nous supposons que l'enrichissement est faible.

La résolution de (6) conduit alors à

$$u = 1 + \frac{2\varepsilon}{m+1}$$

et comme $z = u^{-(m+1)}$ avec ε faible :

$$z = 1 - 2\varepsilon.$$

En numérotant les plateaux dans le sens d'une fraction molaire x croissante, à partir du plateau où $x = x_i$ titre du mélange initial, il vient

$$x = x_i(1 + 2\varepsilon)^p.$$

Si le nombre de plateaux P est assez faible pour que $P\varepsilon \ll 1$, cette dernière relation devient

(7)
$$x = x_i(1 + 2p\varepsilon).$$

La répartition des espèces A et B est alors linéaire tout le long de la bande.

Dans le cas où A n'est pas présent en faible quantité, il faut considérer l'équation (3) que nous pouvons écrire $x_R/x_S = 1 + \varepsilon'$, avec $\varepsilon' = \varepsilon(1 - x_R)$.

Dans un domaine où x_R varie peu, il est possible d'employer (7) en remplaçant ε par ε'. D'autre part, ε étant petit et m assez grand (plusieurs dizaines en général), il est possible de confondre x_R et x, et d'écrire :

$$\varepsilon' = \varepsilon(1 - x).$$

En passant du plateau p au plateau $p + \Delta p$, la fraction molaire varie de

$$\Delta x = 2x\,\Delta p\,\varepsilon'.$$

Pour une variation petite dp, toutes les conditions précisées ci-dessus sont valables et

$$dp = \frac{dx}{2\varepsilon x(1 - x)},$$

soit en intégrant :

(8)
$$x = \frac{1}{1 + \frac{1 - x_i}{x_i} \exp - 2p\varepsilon},$$

l'origine étant fixée au plateau pour lequel $x = x_i$.

La bande n'est symétrique que si $x_i = 0{,}5$. Dans tous les autres cas, le plateau $p = 0$ n'est pas au milieu de la bande.

Soit M l'abscisse du milieu de la bande par rapport au plateau $p = 0$.

La moyenne de l'ensemble des titres des différents plateaux doit être égale au titre du mélange initial x_i. Si P est le nombre total de plateaux, la bande s'étend de $M - (P/2)$ à $M + (P/2)$, et nous devons écrire :

$$\int_{M-\frac{P}{2}}^{M+\frac{P}{2}} x(p)\,dp = P x_i,$$

ce qui conduit à

$$\text{(9)} \qquad M = \frac{1}{2\varepsilon}\left[\operatorname{Ln}\frac{1-x_l}{x_l}\,\frac{\exp 2\varepsilon P x_l - 1}{\exp\varepsilon P - \exp\dfrac{\varepsilon P}{2x_l - 1}}\right].$$

A partir des relations (8) et (9), il est alors possible, connaissant le nombre total de plateaux d'une bande, de déterminer son profil à l'état stationnaire : c'est une fraction de courbe bilogarithmique, et il est impossible, avec une bande de longueur finie, d'obtenir les corps A et B à l'état pur.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. PERSOZ, *Thèse*, Paris, 1968.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
École Supérieure
de Physique et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Effets de surface observés dans la chromatographie gaz-liquide de composés perfluorés et d'hydrocarbures avec un hydrocarbure comme solvant.* Note (*) de MM. **Joseph Serpinet** et **Jacques Robin**, présentée par M. Maurice Letort.

Les composés perfluorés donnent lieu en chromatographie gaz-liquide à des phénomènes d'adsorption sévères qui enlèvent toute signification à la notion classique de volume de rétention. Ces phénomènes qui ont lieu à la fois sur des interfaces liquide-gaz et solide-gaz permettent de douter du mouillage des supports silanisés classiques par les phases stationnaires habituelles de la chromatographie.

La notion de volume de rétention absolu V_N ou mieux de volume de rétention par gramme de phase liquide stationnaire V_g^T, corrigé de l'influence de tous les paramètres expérimentaux à l'exception de la température T est aussi fondamentale pour l'identification des composés séparés dans une analyse que pour la détermination de grandeurs thermodynamiques relatives à un soluté dans ce solvant stationnaire.

Malheureusement, à part quelques cas favorables, les interfaces solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz qui délimitent le support soi-disant inerte et le solvant actif sont des sites d'adsorption privilégiés qui compliquent considérablement le phénomène.

Le comportement chromatographique de composés renfermant de longues chaînes perfluorées doit être *a priori* très particulier, car les interactions très faibles de leurs molécules leur confèrent la propriété de s'adsorber en abaissant l'énergie superficielle de toutes sortes de surfaces, qu'elles soient riches en hydroxyles ou constituées de chaînes grasses. L'industrie en a déduit des revêtements à la fois hydrophobes et oléophobes ([1]). En chromatographie, ceci doit entraîner une rétention parasite non seulement sur les supports mais sur les interfaces liquide-gaz les plus variées [([2]), ([3])].

1. Mise en évidence d'un effet superficiel. — Au moyen de mesures à température constante (45,1°C), effectuées sur des colonnes de teneur croissante en docosane, nous avons pu mettre en évidence un effet de surface considérable, le volume de rétention absolu étant très loin de s'accroître proportionnellement à la masse de phase liquide stationnaire présente.

L'appareillage chromatographique est semblable à celui qu'a utilisé Jequier ([6]) dans le même laboratoire. Les temps de rétention sont mesurés sur la base d'une extrapolation à quantité injectée nulle.

Nous avons opéré successivement avec deux supports classiques à base de kieselguhr, le Chromosorb P brut ([7]) (« non acid washed ») et le Chromosorb P traité au diméthyldichlorosilane ([7]) dont les groupes Si—OH superficiels ont été transformés en $—O—Si(CH_3)_3$.

Les solutés étudiés sont l'hexane et l'heptane normal, le perfluorododécane et un composé à chaîne perfluorée et à tête lipophile, $C_8F_{17}-C_2H_5$ [8].

Les figures 1 *a*, *b* et *c*, mettent en évidence une relation linéaire entre le volume de rétention spécifique V_g^T et l'inverse du taux de phase stationnaire t_f exprimé en pourcentage par rapport au support nu, pour les colonnes de support silanisé. Une telle linéarité déjà observée par Bonastre [4] dans des conditions tout à fait différentes ne se présente absolument pas avec les colonnes de support non traité (*fig.* 1 *a'*, *b'* et *c'*).

Mais dans les deux cas, on peut noter la variation considérable du volume de rétention spécifique, sensé être indépendant de tous les paramètres et qui atteint ici un facteur 20 sur un support réputé peu adsor-

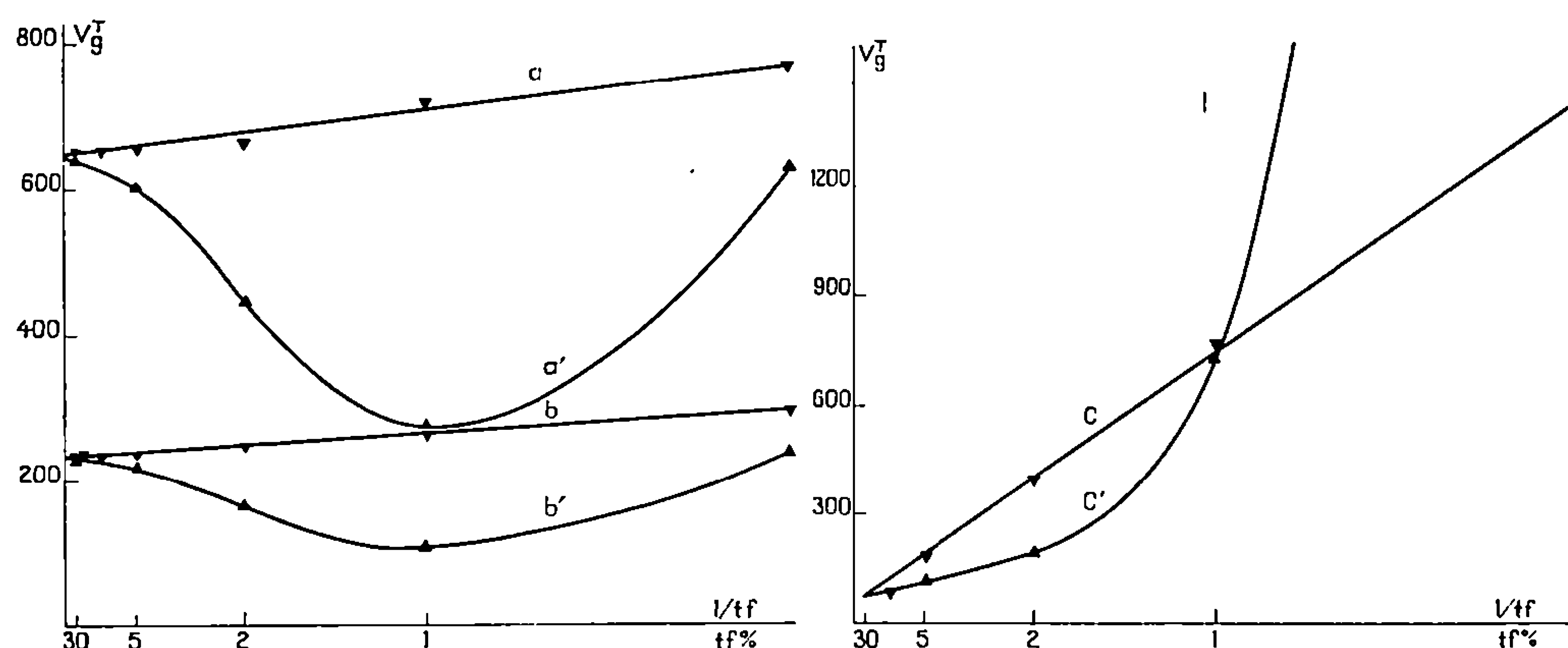


Fig. 1. — V_g^T (cm³) = $f(1/t_f)$.

(*a*) heptane support traité; (*a'*) support non traité;
(*b*) hexane » » (*b'*) » »
(*c*) $C_{12}F_{26}$ » » (*c'*) » »

bant. V_g^T variant relativement peu dans le cas des hydrocarbures, il est facile de montrer que les indices de Kovats perdent également tout leur sens.

2. Interprétation de l'effet de surface et mouillage des colonnes. — Les courbes des figures 1 et les diagrammes ci-dessous (*fig.* 2) exprimant le volume de rétention absolu V_N en fonction de la masse de phase liquide m_f pour trois solutés et des supports silanisés ou non mettent en outre en évidence :

a. une désactivation de l'adsorption du support nu par les premiers pourcentages de phase stationnaire. Ce phénomène est très fort pour le support non traité et les composés fluorés, faible pour le support non traité et les hydrocarbures ou le support traité et les fluorocarbures, indécelable pour les hydrocarbures sur support traité.

d. une chute du volume de rétention spécifique des hydrocarbures sur support non traité avec un minimum pour environ 1 % de phase stationnaire, nettement inférieur à la rétention spécifique des colonnes riches et

cela en dépit de l'adsorption par le support encore sensible à ce taux de phase stationnaire pour les composés perfluorés. Semblable à celui observé par Jequier ([5]) sur colonnes de graphite poreux, ce phénomène est ici beaucoup plus considérable. Son interprétation par un effet de non équi-

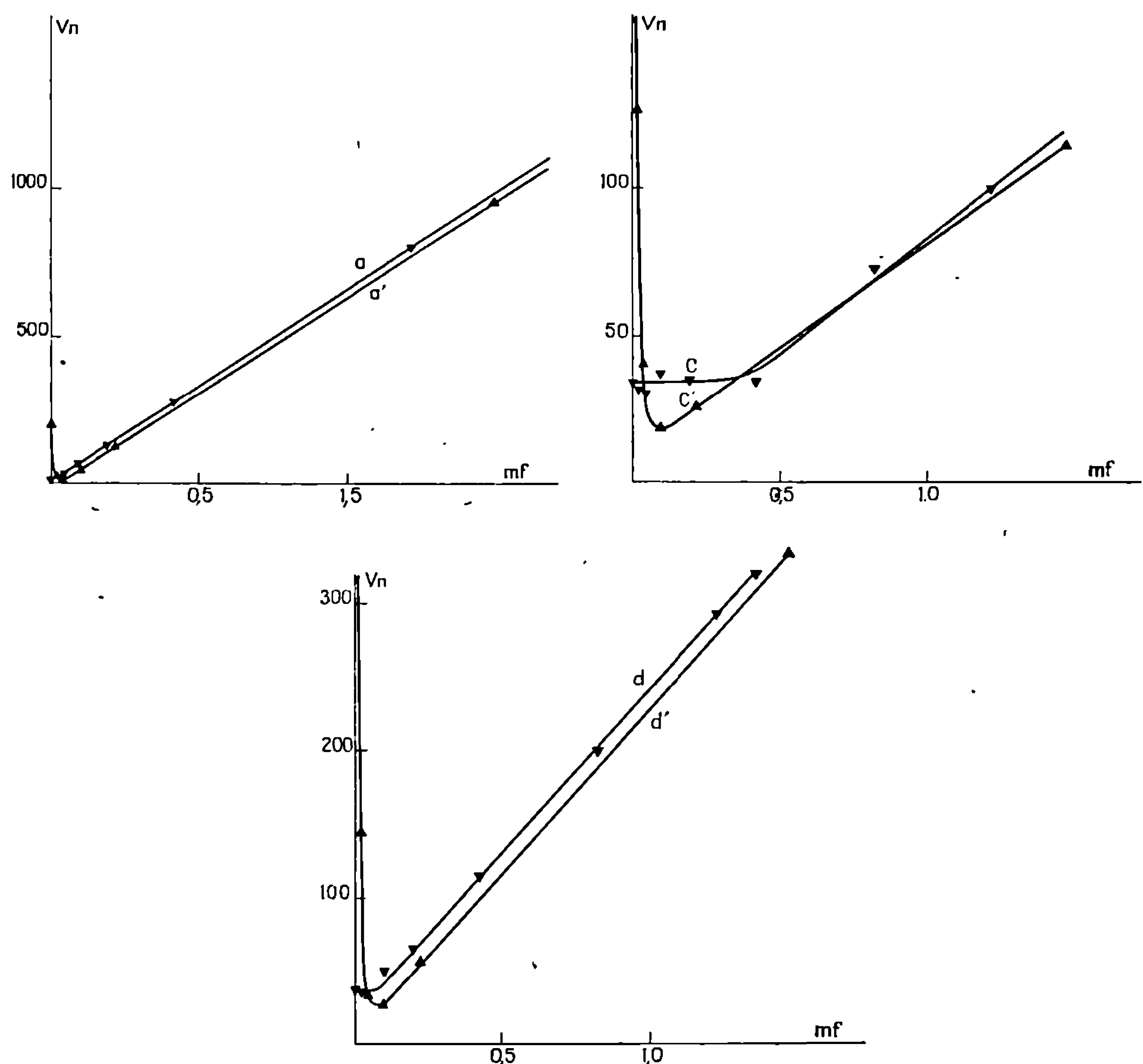


Fig. 2. — V_N (cm^3) = $f(m_f)$ (g).
(*a*), (*a'*), (*c*), (*c'*) mêmes légendes;
(*d*) $C_8F_{17}C_2H_5$ support traité; (*d'*) support non traité.

libre résultant de l'emprisonnement du liquide dans des micropores reste à vérifier dans le cas du Chromosorb.

c. en dépit de l'activité d'adsorption à l'état nu 5 à 20 fois plus grande du support non silanisé vis-à-vis des produits fluorés, et de sa surface plus élevée (4 au lieu de 2,4 m^2/g), la rétention entre 1 et 5 % de phase stationnaire des fluorocarbures sur support non silanisé descend jusqu'à la moitié environ de sa valeur sur support traité au même taux de charge.

Ainsi nous sommes conduits à admettre que la rétention relativement élevée des supports silanisés peu chargés en docosane pour les composés

perfluorés n'est due ni à un effet de solubilité ni à une adsorption sur un film liquide, mais à la persistance de l'adsorption par le support nu mal mouillé par le docosane. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de tout effet du type (*b*) dans le cas du support traité, ceci montrant que les micropores silanisés ne sont plus capables d'absorber les premiers pourcentages de liquide. Enfin, plus directement, la tension superficielle du docosane qui est de 27,5 dynes/cm, a toutes raisons d'être légèrement supérieure à la tension critique de mouillage d'une couche de méthylsiloxane bien que celle-ci soit difficile à mesurer directement dans un matériau poreux.

Nous étendons ainsi une remarque de Kabot (6) pour certains glycols à la quasi-totalité des solvants utilisés en chromatographie en phase gazeuse. S'il se confirme que les phases stationnaires ne forment pas de film à la surface des supports silanisés préparés jusqu'ici, c'est à des supports non traités qu'il faudra s'adresser pour tirer profit des effets de surface considérables mis en évidence, en vue de la détermination de grandeurs superficielles.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) N. L. Jarvis et W. A. Zisman, *Surface Chemistry of Fluorochemicals*, Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Second Ed., 9, p. 707.

(2) R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 347.

(3) D. E. Martire, R. L. Pecsok et J. H. Purnell, *Nature*, 203, 1964, p. 1279.

(4) J. Bonastre, P. Grenier et P. Cazenave, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3885.

(5) W. Jequier, *Thèse Dr Sc.*, Lyon, 9 mars 1970.

(6) F. J. Kabot, J. E. Purcell et L. S. Ettre, cité par P. M. Ottenstein (*Advances in Chromatography*, 3, 1966, réf. 99, p. 193).

(7) Produits « Johns-Manville ».

(8) Procurés par la Société « Ugine-Kuhlmann ».

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un risque d'erreur relatif à l'étude cinétique d'une réaction hétérogène par analyse thermogravimétrique. Cas d'une réaction solide-gaz.* Note (*) de MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Depuis plusieurs années, l'application de la méthode thermogravimétrique à l'étude des réactions hétérogènes s'est de plus en plus répandue. Les réactions solide-gaz ainsi étudiées ont fait l'objet de nombreux travaux ([5]) cités notamment par Delmon dans son *Introduction à la cinétique hétérogène* ([3]). A ce sujet, cet auteur insiste particulièrement sur les précautions expérimentales nécessaires à l'utilisation d'une telle technique impliquant un type de réacteur à lit fixe.

Bien entendu, dans ce cas, il convient aussi d'étudier avant tout très soigneusement les phénomènes de transfert de matière et de chaleur pour que ceux-ci présentent des vitesses suffisamment élevées, susceptibles de ne pas limiter l'acte chimique. Ces conditions étant, pour la plupart des recherches généralement satisfaites, nous voulons insister ici sur une cause d'erreur possible en analyse thermogravimétrique, liées à l'importance d'un processus physicochimique inhérent à la réaction solide-gaz et donc impossible à éliminer et que nous mettrons en évidence en raisonnant sur la réaction du carbone avec l'oxygène moléculaire.

Le Goff, Bonnetain et Letort ([9]) ont montré que cette réaction résultait d'une suite de différents stades diffusionnels et réactionnels, celui relatif à la réaction chimique de surface pouvant se décomposer en particulier en trois étapes ([10]) :

a. Chimisorption de l'oxygène sur des sites de la surface de l'échantillon;

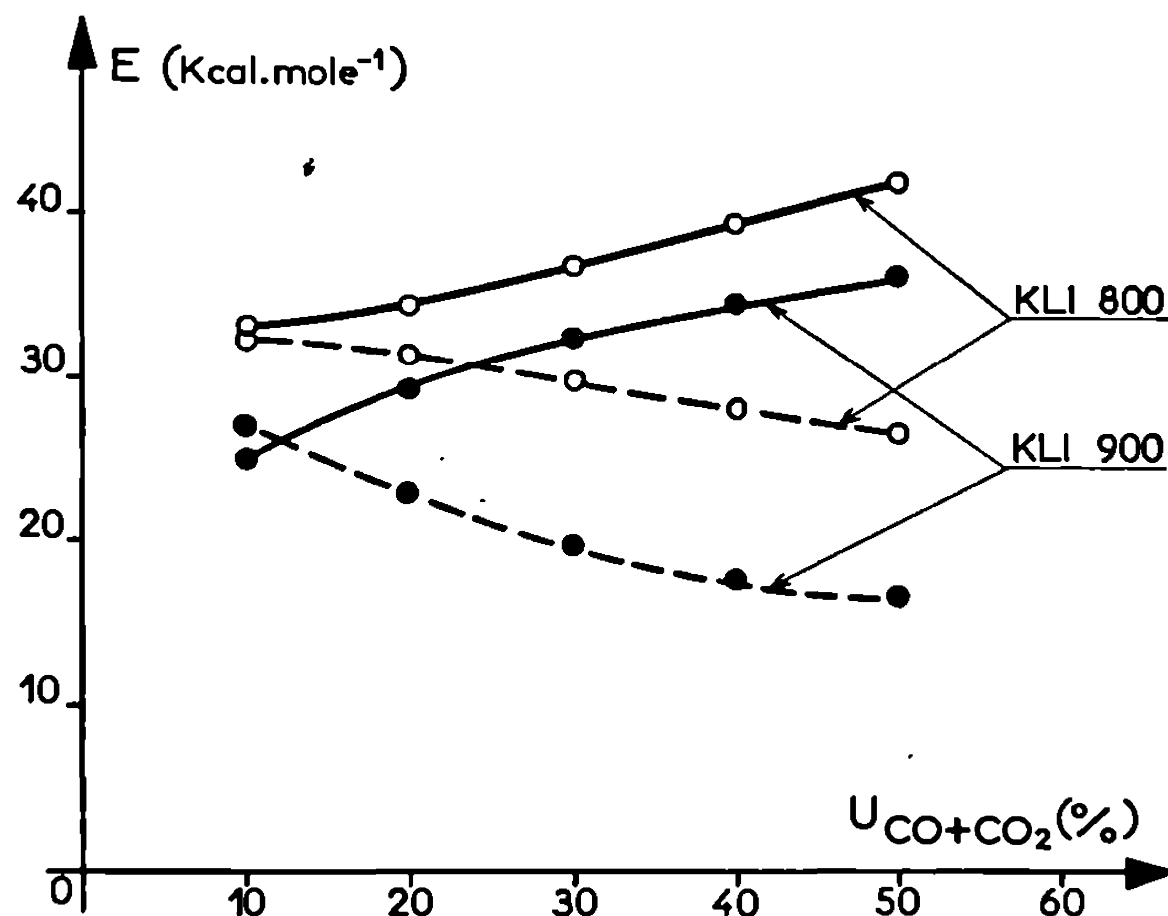
b. Réaction chimique de l'oxygène en phase adsorbée avec formation d'une molécule de CO_2 ou de deux molécules de CO chimisorbées;

c. Désorption du CO et du CO_2, gaz primaires de la réaction.

Étant donné l'hétérogénéité de réactivité des atomes de carbone de surface vis-à-vis de l'oxygène [il existe, en effet, un spectre de réactivité s'étendant des sites actifs aux sites inactifs pour lesquels il peut avoir adsorption d'oxygène sans désorption de CO et de CO_2 ([2]), ([7]), ([8]), ([11]), ([1])], nous nous sommes demandé si, dans le cas où pour l'étape (*a*) la quantité d'oxygène chimisorbé était considérable, c'est-à-dire pour un échantillon présentant une grande surface spécifique, l'exploitation directe des courbes de variations de masse enregistrées sur le thermogramme ne pouvait pas être une source d'erreurs notamment quant à la détermination des facteurs cinétiques : ordre (n) et énergie d'activation (E).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons gazéifié par l'oxygène (teneur en eau $< 10.10^{-6}$) des échantillons de houille flambante de

Klimontöw, traités thermiquement à 800 et 900°C [4]; les gaz primaires de la réaction : CO et CO_2, s'échappant de l'enceinte de la thermobalance, étaient dosés en continu par analyse infrarouge [[11], [12]]. Afin de limiter les effets dus à la diffusion inter- et intragranulaire des gaz réagissants et produits, nous avons disposé le réactif solide (de faible granulométrie : 0,08 à 0,1 mm) sur le fond (pastille de silice frittée) d'une nacelle à bord peu élevé $h = 5$ mm. Compte tenu de la surface du réacteur : 3,80 cm²,



Variations de l'énergie d'activation E
de deux échantillons de carbones KLI 800 et KLI 900
en fonction de leur degré de gazéification U_{CO+CO_2} par l'oxygène :
— Valeur de E calculées à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique (——);
— valeurs de E calculées à partir des résultats de l'analyse infrarouge (- - -).

la couche de l'échantillon étudié (masse initiale, $m_0 = 100$ mg; densités à l'hélium sur grain, 0,08-0,1 mm des échantillons vierges, KLI 800 = 1,66 et KLI 900 = 1,70) était quasiment monogranulaire; le débit d'oxygène était de 36 l.h⁻¹. Dans ces conditions opératoires, la vitesse de la réaction n'était pas limitée par les transferts de chaleur.

Résultats. — Nous avons déjà signalé [4] les différences considérables enregistrées entre les variations, en fonction du taux de gazéification de l'échantillon, des vitesses de réaction (ou d'oxyréactivité) suivant que celles-ci étaient calculées à partir des résultats de la thermogravimétrie ou de l'analyse infrarouge.

Nous notons ici que le facteur ρ_ν

$$\rho_\nu = \frac{V_G - V_T}{V_G},$$

où pour $U_{CO+CO_2} =$ Cte,

V_G, vitesse d'oxydation calculée à partir des résultats de l'analyse infrarouge;

V_T, vitesse d'oxydation calculée à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique,

qui varie comme la quantité d'oxygène chimisorbé, est, d'une part, indépendant de la pression partielle d'oxygène et, d'autre part, pour un degré d'usure constant de l'échantillon, d'autant plus grand que la température d'oxydation θ est basse.

On en déduit que :

1° pour θ et $U = \text{Ctes}$, V_T et V_G sont liées par une relation du type $V_T = kV_G$, où k est une constante indépendante de p_{O_2}; ceci implique que $n_T = n_G$. On trouve effectivement la même valeur pour l'ordre de la réaction à partir des résultats des analyses gravimétrique et infrarouge;

2° ρ_ν étant fonction de θ, les valeurs de E_T et E_G seront différentes, comme le confirment les résultats expérimentaux de la figure 1.

En conclusion, nous pensons donc que, même si l'on se place dans des conditions expérimentales telles que la vitesse de la réaction hétérogène : $C + O_2$ ne soit pas limitée par des phénomènes de transferts de matière et de chaleur, l'exploitation directe des résultats de l'analyse thermogravimétrique peut conduire à d'importantes erreurs.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) R. C. Bansal, F. J. Vastola et P. L. Walker Jr, *Carbon*, 8, 1970, p. 443.
(2) L. Bonnetain et J. Hoynant, *Les Carbones*, Masson, Paris, II, 1965, p. 327.
(3) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris, 1969.
(4) Y. Grillet et H. Guérin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1156.
(5) Cités par H. Guérin, *Les Carbones*, Masson, Paris, II, p. 395.
(6) H. Guérin, T. Siemieniewska, Y. Grillet et M. François, *Carbon*, 1970 (sous presse).
(7) F. M. Lang et P. Maonier, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1251.
(8) H. Le Bail, *Carbon*, 1, 1964, p. 377. Communication au Congrès annuel du G. F. E. C., Dourdan, septembre 1969.
(9) P. Le Goff, L. Bonnetain et M. Letort, *Chem. Engng Se.*, 14, 1961, p. 290.
(10) G. A. L'Homme, *Thèse Doctorat État*, Université de Liège, Liège, 1966, p. 82.
(11) R. Phillips, F. J. Vastola et P. L. Walker Jr, *Carbon*, 8, 1970, p. 197.
(12) V. Wiesmann, *Carbon*, 8, 1970, p. 105.

*(Laboratoire de Chimie des Gaz
et des Combustibles,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91-Orsay, Essonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du bromite de lithium monohydraté.* Note (*) de MM. **Bernard Gurtner** et **André Kalt**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromite de lithium monohydraté $LiBrO_2, H_2O$ cristallise dans l'holoédrie du système orthorhombique; son groupe spatial, déterminé par des clichés de Weissenberg et de Buerger est *Pcab* avec $Z = 8$.

Obtention. — Bien que l'ion bromite soit connu de longue date, ce n'est que récemment que certains bromites alcalins et alcalino-terreux ont pu être isolés à l'état solide [(1) à (4)]. Mais ces composés sont instables et même pour les plus stables d'entre eux, ceux de lithium, seuls les spectres Debye-Scherrer étaient connus (2).

Le bromite de lithium monohydraté a été préparé par recristallisation à partir de bromite de lithium anhydre. 25 g de ce dernier sont ajoutés à 25 cm³ de lithine N/10; on agite le mélange à 30°C jusqu'à saturation. On filtre à cette température et la solution saturée est abandonnée à l'air, toujours à 30°C. On obtient des cristaux tabulaires, jaune clair, de symétrie orthorhombique et de taille souvent supérieure au millimètre.

Tableau.

Spectre de diffraction des rayons X de $LiBrO_2, H_2O$.

Distance observée.	Distance calculée.	Intensité.	Indices.	Distance observée.	Distance calculée.	Intensité.	Indices.
6,65	6,668	60	020	2,255	2,255	10	321
5,03	5,044	5	120	2,187	2,188	35	232
4,69	4,704	20	111	2,112	2,110	15	331
4,02	4,014	30	121	2,076	2,078	10	052
3,86	3,856	50	200	2,031	2,033	20	161
3,330	3,338	100	220	2,005	2,008	5	312
	3,334	–	040	1,946	1,946	3	341
3,216	3,216	25	012	1,930	1,928	20	400
3,056	3,060	5	140	1,853	1,852	10	420
2,981	2,981	10	221	–	1,851	–	401
2,773	2,778	20	141	1,830	1,833	15	411
2,658	2,659	40	032	1,783	1,783	15	351
2,508	2,513	2	202		1,781	–	171
	2,512	–	132	1,657	1,657	25	004
2,465	2,469	30	212	1,632	1,630	10	361
2,399	2,399	10	320		1,629	–	180
2,356	2,359	25	311				
	2,356	–	151				

Des dosages chimiques permettent d'attribuer aux cristaux la formule $LiBrO_2, H_2O$. Néanmoins le produit n'est pas rigoureusement pur et seulement 94 % du brome se trouve à l'état de bromite, 2 % étant sous forme d'hypobromite et 4 % sous forme de bromate (5).

Le diagramme de diffraction des rayons X, enregistré sur une chambre « Philips » de 360 mm de circonférence avec la radiation K_α du cuivre est en bon accord avec celui publié par Diament [2]; les impuretés mises en évidence dans les dosages n'apparaissent pas dans le spectre : toutes les

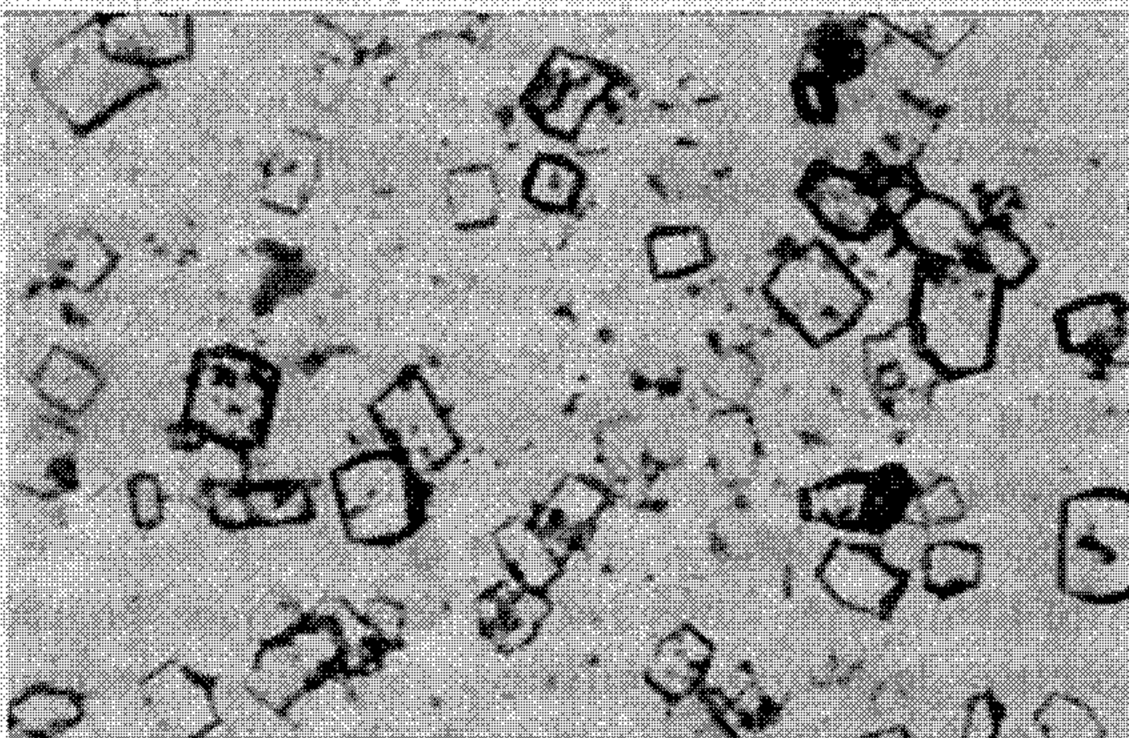


Fig. 1. — $LiBrO_2, H_2O$: cristaux en cours de croissance. (G × 40.)

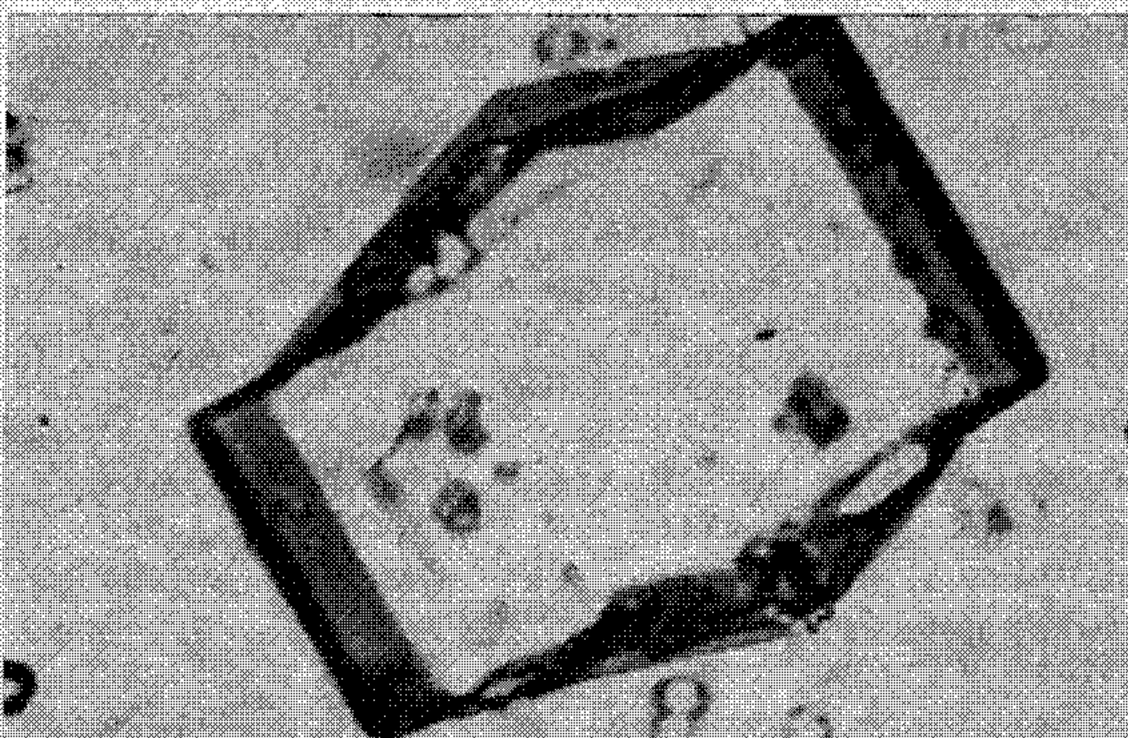


Fig. 2. — $LiBrO_2, H_2O$: un aspect caractéristique. (G × 240.)

raies ont pu être indexées à partir des paramètres cristallographiques du bromite.

Étude radiocristallographique. — Les paramètres cristallographiques ont été déterminés par la méthode du cristal tournant; ils ont été affinés par moindres carrés en utilisant une méthode de régression linéaire, sur l'ensemble des raies du spectre de poudre [6].

En retenant la convention $c < a < b$

$$a = 7{,}713\ \text{Å}, \quad b = 13{,}336\ \text{Å}, \quad c = 6{,}628\ \text{Å}.$$

L'incertitude sur ces valeurs est d'environ 0,005 Å.

Le groupe spatial a été déterminé par clichés de Weissenberg et de précession. Les conditions limitant les réflexions possibles sont :

(hkl), aucune condition; $(hk0)\,k = 2n$; $(h0l)\,h = 2n$; $(0kl)\,l = 2n$.

Ce sont les conditions du groupe spatial P*cab* D_{2h}^{15}.

La densité des cristaux, mesurée à 23°C par immersion dans de la liqueur de Clérici diluée jusqu'à obtention d'un équilibre indifférent est $d_{mes} = 2{,}65 \pm 0{,}02$. On en déduit qu'il y a 8 unités $LiBrO_2$, H_2O par maille élémentaire. La densité calculée est $d_{calc} = 2{,}666$.

La description de la structure du bromite de lithium monohydraté fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) Mme J. Breiss, *Thèse*, Strasbourg, 1959.
(2) R. Diament, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 589.
(3) R. Diament, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1234.
(4) R. Diament et M. Sedivy, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1243.
(5) B. Gurtner, *Thèse*, Strasbourg, 1970.
(6) O. Lindqvist et F. Wengelin, *Arkiv för Kemi*, 28, 1967, p. 179.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie minérale,
École Supérieure
de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner,*
68-*Mulhouse,*
Haut-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet de sels dans le méthanol sur la stéréochimie de la réaction de Wittig.* Note (*) de Mmes Tekla Bottin-Strzalko, Jacqueline Seyden-Penne et Mlle Bianca Tchoubar, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le bilan stéréochimique de la réaction de Wittig entre l'ylure Φ_3P^+—CH^-—Φ et le benzaldéhyde dans le méthanol est influencé par les sels alcalins. Le rapport oléfines *cis/trans* augmente par addition de $NaOCH_3$ et $LiOCH_3$, diminue par addition des iodures correspondants et est pratiquement inchangé par addition de LiCl. Une interprétation est proposée pour l'ensemble de ces résultats.

De nombreux travaux ont montré l'importance d'effet de sels sur la stéréochimie de la réaction de Wittig, lorsque celle-ci est effectuée en milieu aprotique [1]. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée dans ce domaine en milieu protique. Or l'interaction, souvent très énergique, de divers sels avec les solvants protiques peut avoir des répercussions considérables sur le cours des réactions. Il est connu notamment que l'adjonction de certains sels alcalins au méthanol provoque un effet dit « desséchant » : l'activité de l'alcool [2] ainsi que son pouvoir solvatant par liaisons hydrogène diminuent fortement [3]. C'est à cet effet qu'a été attribuée l'influence de l'addition de ces sels sur la vitesse et la stéréochimie de la transposition de Favorsky [4]. Le bilan de cette dernière devient alors voisin de celui qu'on obtient en milieu aprotique.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence de l'addition de sels alcalins sur la stéréochimie de la réaction de l'ylure 2 et du benzaldéhyde, dans le méthanol.

Compte tenu du mécanisme de la réaction de Wittig (schéma A) et des résultats de Jones et Trippett [5] qui ont observé que la stéréochimie de la réaction de l'ylure $\Phi_2P^+(Me)CH^-\Phi$ et du benzaldéhyde change en passant du méthanol au diméthylsulfoxyde, on pouvait penser que l'effet « desséchant » pourrait se répercuter de la même manière sur le bilan stéréochimique de la réaction étudiée. En effet, Jones et Trippett [5] ont montré que le phénomène qu'ils ont mis en évidence en passant du méthanol au diméthylsulfoxyde est dû à une diminution du facteur de réversibilité k_{-E}/k'_E (défini par Schlosser), ce qui se traduit par une augmentation de la proportion d'oléfine *cis* [1]. On pouvait donc penser que l'effet « desséchant » de sels provoquerait la désolvatation des oxyanions des bétaïnes 3 (*érythro*) et 5 (*thréo*), qui sont certainement solvatés par liaison hydrogène dans le méthanol, ce qui conduirait à un résultat analogue à celui obtenu par changement de solvant. Autrement dit, on devrait constater par addition de sels alcalins dans le méthanol une augmentation du rapport des stilbènes *cis* 4/*trans* 6.

Nous portons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus en faisant réagir 0,0025 mole d'ylure 2 avec 0,0025 mole de benzaldéhyde dans 50 cm^3 de méthanol en présence de divers additifs. L'ylure 2 a été préparé, *in situ*, à partir du sel de phosphonium 1, correspondant, par action de méthylate de sodium ou de lithium en excès (0,01 mole)

TABLEAU.

Effet de l'adjonction de sels sur la stéréochimie de la réaction de l'ylure 2 (0,05 mole.l^{-1}) *et du benzaldéhyde* (0,05 mole.l^{-1}) *dans le méthanol après* 1 h *de réaction.*

Base.	Sel ajouté (mole.l^{-1}).		Rapport 4/6.
$NaOCH_3$	–		42/58
	NaI	1	41/59
	NaI	2	36/64
	NaI	3	28/72
	$NaOCH_3$	4,5	54/46
$LiOCH_3$	–		42/58
	LiCl	3	40/60
	LiI	3	30/70
	$LiOCH_3$	2,8	50/50

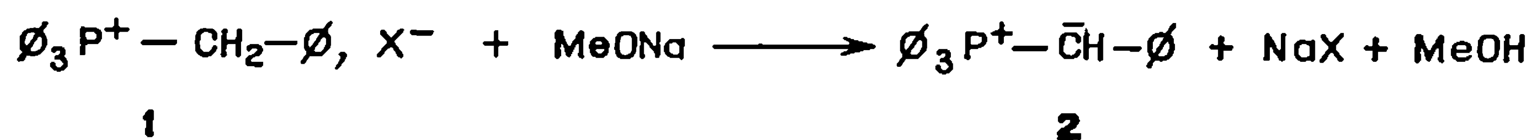
Nous avons vérifié que les stilbènes 4 et 6 ne s'équilibrent pas dans les milieux où nous avons travaillé. Tous les dosages sont effectués par CPG (colonne EGSSX de 2 m, étalon interne : cinnamate de *n*-butyle, dosages à $\pm$ 2 %).

Nous avons, en outre, effectué la réaction dans le HMPT. Le bilan est 4/6 = 54/46.

L'examen du tableau montre que la nature du cation, contrairement à celle de l'anion, a très peu d'influence sur le bilan stéréochimique. Il montre, en outre, que l'effet attendu, c'est-à-dire l'augmentation du rapport 4/6, ne se manifeste que par addition de méthylates de sodium ou de lithium. Avec MeONa 4,5 M, ce rapport est le même qu'en milieu aprotique polaire (HMPT). Le chlorure de lithium n'affecte pas le bilan stéréochimique de la réaction, alors que les iodures de sodium et de lithium conduisent à un résultat inverse de celui que nous escomptions, puisque le rapport 4/6 diminue au lieu d'augmenter.

La confrontation de ces données laisse supposer qu'il y a compétition entre la solvatation de l'anion du sel ajouté par liaison hydrogène avec l'alcool et l'association de cet anion avec le phosphore chargé positivement. Dans le cas du méthylate, base dure, dont la solvatation par liaison hydrogène est très énergique ([6]), c'est l'association avec le méthanol qui l'emporte. Par contre, dans le cas de l'ion iodure, base molle, dont la solvatation par liaison hydrogène est faible ([7]), c'est l'association avec le phosphore

chargé positivement, acide mou, qui devient le phénomène prédominant, c'est pourquoi dans ce dernier cas, on observe une diminution du rapport 4/6. Ce résultat qui est attribuable à une augmentation du facteur de réversibilité peut être rapproché de ceux obtenus par Schlosser dans



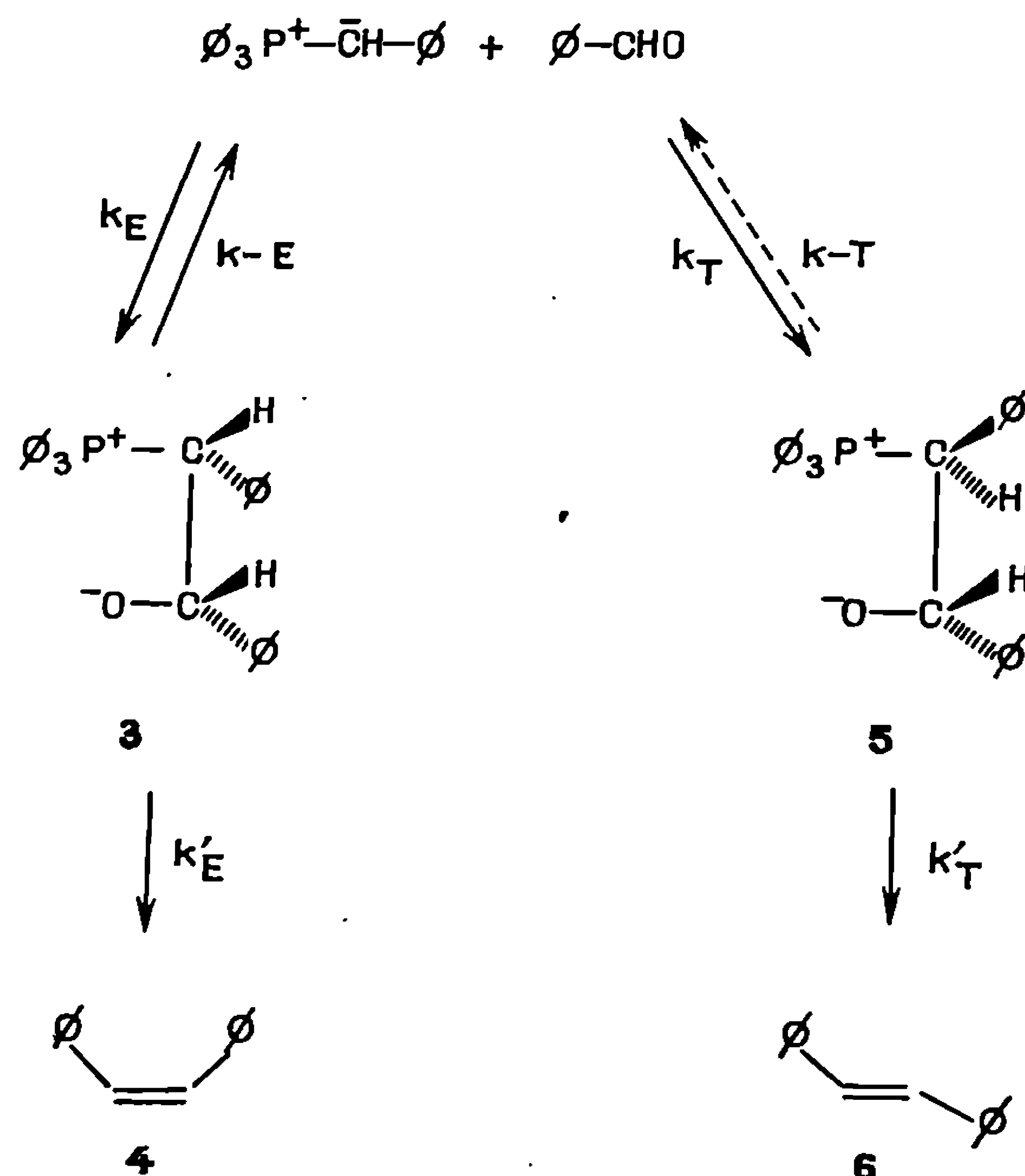


Schéma A.

les solvants peu polaires ([1]). Quant au résultat auquel conduit le chlorure de lithium, il signifie, peut-être, que les deux effets contraires — celui de la désolvatation de la bétaïne par LiCl et celui de son association avec ce même sel — se compensent, si bien que le bilan stéréochimique n'est pas affecté ([8]).

En conclusion, on peut penser que l'influence des sels sur le bilan stéréochimique de la réaction de Wittig dans le méthanol dépend de l'affinité relative de l'anion de l'électrolyte additionné pour le proton du méthanol et pour le phosphore chargé positivement des bétaïnes intermédiaires.

(*) Séance du 1er février 1971.

([1]) M. Schlosser, in *Topics in Stereochemistry*, E. Eliel et N. Allinger Ed., 5, 1970, p. 1; M. Schlosser et K. F. Chrismann, *Ann. Chem.*, 708, 1967, p. 1.

([2]) F. Terrier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1433.

([3]) P. Ackermann, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 156.

([4]) A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80; J. Baliarda et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 582.

([5]) M. E. Jones et S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1090.

([6]) K. Bowden, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 125; R. Schaal et F. Peure, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2636.

([7]) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163; *Advances in physical organic Chemistry*, 5, 1967, p. 184.

([8]) Il est à noter que Schlosser ([1]) a montré que dans les solvants peu polaires, la présence de LiCl influence le bilan stéréochimique de la réaction en diminuant le rapport *cis/trans* des oléfines.

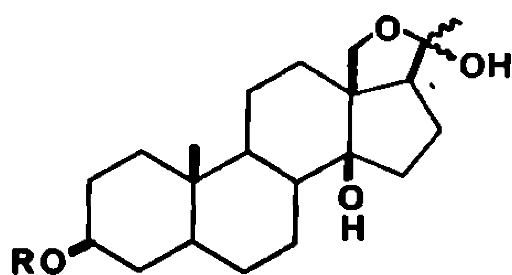
(*Groupe de Recherche du C. N. R. S.* *n*° 12,
2 à 8, *rue Henri-Dunant*,
94-*Thiais*, *Val-de-Marne*.)

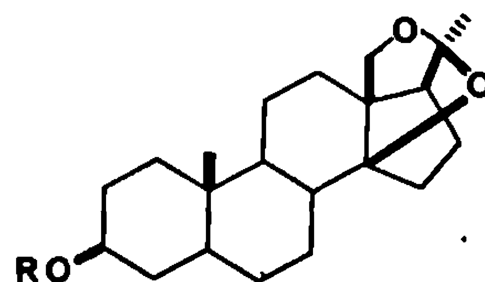
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* CXX ([1]). *Synthèse partielle de l'holantogénine et de l'anhydro-holantogénine.* Note (*) de

MM. **Patrick Choay, Claude Monneret** et **Qui Khuong-Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

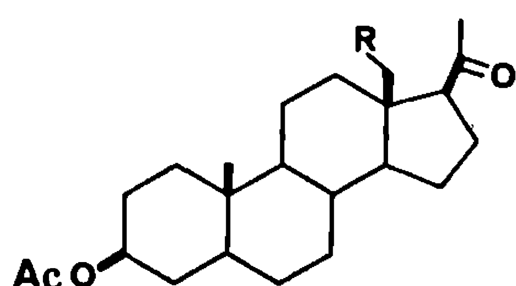
La synthèse de l'holantogénine, 1, est réalisée à partir de la diacétoxy-3β, 18 prégnane-5α one-20, en introduisant une fonction OH-14β selon les méthodes classiques. Cette synthèse confirme les structures proposées pour l'holantogénine, 1, et l'anhydro-holantogénine, 2.

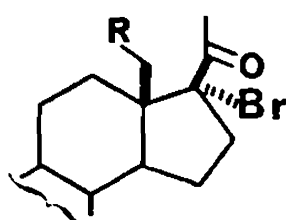
L'étude chimique des feuilles de l'*Holarrhena antidysenterica* (Roxb.) Wall. a conduit à l'isolement d'alcaloïdes stéroïdiques appartenant à la nouvelle classe des amino-glycostéroïdes ([2]), les holantosines A, B, C et D. L'amino-sucre des holantosines A et B, la D-holosamine, est un désoxy-4 amino-4 D-cymarose dont la synthèse a été réalisée à partir du D-glucose [([2]), ([3])]. Celui des holantosines C et D ([4]), la L-holantosamine, est un désoxy-4 amino-4 L-oléandrose dont la synthèse est en cours. La synthèse totale des holantosines nécessite, en plus de celle du sucre aminé , celle de la génine, naturellement entreprise dans notre laboratoire. Wehrli et coll., au cours d'une étude générale de la préparation de stéroïdes substitués en 18 et en 14, ont décrit une synthèse partielle de l'anhydro-holantogénine ([5]). Ceci nous conduit à publier nos résultats d'ailleurs très voisins de ceux des auteurs suisses.

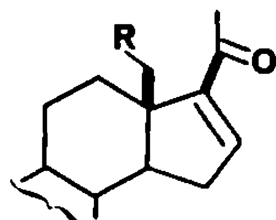


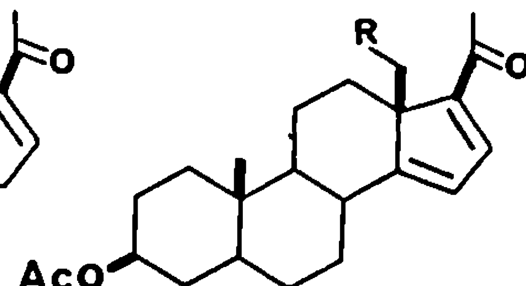


1, holantogénine, R = H; 2, anhydro-holantogénine, R = H;
3, holantosine A, R = D-holosamine; 4, holantosine B;
5, holantosine C, R = L-holantosamine; 6, holantosine D.

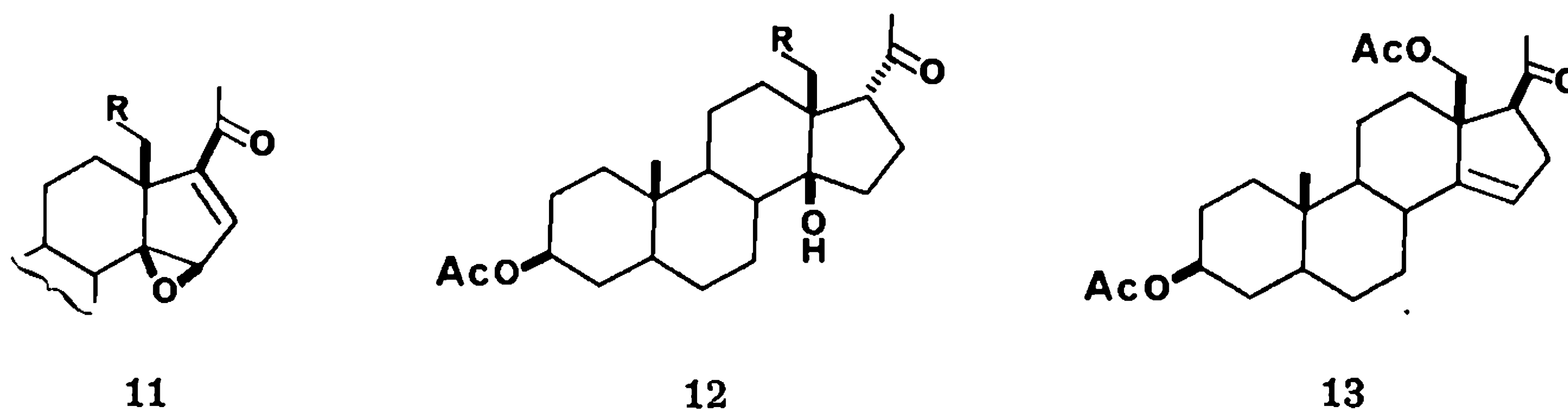








7 8 9 10

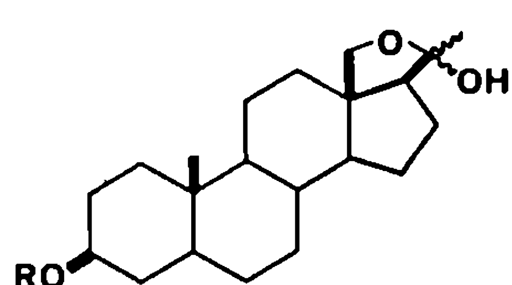


Une fonction hydroxy-14 β peut être introduite dans un stéroïde ne comportant pas de groupement en 18, selon le procédé suivant ([6]) : l'acétoxy-3 β prégnane-5 α one-20, 7 (R = H), est bromée pour donner 8 (R = H) qui est débromé en cétone insaturée 9 (R = H); on introduit une seconde double liaison par bromation et débromation et obtient la diénone 10 (R = H) qui est époxydée pour donner 11 (R = H). L'hydrogénation catalytique de l'époxyde conduit au stéroïde hydroxy-14 β céto-20, avec en majorité l'épimère 17 β-H, 12 (R = H).

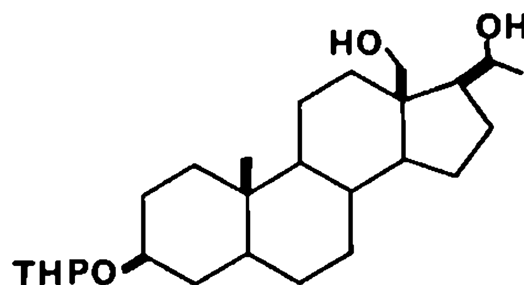
Il était important de savoir, tout d'abord, si cette technique pouvait être appliquée à un stéroïde comportant un groupement fonctionnel en 18. La diacétoxy-3 β, 18 (5 α)-prégnène-14 one-20, 13, est obtenue facilement par traitement des holantosines par l'anhydride acétique, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique [([2]), ([3])]. 13 conduit directement à 10 (R = OAc) par bromation au moyen du N-bromosuccinimide avec irradiation ([7]), suivie de débromhydratation par chauffage dans le diméthylformamide. La diénone 10 (R = OAc) n'a pas été obtenue cristallisée : spectre infrarouge : 1735, 1650, 1595, 1240 et 1030 cm^{-1}; spectre ultraviolet : λ_{max} 312 nm, ε 6 500 (éthanol); RMN (CCl_4) : *s*, τ 9,00 (CH_3-19), *s*, τ 8,22 ($COCH_3$-18), *s*, τ 8,05 ($COCH_3$-3), *s*, τ 7,75 (CH_3-21), AB, τ 5,70 et 5,32 (J = 10Hz) (CH_2-18), Dd, τ 5,07 (J = 2,5 Hz, J′ = 1,5 Hz) (H-15), *d*, τ 2,94 (J = 2,5 Hz) (H-16). L'époxydation par une mole d'acide *p*-nitroperbenzoïque donne l'époxyde 11 (R = OAc), non cristallisé : $[\alpha]_D + 60^o$ ($CHCl_3$); RMN : *s*, τ 9,12 (CH_3-19), *s*, τ 7,98 ($COCH_3$-18) et ($COCH_3$-3), *s*, τ 7,74 (CH_3-21), *d*, τ 6,24 (J = 1,5 Hz) (H-15), *d*, τ 3,14 (J = 1,5 Hz) (H-16), AB, τ 5,73 et 5,20 (J = 11 Hz) (CH_2-18); spectre de masse : $M^+ = 430$.

L'hydrogénation catalytique de l'époxyde conduit à la cétone-alcool 12 (R = OAc), non cristallisée : $[\alpha]_D - 20^o$ (dioxanne); spectre infrarouge : 3 600, 3 300, 1740, 1715 cm^{-1}; dichroïsme circulaire (dioxanne) : λ 291 nm, Δε — 1,9 [épi-17 holacurtine ([8]), λ 291 nm, Δε — 1,86, confirmant la stéréochimie 17 β-H]; RMN : *s*, τ 9,18 (CH_3-19), *s*, τ 7,98 ($COCH_3$-3), *s*, τ 7,94 ($COCH_3$-18), *s*, τ 7,82 (CH_3-21), AB, τ 5,71 et 5,46 (J = 12 Hz) (CH_2-18); spectre de masse : M-18 à *m/e* 416.

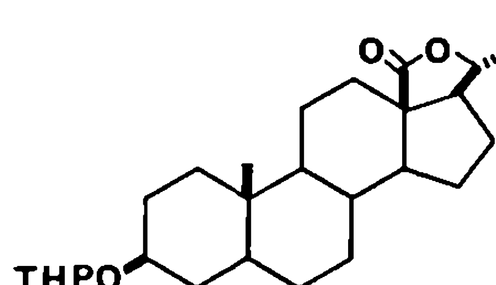
La saponification (KOH/MeOH, 0,5 N) de 12 (R = OAc) conduit à l'holantogénine, 1, qui donne l'anhydro-holantogénine 2 par sublimation.



14



15



16

Le dérivé 10 (R = OAc) a, d'autre part, été préparé à partir de l'acétoxy-3 β hydroxy-18 prégnane-5 α one-20 (hémiacétal 18 → 20), 14, suivant une voie parallèle à celle décrite par Wehrli [8]. 14 peut être obtenu à partir de l'acétoxy-3 β prégnane-5 α one-20, 7 (R = H), par fonctionnalisation en 18 suivant Wettstein et coll. [9] ou, dans le cadre des recherches de notre laboratoire sur la paravallarine, à partir de la lactone 16 [10]. La lactone 16, dont la fonction hydroxy-3 β est protégée sous forme de tétrahydropyrannyloxy, donne par réduction par $LiAlH_4$ le diol 15. Celui-ci est oxydé sélectivement selon Oppenauer (isopropylate d'aluminium/cyclohexanone) en 14 (R = THP) donnant 14 (R = H) par hydrolyse dans l'acide acétique aqueux.

L'ouverture de l'hémiacétal, 14, ne peut être réalisée par l'anhydride acétique en présence d'acide *p*-toluènesulfonique. Cette technique, qui est préparative avec les holantosines, ne semble donner de bons résultats que dans le cas d'hémiacétal 18 → 20 possédant, soit une fonction OH-14 β, soit une double liaison Δ^{14}.

Le traitement de 14 (R = H) dans l'anhydride acétique/pyridine à 110° a donné un mélange à parties égales de 14 (R = Ac) et de diacétoxy-3 β, 18 prégnane-5 α one-20, 7 (R = OAc) dont on sépare les constituants par chromatographie. Le céto-diester, 7 (R = OAc) présente les constantes suivantes : F 110° (hexane), $[\alpha]_D + 71°$ ($CHCl_3$), spectre infrarouge : 1735, 1710, 1250 et 1025 cm^{-1}; RMN : *s*, τ 9,18 (CH_3-19), *s*, τ 8,05 ($COCH_3$-18), *s*, τ 8,00 ($COCH_3$-3), *s*, τ 7,82 (CH_3-21), AB, τ 6,22 et 5,90 (J = 11 Hz) (CH_2-18); $C_{25}H_{38}O_5$ = 418,55 (calculé %, C 71,74; H 9,15; O 19,11; trouvé %, C 72,06, H 9,23; O 18,79).

Le traitement par le N-bromosuccinimide, avec irradiation, donne la cétone bromée, 8 (R = OAc) : F 158° (éther), $[\alpha]_D - 77°$ ($CHCl_3$) ; spectre infrarouge : 1750, 1740, 1700, 1240 et 1040 cm^{-1}; RMN : *s*, τ 9,17 (CH_3-19), *s*, τ 8,02 ($COCH_3$-3), *s*, τ 7,99 ($COCH_3$-18), AB, τ 6,2 et 5,7 (J = 12 Hz) (CH_2-18); $C_{25}H_{37}O_5Br$ = 497,46 (calculé %, C 60,36; H 7,49; O 16,09, Br 16,06; trouvé %, C 60,26; H 7,45; O 16,19; Br 16,20).

La cétone bromée 8 (R = OAc) a été chauffée à 120° dans le diméthylformamide, pendant une nuit. On obtient la cétone insaturée 9 (R = OAc) : F 135° (hexane), $[\alpha]_D + 47°$ ($CHCl_3$); spectre ultraviolet : λ_{max} 240 nm, 6 600; RMN : *s*, τ 9,13 (CH_3-19), *s*, τ 8,06 ($COCH_3$-3), *s*, τ 8,00 ($COCH_3$-18),

s, τ 7,74 (CH_3-21), AB, τ 5,97 et 5,62 (J = 11 Hz) (CH_2-18), *m*, τ 3,17 (H-16); spectre de masse : $M^+ = 416$ ($C_{25}H_{36}O_5$).

La bromation de 9 (R = OAc) par le N-bromosuccinimide, avec irradiation suivie de débromhydration par chauffage dans le diméthylformamide, conduit au dérivé 10 (R = OAc) en tous points identique à celui préparé à partir de 13.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) L. Lacombe, F. Khuong-Huu, A. Pancrazi, Q. Khuong-Huu et G. Lukacs, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 668.

(2) M.-M. Janot, Q. Khuong-Huu, C. Monneret, I. Kaboré, J. Hildesheim, S. D. Géro et R. Goutarel, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 1695.

(3) J. Hildesheim, S. D. Géro, Q. Khuong-Huu et C. Monneret, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2849.

(4) Q. Khuong-Huu, C. Monneret, I. Kaboré, P. Choay, J. M. Tékam et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(5) B. P. Schaffner, L. Berner-Fenz et H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1970, p. 2266.

(6) Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser et E. Angliker, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 385.

(7) R. V. Schock Jr et W. J. Karpel, U. S. Patent, 1.684.963, 1954.

(8) M.-M. Janot, P. Devissaguet, Q. Khuong-Huu, J. Parello, N. G. Bisset et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1405.

(9) C. Meystre, K. Heusler, J. Kalvoda, G. Anner et A. Wettstein, *Experientia*, 17, 1961, p. 475; *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1317.

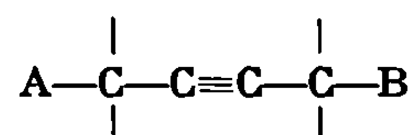
(10) Ad. Cavé, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1968.

(Institut
de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation et utilisation de lithiens d'amino éthers alléniques.* Note (*) de MM. **Richard Mantione** et **Bernard Kirschleger**, présentée par M. Henri Normant.

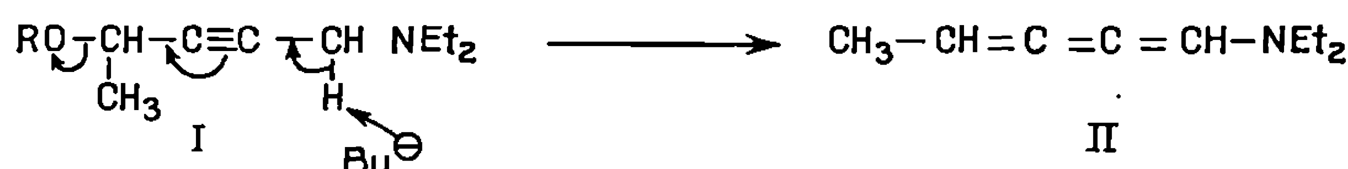
Le traitement des amino-éthers acétyléniques I et VI par le butyl-lithium permet la préparation rapide et totale de lithiens d'amino éthers alléniques. Ceux-ci sont aptes à subir des condensations variées. Lorsqu'ils sont porteurs d'un hydrogène sur le carbone sp_2 en α de l'éther, ces nouveaux alléniques peuvent être métallés une seconde fois et fournir après condensation, des aminoéthers tétra substitués. Tous les composés obtenus sont des éthers alléniques, donc potentiellement porteurs d'un groupe carbonyle.

Le comportement des acétyléniques bifonctionnels en présence d'agents basiques a fait l'objet de plusieurs études dans notre laboratoire, ce qui nous a permis de préparer des composés alléniques [(1), (2)] ou cumuléniques (3) fonctionnels. Ces derniers sont obtenus par l'action du butyllithium sur les composés du type :



A, éther, thioéther; B, éther, thioéther, acétal, thioacétal.

A la suite de ces résultats, nous avons envisagé la préparation de l'amine cumulénique II en traitant l'aminoéther acétylénique I par le butyllithium.

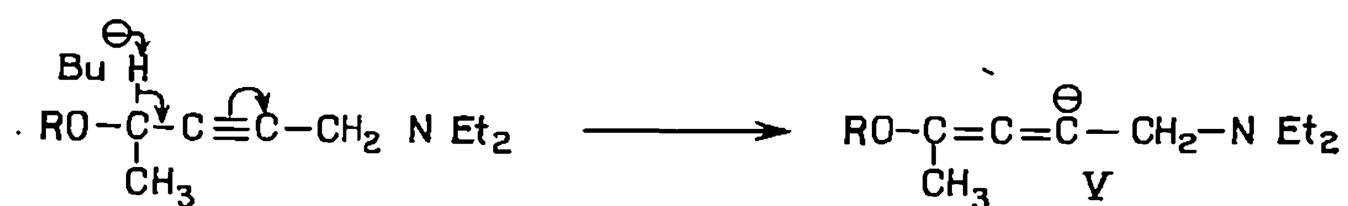


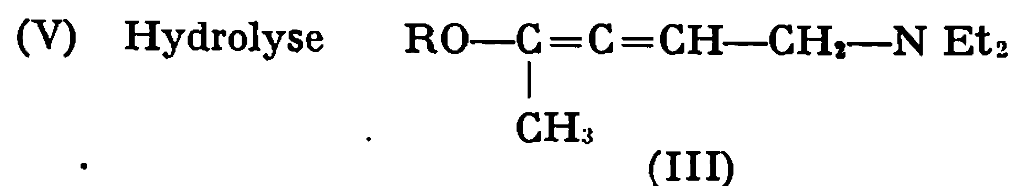
Afin de favoriser cette réaction, l'aminoéther choisi possédait une substitution en α de l'éther (4).

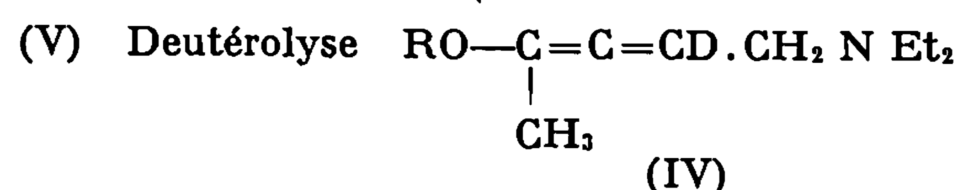
En fait, si la présence d'un composé cumulénique est décelée à l'infrarouge (2 060 cm^{-1}), celui-ci n'est présent qu'à l'état de trace car il est invisible dans le spectre de résonance magnétique nucléaire. Il se forme principalement l'aminoéther allénique (III). Si l'hydrolyse est effectuée par l'eau lourde, l'allénique (IV) possède un deutérium sur le carbone sp_2 en β de l'amine. Le mécanisme suivant fait appel au carbanion allénique (V).

Un équivalent de butyl-lithium est suffisant pour la préparation du lithien V.

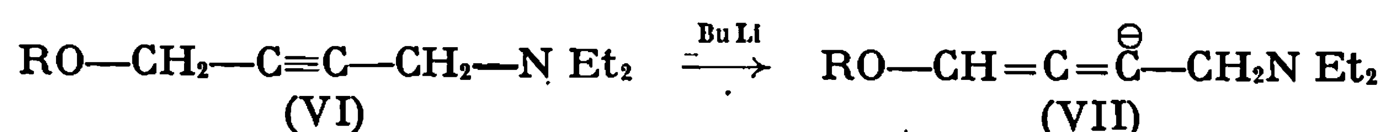
Avec l'aminoéther acétylénique (VI), on pourrait penser que l'emploi de deux équivalents de butyl-lithium conduirait au dianion allénique (VIII), mais l'expérience montre qu'il ne se forme que le monoanion (VII), contrai-

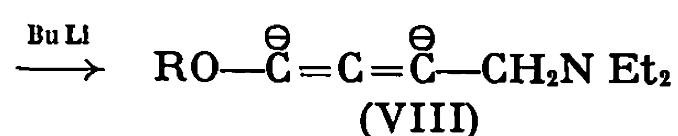


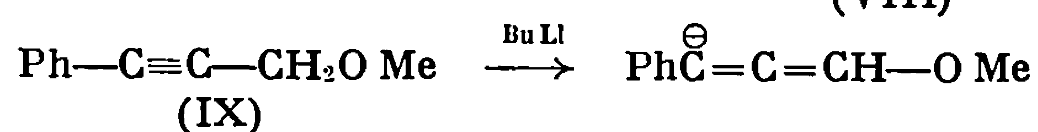


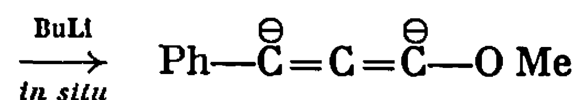


rement à l'éther propargylique (IX) pourvu d'un substituant aromatique, pour lequel le dianion allénique est préparé à — 80° (2).







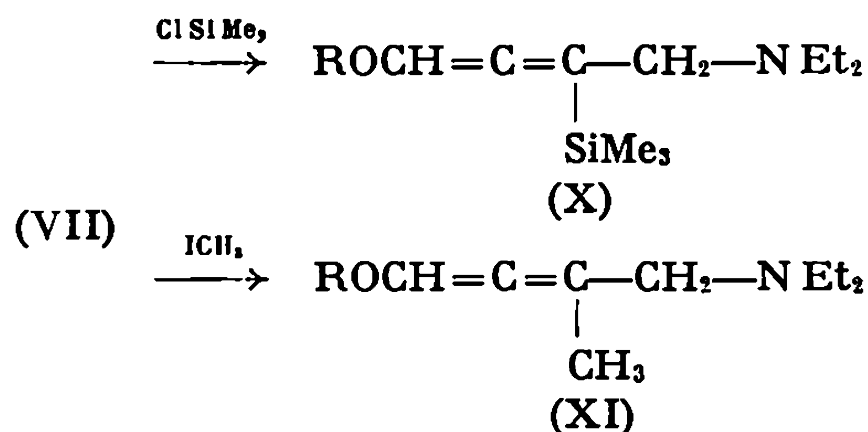


Les lithiens des éthers alléniques se prêtent à des condensations aisées avec divers réactifs et les rendements en produits distillés sont élevés. Les constantes physiques de ces composés figurent dans le tableau.

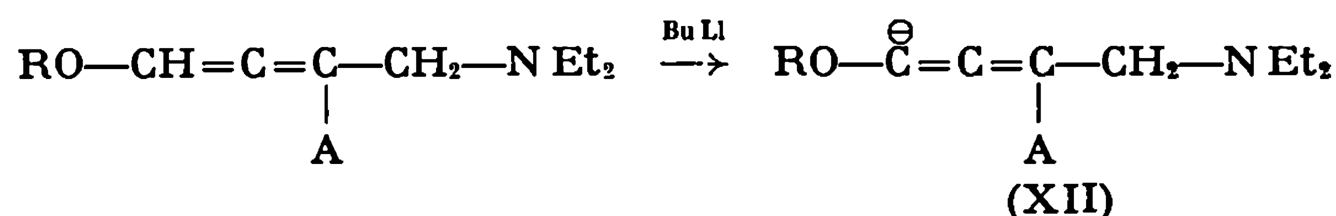
TABLEAU.

ROC(B)=C=C(A)—CH₂—N Et₂.

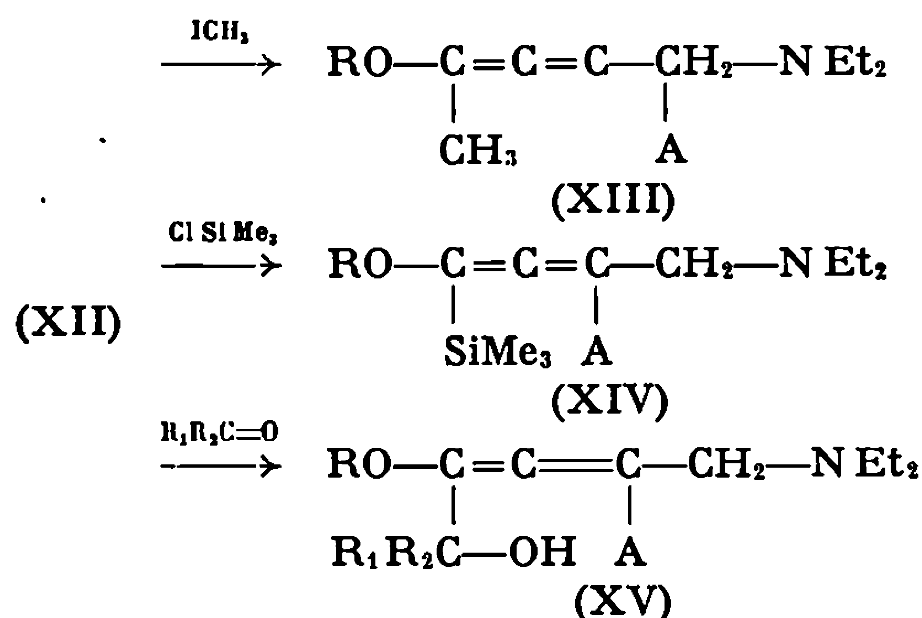
R.	A.	B.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt.	Microanalyse calculé.	Microanalyse trouvé.
Me_3C.......	H	$SiMe_3$	74/0,6	1,4640/24	70	C 66,91 H 11,52	67,00 11,63
Me_3C.......	H	Me	65/1	1,4597/23	85	C 74,67 H 12,00	75,00 11,86
Et.........	Me	H	97/18	1,4680/22	80	C 72,13 H 11,47	72,27 11,62
Me_3C.......	$SiMe_3$	Me	57-59/0,4	1,459/20	75	C 67,84 H 11,66	67,65 11,80
Me_3C.......	$SiMe_3$	$SiMe_3$	84-86/0,4	1,4670/22	80	C 63,34 H 11,43	63,31 11,42
Me_3C.......	Me	Me	65/1	1,4597/23	85	C. 74,67 H 12,00	75,00 11,86
Me_3C.......	Me_2COH	Me	75-77/0,2	1,4605/22	70	C 71,38 H 11,52	71,33 10,99
Me_3C.......	Me_2COH	$SiMe_3$	94-100/0,6	1,4679/23	70	—	—



Les alléniques (X) et (XI) sont facilement métallés par le butyl-lithium et aptes à subir des condensations ultérieures



Les nouveaux carbanions (XII) sont stables à température ambiante.



Tous les composés décrits présentent des microanalyses correctes. Leur structure a été déterminée par l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge.

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation des aminoéthers (I) et (VI), facilement accessibles, constitue une voie synthétique pratique pour l'élaboration en une ou deux étapes, d'aminoéthers alléniques purs possédant de nouvelles fonctions sur les carbones alléniques.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) R. Mantione, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4523.
(2) R. Mantione et Y. Leroux, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
(3) R. Mantione, A. Alves, P. P. Montijn, G. A. Wildschut, H. J. T. Bos et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim.*, 89, 1970, p. 97.
(4) P. P. Montion, H. M. Schmidt, J. H. Van Boom, H. J. T. Bos, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 27.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e et Laboratoire de Chimie organique physique, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Protonation de complexes sigma-propargyliques.*

Note (*) de MM. **Jean Benaïm**, **Jean-Yves Mérour** et **Jean-Louis Roustan**, présentée par M. Henri Normant.

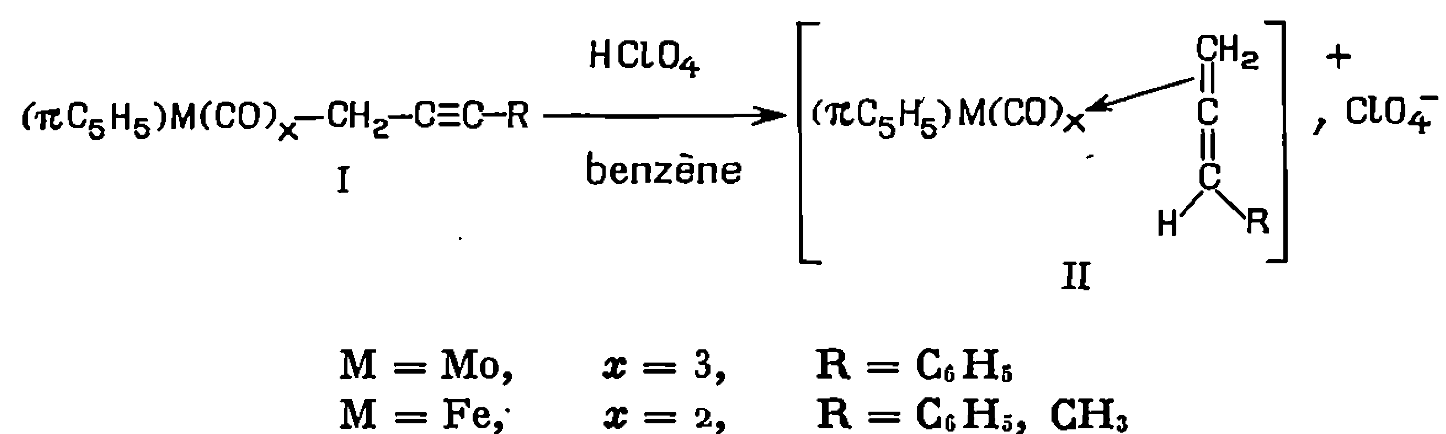
Les complexes propargyliques du fer et du molybdène conduisent, par l'action de H^+, à des complexes π-alléniques par l'intermédiaire d'un carbocation vinylique.

Les complexes sigma β-insaturés donnent facilement des réactions du type $E_{1/2}(+ H^+)$ [nomenclature de White (1)]. Tel est le cas de composés sigma, allyliques [(2), (3), (4)], β-cétoniques (5), β-nitriles (6).

L'aptitude à une réaction du type $E_{1/2}(+ H^+)$ de composés propargyliques précédemment synthétisés [(7), (8)] a été étudiée.

Deux études relatives à ce sujet ont été publiées [(9), (10)], mais il a été montré, par la suite, que les deux composés utilisés n'avaient pas la structure propargylique [(7), (10)].

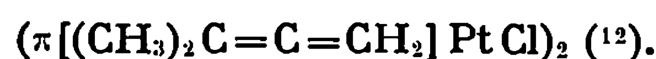
La protonation des composés I s'effectue dans le benzène par l'acide perchlorique anhydre (l'anion ClO_4^- est utilisé du fait de son faible pouvoir nucléophile).



M = Mo, $x = 3$, R = C_6H_5
M = Fe, $x = 2$, R = C_6H_5, CH_3

Le produit de réaction II précipite, il est lavé au benzène, au chlorure de méthylène et recristallisé dans le mélange SO_2 liquide-éther (Rdt 40 %). Avec M = Mo, le composé isolé n'a pu être purifié du fait de son instabilité. La formation de phénylallène est toutefois mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse.

La complexation d'une double liaison déplace vers les champs forts la résonance des protons portés par celle-ci (13). La comparaison des spectres de l'allène complexé et non complexé montre que la coordination au métal s'effectue par la double liaison non substituée. Les protons du type A sont déplacés vers les champs forts de $0{,}5 . 10^{-6}$, ce qui est du même ordre de grandeur que le déplacement observé pour le complexe


$(\pi[(CH_3)_2C=C=CH_2]PtCl)_2$ (12).

Le proton allénique B est, par contre, déplacé vers les champs faibles.

Le couplage observé J_{AB} (4 Hz) intermédiaire entre un couplage allénique normal (7 Hz) et un couplage allylique (de 0 à 2 Hz) [15] peut indiquer une déformation de la structure allénique qui ne serait plus linéaire mais coudée comme l'indique le schéma suivant :

$$\left[(\pi C_5H_5)Fe(CO)_2 \leftarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \end{matrix} = C\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right]^+, ClO_4^-$$

De récentes études de radiocristallographie [14] montrent qu'effectivement les trois carbones d'un système allénique complexé ne sont plus alignés.

La bande d'absorption infrarouge de faible intensité vers 1800 cm^{-1} a été attribuée à $\nu_{(C=C=C)}$, toutefois cette valeur est environ 60 cm^{-1} plus élevée que les valeurs trouvées dans la littérature [16] se rapportant à des complexes π-alléniques.

L'étude de la structure des composés obtenus conduit à décrire le déroulement de la réaction $E_{1/2}(+ H^+)$ suivant le schéma proposé pour des réactions de ce type [[2], [3], [4]] :

$$[M]\overset{1}{-}CH_2\overset{2}{-}C\equiv\overset{3}{C}-R \;(+H^+) \longrightarrow \left[[M]-CH_2-\overset{+}{C}=C(H)-R\right] \longrightarrow [M]\overset{+}{\leftarrow}\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ C \end{matrix}\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$$

$[M] = (\pi C_5H_5)Fe(CO)_2$, $(\pi C_5H_5)Mo(CO)_3$

Les données infrarouge et RMN relatives aux complexes II sont présentées dans le tableau ci-après.

$[(\pi C_5H_5)Fe(CO)_2\pi(CH_2=C=CH-R)]^+ ClO_4^-$.

Coordinat allénique (a).	Multiplicité.	RMN (b). δ.	RMN (b). J.	Infrarouge (c). ClO_4^-.	$\nu_{C\equiv O}$.	$\nu_{C=C=C}$.
$H_A H_A C=C=C H_B C_6H_5$	2 3 1	$\delta_{CH_2} = 3,65$ $\delta_{C-H} = 7,3$ $\delta_{\pi C_5H_5} = 5,8$	$J_{AB} = 4$	1095	2060 2090	1780
$H_A H_A C=C=C H_B CH_3$ (X_3)	6 12 8 1	$\delta_{CH_2} = 2,45$ $\delta_{C-H} = 7,05$ $\delta_{CH_3} = 3,07$ $\delta_{\pi C_5H_5} = 5,8$	$J_{AB} = 4$ $J_{BX} = 7$ $J_{AX} = 3$	1095	2040 2080	1800

(a) Phénylallène non complexé : $\delta_{CH_2} = 4,5$, $\delta_{CH} = 6,1$, $J_{AB} = 7$; méthylallène non complexé : référence [17].

(b) « Varian » A 60, T. M. S. Réf. interne; Solvant SO_2 (T ≐ — 10°C); δ en 10^{-6}; J en hertz.

(c) « Perkin-Elmer » 457 (nujol); $\nu_{C\equiv O}$ très intense; $\nu_{C=C=C}$ très faible.

Les résultats de spectrographie moléculaire sont compatibles avec l'existence d'une charge positive sur le fer [(2), (11)].

En effet, par rapport aux composés propargyliques utilisés, en infrarouge, les $\nu_{C\equiv O}$ sont déplacés de 50 à 100 cm^{-1} vers les hautes fréquences, alors qu'en RMN le déplacement chimique des protons du groupe (πC_5H_5) augmente ($\Delta\delta = 1.10^{-6}$).

La structure allénique du coordinat organique de II peut être également déduite de l'étude RMN.

L'attaque électrophile se produit sur le carbone C_3, la stabilisation du carbocation vinylique formé s'effectuant dans le cas présent par la formation d'un complexe π-allénique.

Dans le cas du molybdène, la formation de phénylallène au cours de la réaction indique que celle-ci procède par le même mécanisme.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) D. A. White, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 3, 1968, p. 467.
(2) M. L. H. Green et P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 189.
(3) M. Cousins et M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 889; M. L. H. Green et A. N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1964, p. 230.
(4) M. L. H. Green, A. G. Massey, J. T. Moelwyn-Hughes et P. L. I. Nagy, *J. Organometal. Chem.*, 8, 1967, p. 511.
(5) J. K. P. Ariyaratne et M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1.
(6) J. K. P. Ariyaratne et M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2976.
(7) J. L. Roustan et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 734.
(8) J. L. Roustan et C. Charrier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2113.
(9) J. K. P. Ariyaratne et M. L. H. Green, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1963, p. 90.
(10) P. W. Jolly et R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, 12, 1968, p. 491.
(11) A. Davison, M. L. H. Green et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3172.
(12) K. Vrieze, H. L. Volger, M. Gronert et A. P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. P19.
(13) M. L. Maddox, S. L. Stafford et H. D. Kaesz, *Adv. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 47.
(14) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai et M. Kukudo, *Chem. Com.*, 1969, p. 317.
(15) D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Academic Press, 1967, p. 187.
(16) S. Otsuka, K. Tani et A. Nakamura, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, p. 1406; J. A. Osborn, *Chem. Com.*, 1968, p. 1231.
(17) R. M. Fantazier et M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5490.

(Laboratoire de Recherche de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du dichlorocarbène sur quelques énamides*. Note (*) de MM. **Christian Fayat** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du dichlorocarbène sur les méthylène-2 pyrrolidinones-5 conduit aux chlorovinyl-2 Δ^2-pyrrolinones-5, probablement par suite de l'ouverture, par thermolyse, du gem-dichlorocyclopropane intermédiaire, avec départ d'acide chlorhydrique.

La double liaison carbone-carbone des énamides (I) présente des analogies avec celle des énamines. Elle réagit, en particulier, avec le brome [1], le chlorosulfonylisocyanate ou les chlorures d'acides [2]. On peut ainsi prévoir une réaction aisée avec les carbènes. Effectivement, en traitant vers 100° les énamides (I, $R' = C_6H_5$) et (I, $R' = C_6H_5CH_2$), en solution dans un mélange de diméthoxyéthane (1/4) et de tétrachloroéthylène (3/4), par un générateur de carbène, le trichloroacétate de sodium, on isole, après évaporation du solvant, les Δ^2-pyrrolinones (II).

(II, $R = R' = C_6H_5$), F 138° ($CHCl_3$), Rdt 40 %. Infrarouge (nujol) : 1710 et 1660 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : 3 singulets à $\delta = 3,20$, ($N-CH_3$), 6,02 ($C_6H_5-C\underline{H}$) et 7,03 (H en 3).

(II, $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$), F 130° (hexane), Rdt 30 %. Infrarouge (nujol) : 1698 et 1660 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 3,13$ (singulet $N-CH_3$), $\delta = 1,89$ (doublet $C-C\underline{H}_3$), $\delta = 5,87$ (H en 3) et $\delta = 6,20$ (multiplet $C\underline{H}-CH_3$).

(II, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5-CH_2$), F 115° (éther), Rdt 60 %. Infrarouge (nujol) : 1712 et 1654 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2,68$ (singulet $N-CH_3$), $\delta = 2,99$ ($C_6H_5-C\underline{H}_2$, quadruplet), $\delta = 6,18$ ($C\underline{H}C_6H_5$, singulet) et $\delta = 5,29$ (H en 3, singulet).

Si, après réaction, le milieu est traité par l'eau acidulée, on obtient directement les hydroxypyrrolidinones (III), dont les structures sont en accord avec les propriétés spectroscopiques.

(III, $R = R' = C_6H_5$), F 164° (éther-éther de pétrole), Rdt 30 %. Infrarouge (nujol) : 1660, 3 275 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2,83$ (singulet, $N-CH_3$) et $\delta = 3,22$ (quadruplet, J = 13,8 Hz, $C\underline{H}_2$ en 3).

(III, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5CH_2$), F 166° (éthanol), Rdt 50 %. Infrarouge (nujol) : 1650 et 3 290 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2,52$ (singulet, $N-CH_3$), $\delta = 2,20$ (quadruplet, J = 15 Hz, $C\underline{H}_2$ en 3), $\delta = 3,09$ (deux quadruplets $C_6H_5-C\underline{H}_2$) et $\delta = 6,94$ (singulet, $C_6H_5-C\underline{H}$).

Les composés (II) sont des énamides et peuvent être halogénés [1]. En effet, en traitant ces composés par une solution de brome dans le chloroforme, on isole les dérivés bromés cristallisés (IV) et (V). Les caractéristiques infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du composé (V), en particulier, la fréquence de vibration du carbonyle et la faible activité de la bande $\nu_{C=C}$ militent en faveur de la structure d'une Δ^2-pyrrolinone [1].

Δ^2-pyrrolinone (IV), F 95° (hexane), Rdt 88 %. Infrarouge (nujol) : 1712 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2{,}58$ (singulet $N-CH_3$), $\delta = 3{,}12$ (quadruplet $C_6H_5-\underline{CH_2}$) et $\delta = 6{,}01$ (singulet, $C_6H_5-\underline{CH}$).

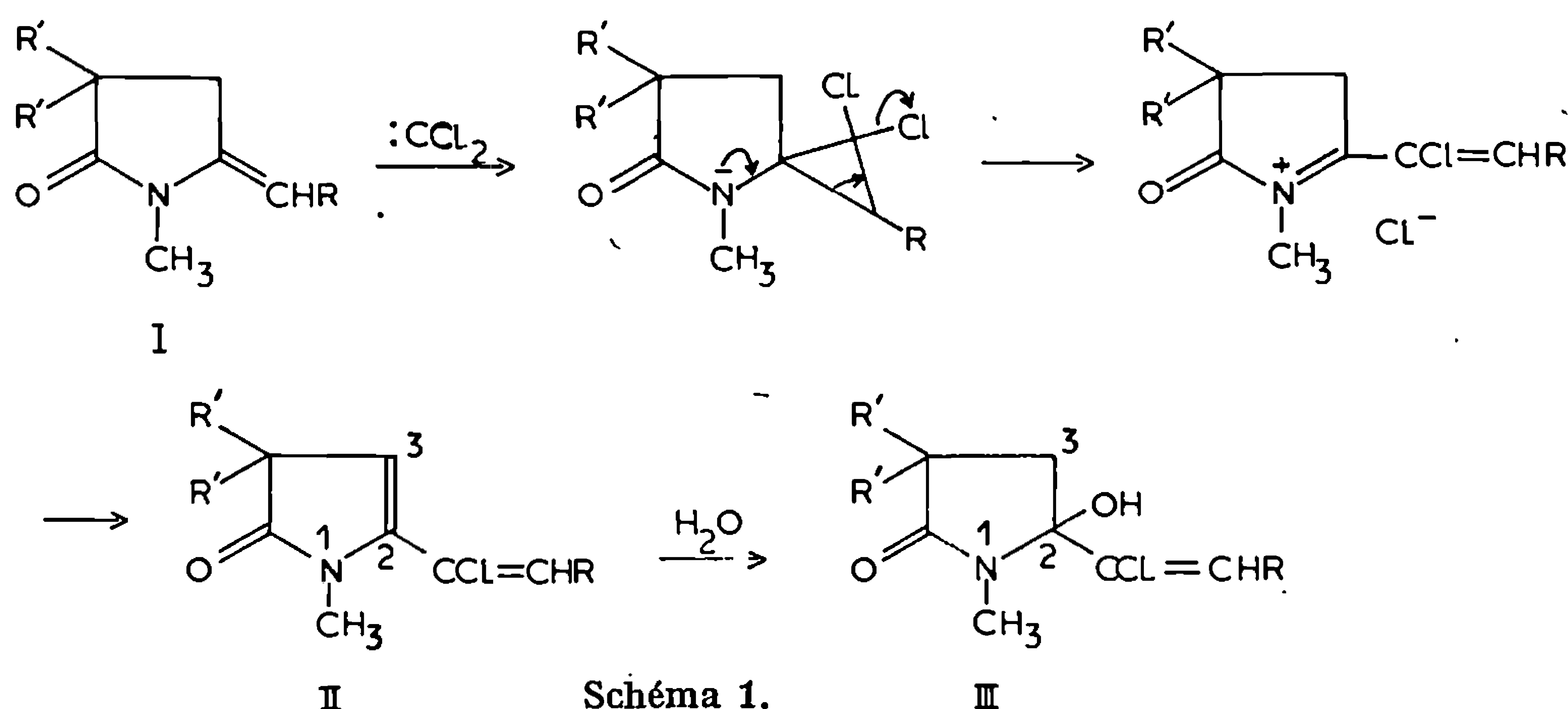
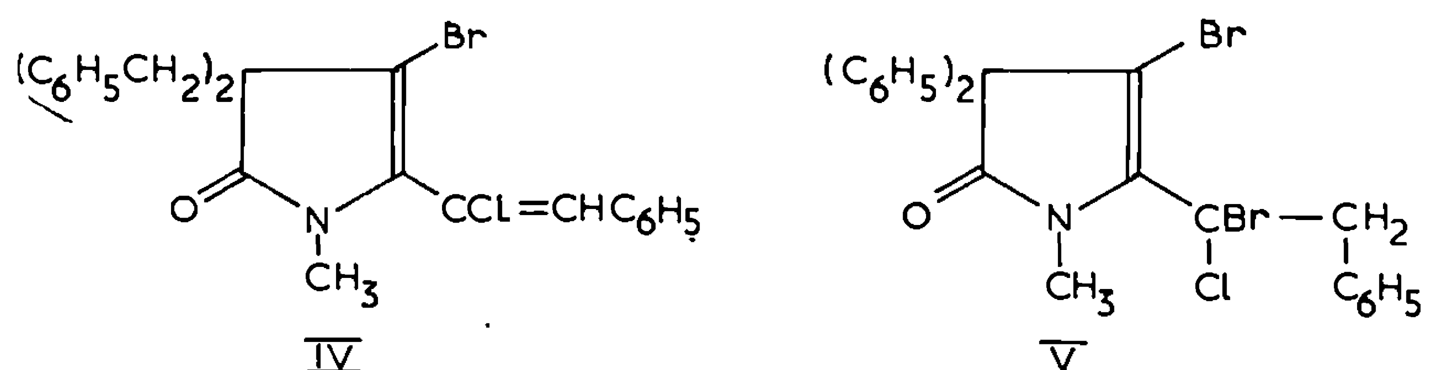


Schéma 1.

Δ^2-pyrrolinone (V), F 206° ($CHCl_3$), Rdt 40 %. Infrarouge (nujol) : 1716 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 3{,}38$ (singulet $N-CH_3$) et $\delta = 5{,}57$ (quadruplet, J = 11,5 Hz, $\underline{CH_2}$).

La formation des Δ^2-pyrrolinones (II) pourrait s'interpréter en admettant, dans une première phase, la formation d'un dérivé cyclopropanique A, instable dans les conditions utilisées.



Il se réarrange en Δ^2-pyrrolinone (II) avec départ de HCl (schéma 1). Ce réarrangement est à rapprocher de celui qui est observé lors de l'action du dichlorocarbène sur les acétals des cétènes [3]. En effet, les acétals des dichlorocyclopropanones intermédiaires ainsi obtenus se pyrolysent, vers 100°, en esters α-chloroacryliques.

Les analyses de tous les produits isolés sont satisfaisantes.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) Y. Gouriou, C. Fayat et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2293.
(2) Y. Gouriou et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).
(3) S. M. Mc Elvain et Ph. L. Weyna, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2579.

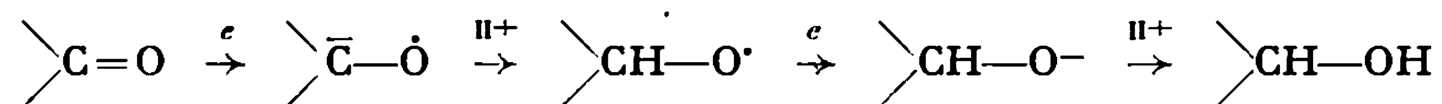
(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, 35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de composés carbonylés par les métaux alcalins en solution dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de M. **Marc Larchevêque** et Mlle **Thérèse Cuvigny**, présentée par M. Henri Normant.

Les cétones et aldéhydes saturés sont facilement réduits par les solutions de métaux alcalins dans le HMPT. La réaction, qui nécessite la présence d'un cosolvant protique, conduit aux alcools correspondants avec de très bons rendements.

La réduction des composés carbonylés peut être réalisée de diverses manières en particulier par l'action des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide (1).

On admet que ces réductions se font par fixation successive de deux électrons solvatés par l'ammoniac sur une molécule du produit de départ



Nous avons déjà vu que les solutions métal alcalin/HMPT possèdent de grandes analogies avec les solutions métal alcalin/ammoniac et que l'on peut en particulier les utiliser pour effectuer de nombreuses réductions (2); il était intéressant d'étudier leur action sur les composés carbonylés.

Les premiers essais ont été effectués sans cosolvant protique; ils n'ont pas donné les résultats escomptés. Les cétones énolisables conduisent aux énolates correspondants [ces énolates sont susceptibles d'être alcoylés au carbone ou à l'oxygène en milieu HMPT suivant les conditions opératoires (2)] alors que les aldéhydes sont polymérisés, ceci, aussi bien avec le lithium qu'avec le sodium ou le potassium.

A la suite de récents travaux effectués par Whitesides et Ehmann ayant trait à la réduction des oléfines (3), nous avons repris ce travail en utilisant un cosolvant protique, en l'occurrence, l'alcool tertiobutylique, additionné en même temps que la cétone.

Nous avons alors obtenu la réduction des fonctions carbonylées avec de très bons rendements. Quelques exemples sont consignés dans le tableau I.

Il faut noter que, quel que soit le rendement, l'alcool a toujours été obtenu pur, sans trace de cétone de départ, et que le rendement en alcool augmente nettement lorsqu'on utilise le sodium et surtout le potassium au lieu du lithium.

Ainsi, comme l'avait déjà noté Birch pour les réductions dans l'ammoniac liquide (4), nous avons, suivant que l'on opère dans un solvant protique ou non, réduction ou formation d'un énolate.

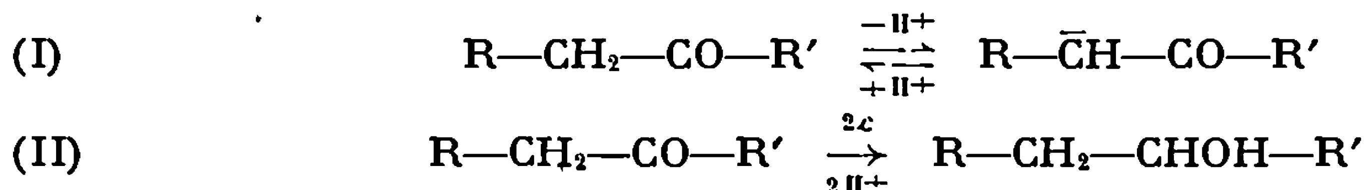


TABLEAU I.

Produit initial.	Métal.	Produit de réduction.	Rdt (%).
$CH_3.CO.C_6H_{13}$	Li	Alcool + cétol	32 (*)
$CH_3.CO.C_7H_{15}$	Na	Alcool	82
$(CH_3)_2CH.CO.CH(CH_3)_2$......	Na	»	81
[cyclohexanone substituée] = O................	Na	»	80
[cyclohexanone insaturée]	Na	»	66
Cyclopentanone............	Na	Polymères	0
	K	Alcool + polymères	30
$C_6H_{13}.CO.CH_3$..............	K	Alcool	95

(*) 63 % par addition inverse.

Si l'on admet que l'arrachement d'un proton en α du carbonyle est plus rapide que la fixation de deux électrons sur celui-ci, l'énolate existera seul dans le milieu réactionnel en l'absence de cosolvant protique. Par contre, il est vraisemblable qu'en présence d'un acide très faible comme le tertio-butanol il s'établit un équilibre entre l'énolate et la cétone (I). On conçoit alors que, passant du lithium au potassium, c'est-à-dire d'un énolate moyennement basique à un énolate nettement plus basique, on déplace l'équilibre en faveur de la formation de la cétone. Celle-ci est susceptible d'être réduite alors que les énolates ne sont pas réductibles par les métaux dissous [([1]), ([4])]. Ceci nous explique également l'importance de la réaction d'aldolisation lorsqu'on utilise le lithium à la place du sodium ou du potassium. Quant aux cétones non énolisables, elles ne peuvent donner en milieu aprotique que la duplication. C'est ce que l'on constate avec la benzophénone qui, en l'absence d'alcool, conduit au pinacol correspondant.

Nous avons également étudié la réduction des aldéhydes. La réaction dans ce cas diffère notablement de celle que l'on peut observer dans l'ammoniac liquide. On sait, en effet, que par suite de leur réaction avec le solvant on ne peut réduire les aldéhydes en milieu ammoniac liquide ([5]). Par contre, dans le HMPT, cette réduction devient facile mais il faut pour la mener à bien utiliser le potassium car le sodium et le lithium conduisent uniquement à des polymères et à de petites quantités d'aldol (ceci étant dû vraisemblablement à la formation d'énolate à partir de l'aldéhyde).

TABLEAU II.

Aldéhyde.	Métal.	Alcool (Rdt %).
$C_7H_{15}CHO$	Na et Li	Polymères
C_4H_9CHO	K	40
$C_6H_{13}CHO$	K	65
$C_9H_{19}CHO$	K	71
$C_{11}H_{23}CHO$	K	62

Les principaux résultats ont été rassemblés dans le tableau II.

La réaction n'est cependant jamais aussi complète que dans le cas des cétones, mais là encore il n'y a plus trace, à la fin de l'expérience, de l'aldéhyde de départ.

Nous avons repris par ailleurs l'étude des cétones insaturées; mais alors qu'en milieu aprotique la réduction par le lithium se fait avec de bons rendements ([6]), nous n'avons jamais pu, en présence de tertiobutanol, dépasser le rendement de 50 % en alcool (tout en récupérant 50 % de cétone éthylénique). Il est vraisemblable que, dans ce cas, l'énolate de la cétone éthylénique formé dès le début de la réaction réagit avec la cétone de départ (qui est plus acide qu'une cétone saturée) et limite ainsi le rendement de la réaction. Cette hypothèse est étayée par le fait que l'on arrive à dépasser cette limite en utilisant comme cosolvant protique un alcool plus acide que le tertiobutanol. (On obtient 70 % de réduction lorsqu'on opère en présence de méthanol.)

Ainsi l'utilisation des métaux alcalins en solution dans le HMPT et en présence d'un agent protonant permet d'obtenir très facilement et avec de très bons rendements la réduction des fonctions carbonylées.

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) D. H. R. BARTON et C. H. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3045.
([2]) M. LARCHEVÊQUE, *Thèse*, Paris, 1968.
([3]) G. M. WHITESIDES et W. J. EHMANN, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3565.
([4]) A. J. BIRCH, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 83, 1950, p. 245.
([5]) H. R. STRAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1221.
([6]) P. ANGIBEAUD, M. LARCHEVÊQUE, H. NORMANT et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595.

*(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris-VI,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions secondaires dans la synthèse de quelques spirophosphoranes.* Note (*) de MM. **Joseph Ferekh, Aurelio Muñoz, Jean-François Brazier** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Au cours de la préparation des spirophosphoranes I, II et des tentatives de préparation des spirophosphoranes III et IV, des composés du phosphore tétracoordiné ont été isolés et caractérisés à côté des produits principaux. Un mécanisme réactionnel est proposé.

Lors de la préparation des spirophosphoranes I et II, des quantités plus ou moins importantes, suivant le mode opératoire adopté, d'une substance insoluble dans le milieu réactionnel, avaient été isolées. Ce phénomène ne se limite pas à ces synthèses : des composés du même type ont été également isolés dans d'autres réactions d'obtention de spirophosphoranes (réactions C, D) (1). Une étude spectrographique de ces composés a été entreprise dans le but d'établir leur structure et de connaître le processus de leur formation.

Dans le présent travail il est établi que p_1 et p_2 ont les structures (V) et (VI).

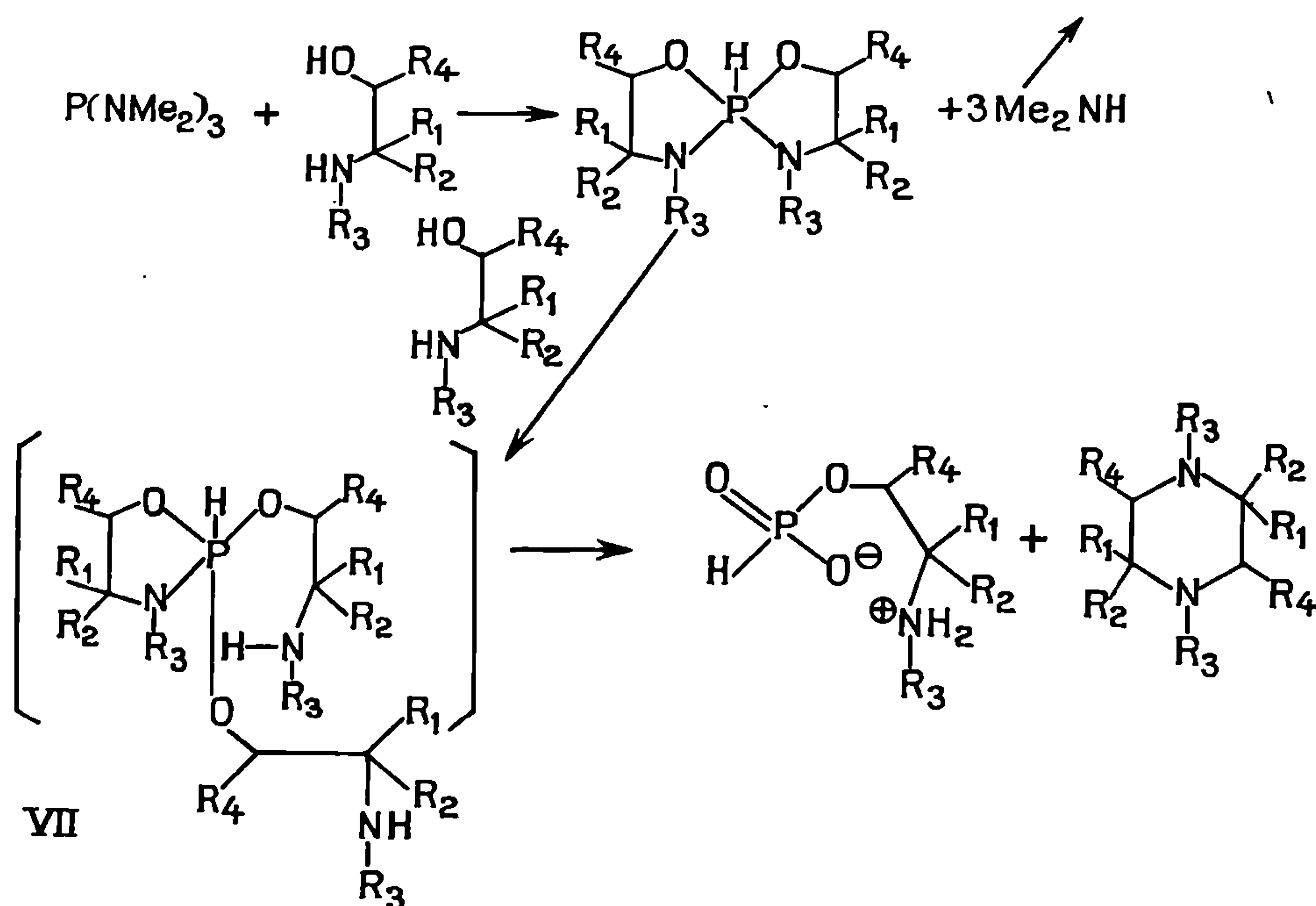
Produits secondaires résultant des actions de la *tris*(diméthylamino) phosphine sur l'éphédrine (—) et sur le méthyl-2 amino-2 propanol. — Ces réactions ont été effectuées au laboratoire dans le but de préparer les spirophosphoranes I et II [(2), (3)]. Ceux-ci ont été obtenus avec des rendements peu élevés pour I (30 %) et satisfaisants pour II (60 %). Des quantités importantes pour I et peu importantes pour II de composés insolubles p_1 et p_2, ont été isolées à côté des spirophosphoranes attendus. Il est intéressant de remarquer que, lorsque l'éphédrine (+) ou (—) est remplacée par la ψ-éphédrine (+), les rendements en spirophosphorane sont meilleurs (50 à 60 %) et la quantité de produit insoluble beaucoup moins importante.

Structure de p_1 et p_2. — Analyse : pour p_1, trouvé %, C 53,63; H 6,93; N 5,94; P 12,63, ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{16}NO_3P$; calculé %, C 52,83; H 6,91; N 6,11; P 13,56. Pour p_2, trouvé %, C 32,32; H 8,05; N 9,06; P 19,05, ce qui correspond à la formule brute $C_4H_{12}NO_3P$, calculé %, C 31,38; H 7,89; N 9,14; P 20,24. $[\Phi]_{589}^{30} = + 210^\circ \pm 10$ et $- 200^\circ \pm 10$ pour p_1 [obtenu respectivement par l'action de la (+) éphédrine et de la (—) éphédrine sur la *tris*(diméthylamino) phosphine].

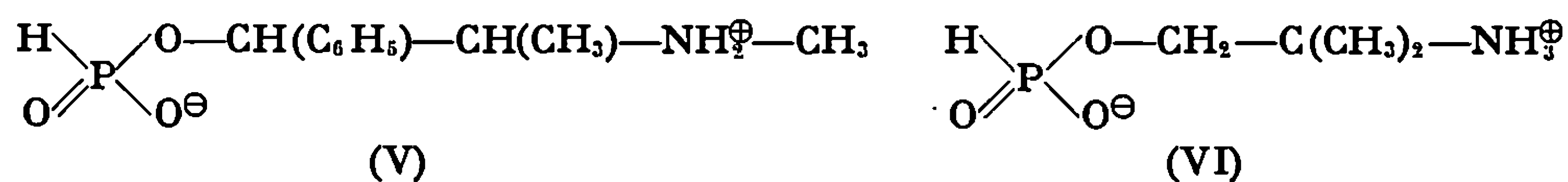
Les spectres RMN ^{31}P (en solution hydrométhanolique, référence externe PO_4H_3 à 85 %) contiennent un doublet à $\delta = - 3.10^{-6}$, $J_{P-H} = 650$ Hz(p_1) et à $\delta = - 6.10^{-6}$, $J_{P-H} = 661$ Hz(p_2), ce qui montre l'existence d'une seule espèce chimique phosphorée possédant le motif O⩵P(H)⟨.

Les spectres RMN ^1H à 60 Hz (en solution dans D_2O, référence superexterne, T. M. S.) (tableau) présentent les signaux correspondant aux

structures V(p_1) et VI(p_2) qui sont conformes aux résultats analytiques et aux spectres RMN ^{31}P et infrarouge. Les bandes d'absorption caractéristiques apparaissent notamment aux fréquences suivantes : 2 740 cm^{-1} ($\nu_{NH_3^+}$), 2 450 cm^{-1} (ν_{P-H}), 1210 cm^{-1} ($\nu_{P=O}$) pour p_1 et 2 370 cm^{-1} (ν_{P-H}), 1620 et 1545 cm^{-1} (ν_{NH^+}) et 1195 cm^{-1} ($\nu_{P=O}$) pour p_2. Le spectre infrarouge de ce

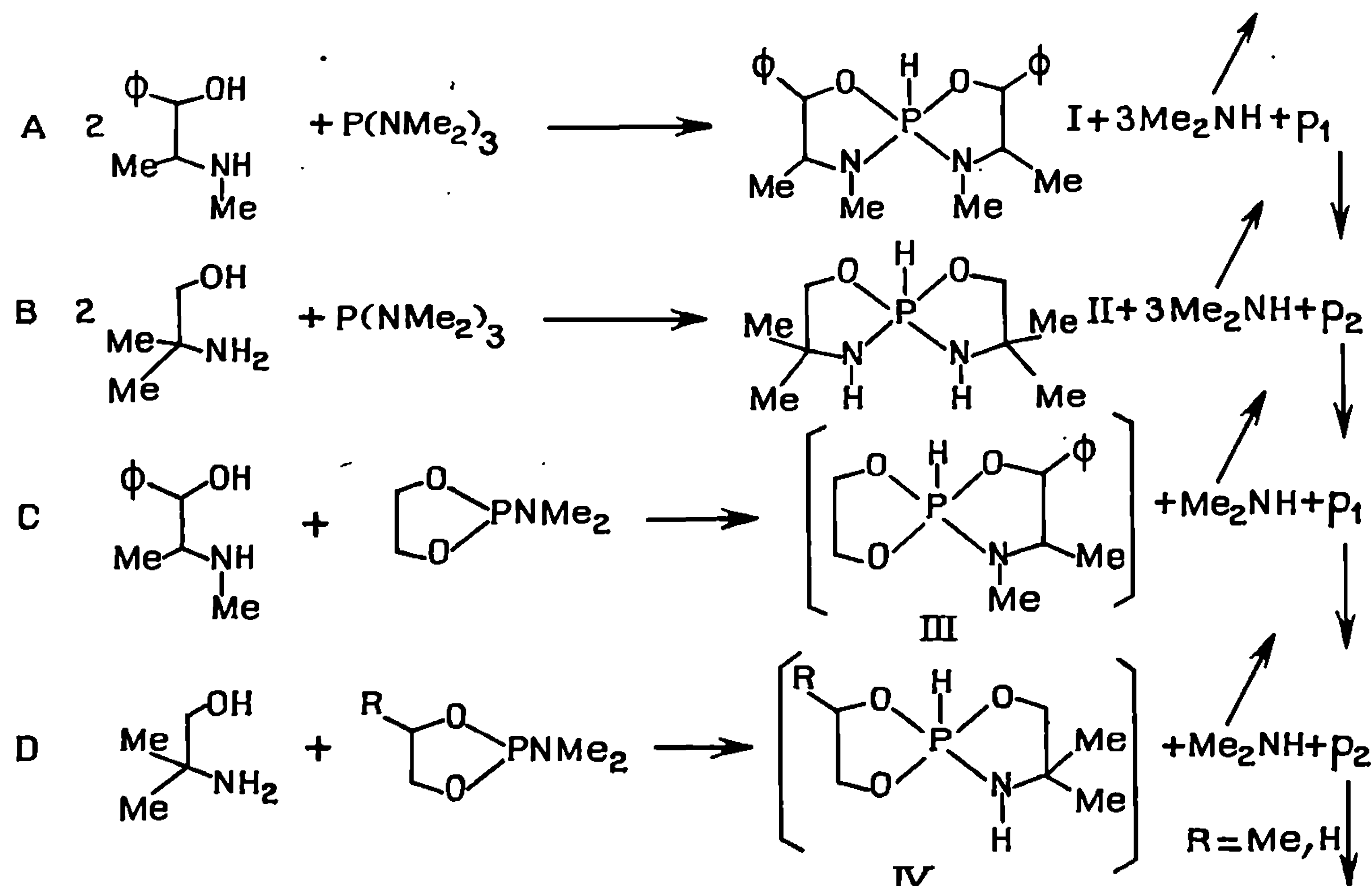


dernier composé présente en outre deux bandes à 2 590 et 2140 cm^{-1} qui apparaissent également dans les spectres des acides aminés primaires.



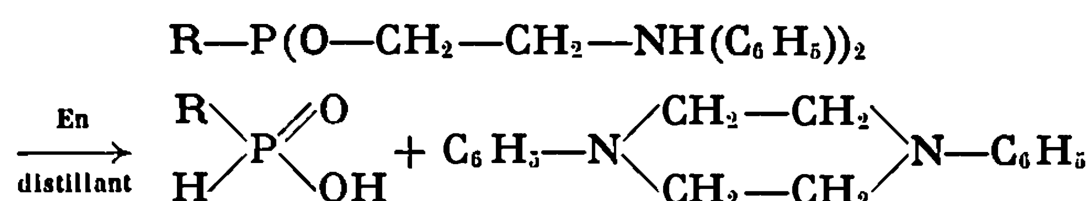
Dans le spectre RMN ^1H de p_1, le signal des protons N—CH_3, qui est un doublet dans les esters cycliques des acides du phosphore et de l'éphédrine, se ramène à un singulet, ce qui montre la disparition du couplage entre ces protons et l'atome de phosphore. Parallèlement, dans le spectre de p_2 le signal des protons CH_2 qui est un massif correspondant à la partie AB d'un système ABX, dans les esters cycliques des acides du phosphore et du méthyl-2 amino-2 propanol, se ramène à un doublet A_2X, ce qui montre la disparition de l'inéquivalence des deux protons méthyléniques. Ces deux observations prouvent que les structures (V) et (VI) sont O-phosphorylées et non N-phosphorylées, et constituent une preuve supplémentaire en leur faveur. (V) et (VI) sont également attribuables à des composés isolés respectivement au cours de la réaction C et des réactions D.

MÉCANISME DE LA FORMATION DE (V) ET DE (VI). — La présence du motif O⋙P(H)(O)O dans les molécules de (V) et de (VI) implique l'attaque d'un atome de phosphore par trois molécules d'éphédrine ou de méthyl-2 amino-2 propanol : il y aurait d'abord formation du spirophosphorane



recherché, puis une attaque nucléophile de l'atome de phosphore par l'atome d'oxygène d'une molécule d'aminoalcool. Le phosphorane (VII) ainsi formé se décomposerait en donnant une molécule de pipérazine et de (V) ou de (VI). Ce mécanisme est confirmé par l'action de l'éphédrine (—) sur le spirophosphorane I. Un mélange équimoléculaire de ces deux composés chauffé à 100° pendant 15 h, permet d'obtenir (V) de façon pratiquement quantitative.

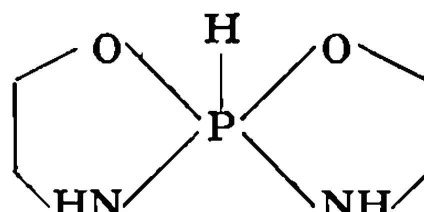
Ces résultats sont analogues à ceux observés par O. Mitsunobu et coll. [5] sur le composé (VIII) et à ceux qui nous ont également conduits à l'obtention de N-benzylpipérazine [4].



Des composés semblables à (V) et à (VI) ont été obtenus lors de l'hydrolyse du spirophosphorane (IX) [6] (tableau).

La pipérazine a été isolée dans le cas de la réaction A ($R_4 = C_6H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$) souillée de 10 % de (V).

TABLEAU



(IX)

	P_1		P_2
δ.	Attribution.	δ.	Attribution.
1,25	C—CH_3 (doublet, J = 7,5 Hz)	1,4	C (CH_3)$_2$
2,90	N—CH_3		
4,80	N$H_2^{\oplus}$	3,9	CH_2 (doublet, J = 6,8 Hz)
3,60	CH—CH_3	4,9	N$H_3^{\oplus}$
5,60	CH—C_6H_5		
7,10	$C_6$$H_5$	7,0	P—H (doublet, J = 648 Hz)
6,90	P—H (doublet, J = 652 Hz)		

(*) Séance du 18 janvier 1971.

(1) M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2778.

(2) J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 865.

(3) T. Reetz et J. Powers, U. S. P., 1965, 31.72903 (*Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 2981).

(4) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.

(5) O. Mitsunobu, T. Ohashi, M. Kikuchi et T. Muyaiyama, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 214.

(6) R. Burgada, *Thèse*, Paris, 1963, p. 32.

(*Équipe C. N. R. S.*
n° 82,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme d'épimérisation des cétones α-halogénées. Déshydrohalogénation des chloro-2 t-butyl-5 cyclohexanones.* Note (*)
de M. Patrice Moreau et Mme Éliette Casadevall, transmise par M. Max Mousseron.

La déshydrohalogénation des chloro-2 *t*-butyl-5 cyclohexanones, effectuée par différentes méthodes, permet de mettre en évidence que l'épimérisation de ces α-halogénocétones s'effectue sans migration de l'halogène. Ce résultat élimine, comme mécanisme de l'épimérisation, un mécanisme faisant intervenir la rupture de la liaison C—X.

Parmi les différents mécanismes possibles de l'épimérisation des α-halogénocétones en milieu acide, nous avons été amenés à envisager un mécanisme qui ferait intervenir une rupture de la liaison C—X, pouvant s'accompagner d'une migration de l'halogène d'α en α′ du carbonyle. De telles migrations d'halogène ont été fréquemment notées au cours de l'épimérisation en milieu acide d'α-halogénocétones et plus particulièrement de dihalogénocétones [(1), (2), (3)].

Nous avons mis en évidence qu'une telle migration ne se produisait pas au cours de l'épimérisation des halogéno-2 *t*-butyl-4 et *t*-butyl-5 cyclohexanones (4).

Le présent travail a été entrepris dans le but de confirmer ce résultat.

Tableau I.

Produit de départ.		Pourcentages respectifs des produits de la réaction (CPV : colonne Carbowax 20 M 150°C).		
		2.	3.	4.
1 *a*.	(*a*)	73	18	9
	(*b*)	72,5	20,5	7
	(*c*)	100	–	–
1 *e*.	(*a*)	82	12	6
	(*b*)	67	24	9
	(*c*)	100	–	–
1 *a* + 1 *e*.	(*a*)	72	19	9
	(*b*)	75	17	8
	(*c*)	100	–	–

Notons qu'un temps de reflux prolongé ne modifie pas les proportions respectives.

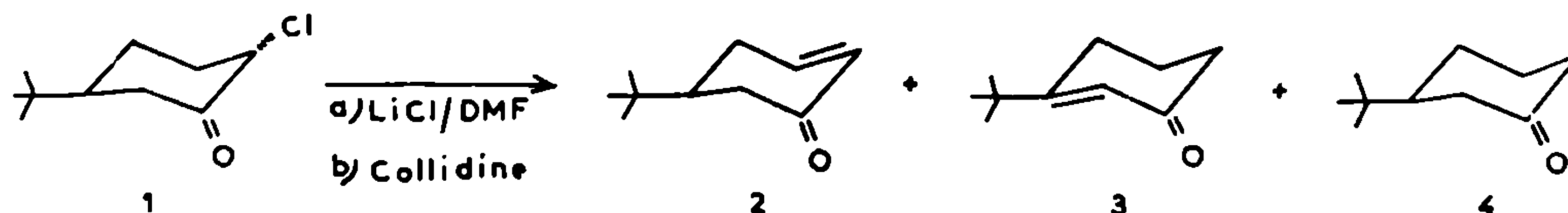
Déshydrohalogénation des chloro-2 *t*-butyl-5 cyclohexanones. — La déshydrohalogénation des chloro-2 *t*-butyl-5 cyclohexanones axiale 1 *a*, équatoriale 1 *e* et du mélange à l'équilibre 1 *a* + 1 *e*, a été effectuée successivement :

a. par le chlorure de lithium dans le diméthylformamide à reflux, selon la méthode proposée par Holysz (5);

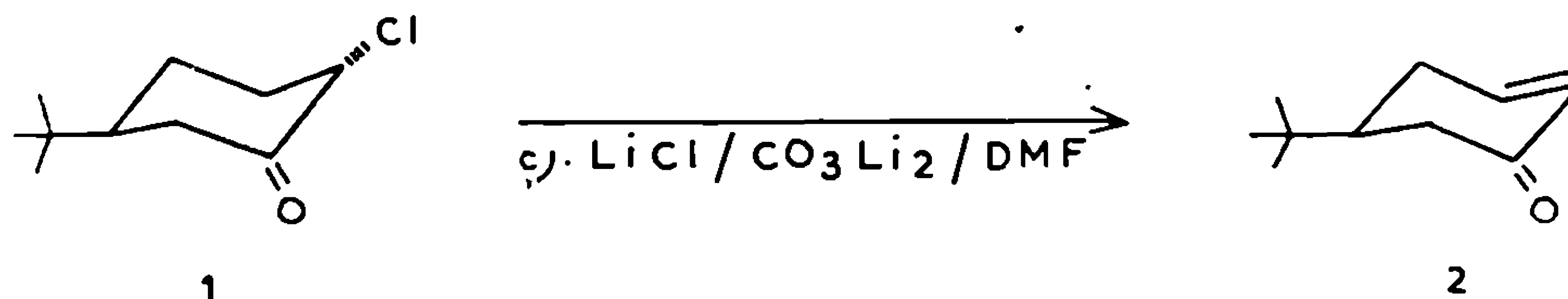
b. par l'intermédiaire de la collidine à reflux [(6), (7)];

c. de façon identique à (*a*), mais en présence d'un excès de carbonate de lithium, selon la technique décrite par Joly et Warnant (8).

Les réactions (*a*) et (*b*) conduisent à un mélange de trois composés 2, 3 et 4 dont les pourcentages respectifs (indiqués dans le tableau I) sont déterminés par CPV. Ces composés ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice (élution : éther de pétrole-éther 98/2); ils ont été identifiés comme étant respectivement la *t*-butyl-5 cyclohexène-2 one-1 2, la *t*-butyl-3 cyclohexène-2 one-1 3 et la *t*-butyl-3 cyclohexanone 4 (schéma 1).



La réaction (*c*) conduit essentiellement au composé 2 sous forme pure (schéma 2).



Les propriétés spectroscopiques de 2 et 3 sont résumées dans le tableau II; elles sont en accord avec les données de la littérature [(6), (9)]. 4 a été identifiée à un échantillon de référence.

TABLEAU II.

Caractères spectroscopiques des cétones α, β-éthyléniques 2 et 3.

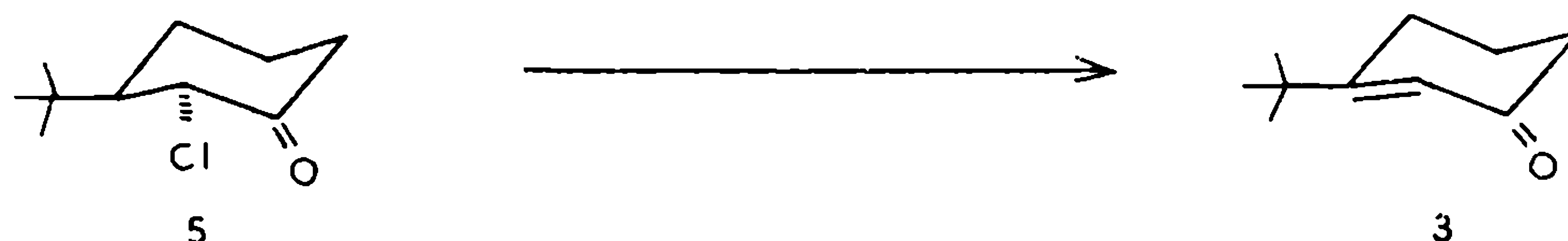
	Ultraviolet (EtOH).		Infrarouge (*) (CCl_4). ν(cm^{-1}).			RMN (**) ($CDCl_3$). δ(.10^{-6}). J(c/s).		
	λ_{max} (nm).	ε.	$\nu_{=C-H}$.	$\nu_{C=C}$.	$\nu_{C=O}$.	*t*-Bu.	H_2.	H_3.
2......	223	8 350	3 040 F	1620 f	1685 TF	s δ = 0,92	d² δ = 6,01 J = 9	q³ δ = 7,03 J = 10
3......	236	20 400	3 040 f	1615 F	1675 TF	s δ = 1,12	s δ = 5,95	– –

(*) f : bande faible; F : bande forte; TF : bande très forte.

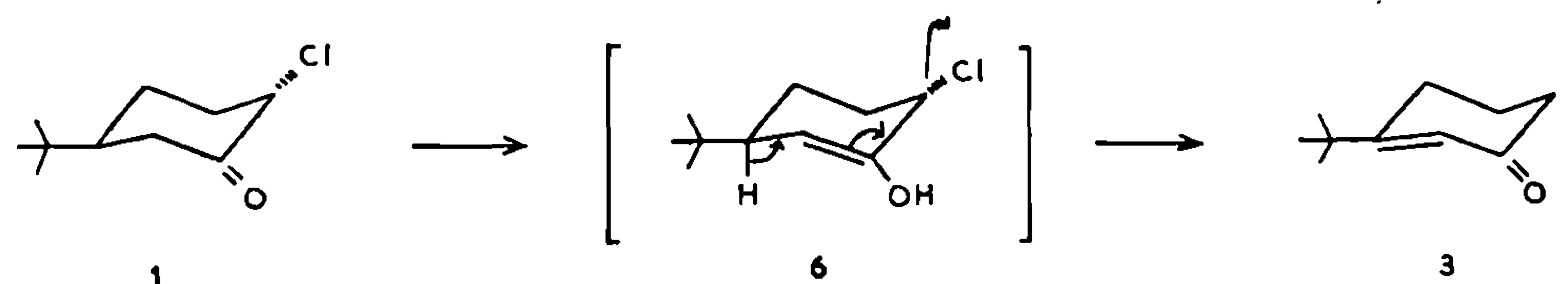
(**) s : singulet; d²· : doublet dédoublé; q² : doublet de quadruplet.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — La présence de la cétone α, β-éthylénique 3 en quantité non négligeable (≃ 20 %) dans les produits de déshydrohalogénation des réactions (*a*) et (*b*) semblait, au départ, infirmer nos résultats précédents (4). Nous pouvions en effet supposer que 3 était

issue de la déshydrohalogénation de chloro-2 *t*-butyl-3 cyclohexanone 5, présente dans le mélange équilibré 1 *a* et 1 *e* (schéma 3).



Cette halogénocétone proviendrait elle-même de la migration du chlore en α′ du carbonyle au cours de l'équilibration des chloro-2 *t*-butyl-5 cyclohexanones. Les résultats rapportés par la littérature nous permettent de donner une autre interprétation. En effet, les réactions de déshydrohalogénation de bromocétostéroïdes, effectuées à l'aide des halogénures de lithium dans le DMF [réaction (*a*)], conduisent généralement à un mélange de deux cétones α, β-éthyléniques et de la cétone saturée correspondante [(7), (10), (11)]. Il en est de même des réactions effectuées par l'intermédiaire de la collidine [réaction (*b*)] [(6), (7)]. Plusieurs auteurs [(7), (10), (12)] supposent que la cétone insaturée du type 3, produit de déshydrohalogénation anormal, est formée par un réarrangement par l'intermédiaire de l'énol 6 (schéma 4).



Dans notre cas, nous constatons que le pourcentage des cétones insaturées 2 et 3 varie de façon appréciable lorsqu'on effectue la déshydrohalogénation du mélange de chlorocétones à l'équilibre par rapport à leur pourcentage lorsqu'elles proviennent de la déshydrohalogénation de chaque épimère pur (tableau I). De plus, nous avons pu montrer que chacune des deux cétones insaturées obtenues, placées dans les conditions de réaction, est stable et ne s'isomérise pas; ceci prouve que la réaction de déshydrohalogénation n'est pas une réaction équilibrée et que les deux cétones α, β-éthyléniques sont des produits de la réaction obtenus par des mécanismes différents.

Nous avons finalement éliminé l'éventualité de la migration en effectuant la réaction de déshydrohalogénation en présence de CO_3Li_2 [réaction (*c*)]. Nous obtenons par cette méthode uniquement la cétone α, β-éthylénique 2 produit de déshydrohalogénation normal (schéma 2); la présence d'un excès de CO_3Li_2 permet d'éviter la formation de l'énol 6 en neutralisant le HX libéré dans le milieu.

Le résultat de la réaction de déshydrohalogénation du mélange 1 *a* + 1 *e* à l'équilibre dans les conditions (*c*) élimine définitivement la présence,

dans ce mélange, de chloro-2 *t*-butyl-3 cyclohexanone 5. Cette dernière aurait conduit, par une déshydrohalogénation normale, à une certaine quantité de cétone α, β-éthylénique 3.

Ceci nous permet de conclure qu'une migration de chlore d'α en α′ ne se produit pas au cours de l'équilibration des chloro-2 *t*-butyl-5 cyclohexanones.

Ce résultat confirme ceux précédemment obtenus ([4]) et élimine, de façon définitive, l'intervention d'un mécanisme avec rupture de la liaison C—X dans l'épimérisation des halogéno-2 *t*-butyl-4 et *t*-butyl-5 cyclohexanones.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

([1]) C. W. P. Crowne, R. M. Evans, G. F. H. Green et A. G. Long, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4351.

([2]) (*a*) J. M. Heilbron, E. R. H. Jones et F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1807; (*b*) E. R. H. Jones et D. J. Wluka, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 907.

([3]) F. Caujolle et Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 269.

([4]) P. Moreau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([5]) R. P. Holysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4432.

([6]) C. Djerassi et D. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3986.

([7]) E. W. Wharnoff, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 887.

([8]) (*a*) R. Joly, J. Warnant, G. Nominé et D. Bertin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 366; (*b*) R. Joly et J. Warnant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 367.

([9]) (*a*) C. N. R. Rao, *Ultra-violet and visible spectroscopy*, Butterworths, London, 1961, p. 27-28; (*b*) N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Applications of NMR spectroscopy in Organic Chemistry*, 1re éd. Holden Day Inc., London, 1964, p. 90.

([10]) M. E. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1492.

([11]) (*a*) C. Djerassi et C. R. Scholz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2104; (*b*) C. Djerassi et B. J. Beereboom, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 1196.

([12]) R. Jacquesy, *Thèse Doctorat ès sciences*, Nancy, 1966, p. 71.

(Laboratoire associé au C. N. R. S.
n° 82,
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

182 900-71

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-DOUZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1971



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la spèctrophotométrie infrarouge par réflexions multiples à l'étude des inhibiteurs de la corrosion des métaux.*

Note (*) de Mlle **Sylvaine Thibault** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La spectrophotométrie infrarouge par réflexions multiples permet dans certains cas de déterminer la nature des composés qui se forment lors de l'inhibition de la corrosion des métaux. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide, par le diamylsulfoxyde (DASO) et le dihexylsulfoxyde (DHexSO).

Quelques recherches [(1), (2), (3)] ont déjà montré dans des domaines variés que la spectrophotométrie infrarouge permet de déterminer la nature de couches adsorbées. Les méthodes actuellement utilisées pour étudier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion ne permettent pas, en général, de déterminer la nature des composés formés en couches minces à la surface des métaux et qui ralentissent la corrosion. Nous avons donc pensé utiliser la spectrophotométrie infrarouge à l'étude de ces problèmes.

Le faisceau infrarouge est réfléchi successivement par deux plaques métalliques polies, préalablement plongées dans le réactif contenant l'inhibiteur. Le nombre de réflexions entre les deux échantillons placés parallèlement l'un à l'autre, dépend de la distance des deux échantillons et de l'incidence du rayonnement. L'angle d'incidence varie de 60 à 70°. L'expérience montre que trois à sept réflexions suffisent pour obtenir un spectre. Le système optique est placé dans une enceinte étanche, munie de fenêtres de AgCl, afin de permettre le maintien des échantillons dans une atmosphère inerte. Une circulation d'eau évite l'échauffement des échantillons sous le faisceau infrarouge.

Le DASO et le DHexSO sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique. Nous avons montré que le taux d'inhibition varie de 75 à 99 % pour des concentrations variant de 10^{-5} à 10^{-3} M/l (4).

Le spectre 1 de la figure 1 est obtenu à la température ambiante sur un échantillon de fer plongé dans une solution de H_2SO_4 1 N, contenant du DASO (concentration : 4.10^{-3} M/l). Si nous comparons ce spectre avec celui du diamylsulfure (DAS) effectué par transmission (*fig.* 1, spectre 4), nous constatons que les deux spectres sont identiques.

Pour une concentration de 2.10^{-2} M/l, une bande supplémentaire caractéristique du groupement S—O apparaît à 1020 cm^{-1} sur le spectre du DAS (spectre 2); le DAS se recouvre d'une couche de DASO. Un résultat analogue est obtenu avec le dihexylsulfoxyde.

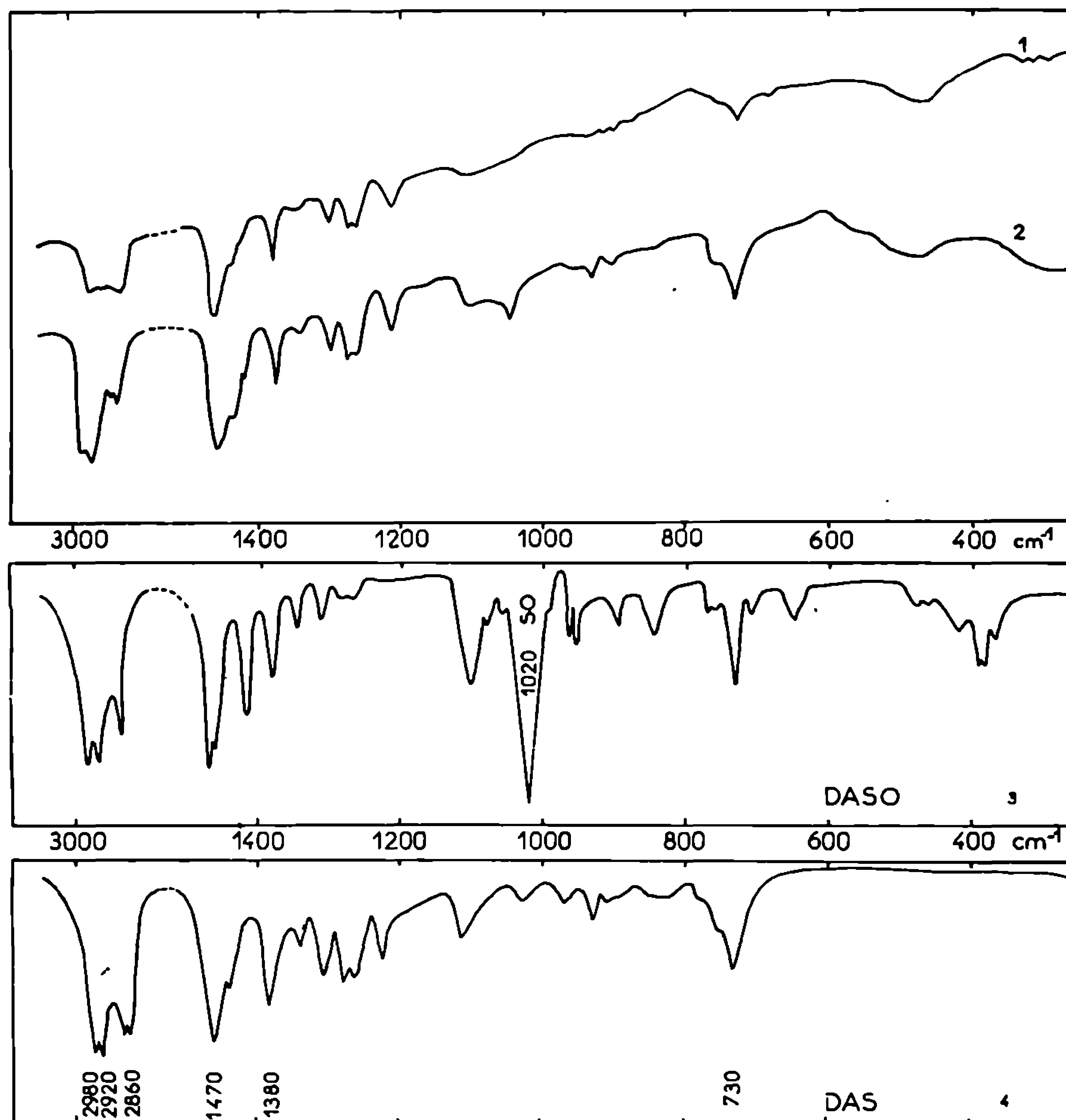


Fig. 1. — Spectres infrarouges obtenus par réflexion sur le fer après attaque par H_2SO_4 contenant du DASO
(1 : concentration, 4.10^{-3} M/l; 2 : concentration, 2.10^{-2} M/l).
Spectres infrarouges en transmission du DASO (spectre 3) et du DAS (spectre 4).

La variation de la réflectivité ΔR des échantillons pour la bande de vibration des CH_2 à 1480 cm^{-1}, permet de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche lorsque l'on fait varier le temps d'immersion, à concentration en inhibiteur constante, ou la concentration de cet inhibiteur pour une durée d'immersion fixe :

$$\Delta R = \frac{R_0 - R}{R_0},$$

R_0 et R sont la réflectance en absence et en présence d'un film adsorbé.

Pour une concentration de 4.10^{-3} M/l de DASO, l'épaisseur de la couche atteint une valeur limite au bout de 3 h d'immersion environ (*fig.* 2). Lorsque la concentration en DASO est inférieure à 10^{-3} M/l, aucun spectre n'apparaît (*fig.* 3). Or nous avons pu montrer qu'à cette concentration,

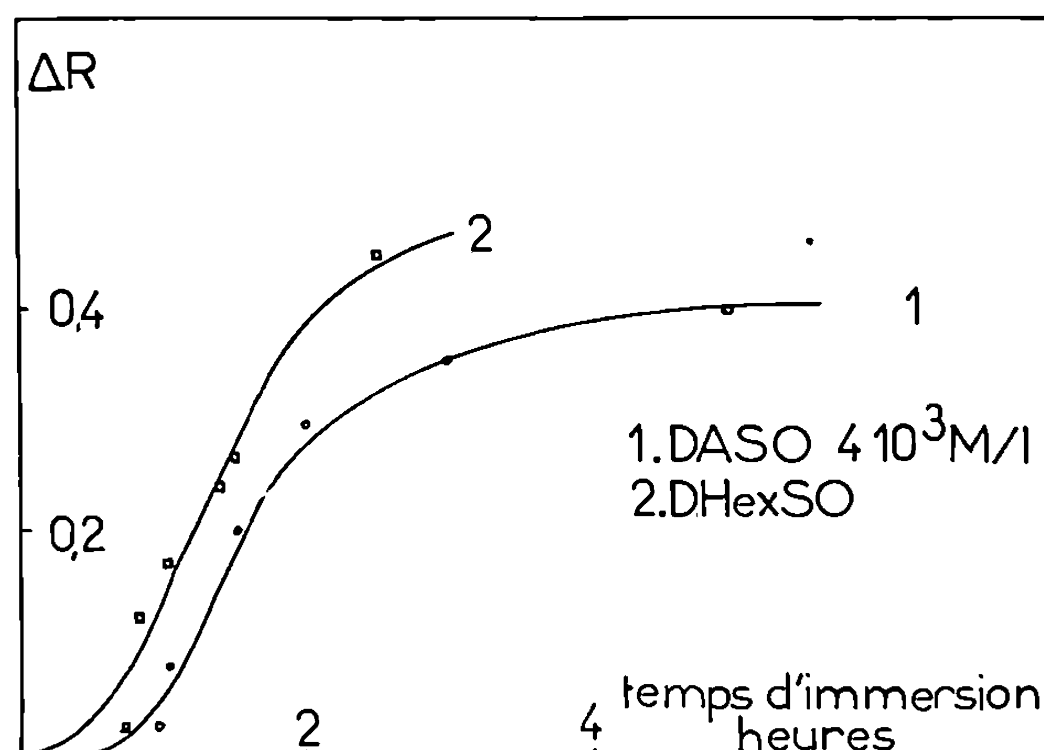


Fig. 2. — Cinétique d'adsorption sur le fer du DASO et du DHexSO dans H_2SO_4 1 N.

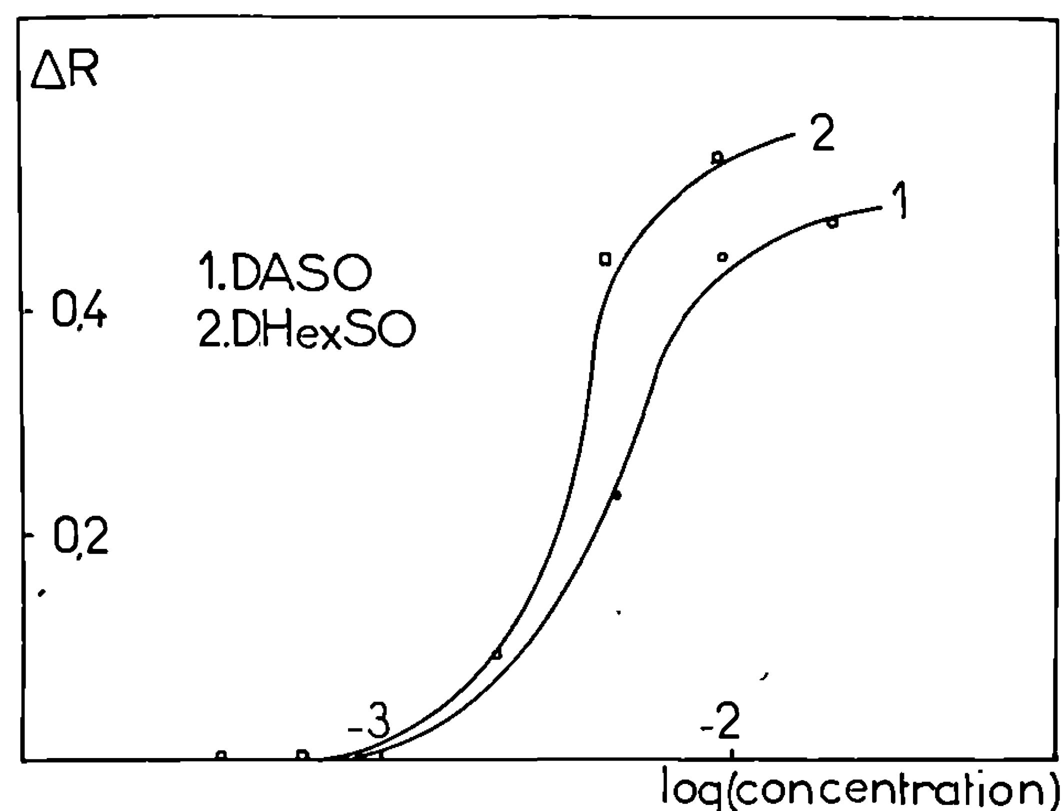


Fig. 3. — Influence de la concentration en inhibiteur sur la réflectivité ΔR dans H_2SO_4 1 N (temps : 100 mn) contenant du DASO ou du DHexSO.

le DASO est déjà un très bon inhibiteur; cette remarque nous permet donc d'affirmer que des couches très minces ne pourront pas être étudiées par cette méthode. Si la concentration est supérieure à 10^{-2} M/l, ΔR tend également vers une limite (*fig.* 3).

Le diamylsulfure (DAS) est donc responsable de l'inhibition de la corrosion du fer par les solutions d'acide sulfurique contenant du diamyl-

sulfoxyde. Avec ses deux paires d'électrons libres sur le soufre, le sulfure se fixe plus facilement que le DASO sur le fer. Le DASO plus soluble ne s'adsorbe de manière notable que lorsque sa concentration devient suffisante, sans intervenir toutefois dans le processus d'inhibition.

La spectroscopie infrarouge par réflexions multiples permet donc, dans certains cas, d'étudier la forme sous laquelle les inhibiteurs organiques s'adsorbent à la surface des métaux. Cependant, les couches très minces ne peuvent être étudiées par cette méthode.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. B. Cotton et J. R. Scholles, *Brith. J. Corr.*, n° 2, 1967, p. 1.

(2) J. J. Fripiat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Journées de Mulhouse, 1969, p. 3285.

(3) G. W. Poling, *Corrosion Science*, 10, 1970, p. 359.

(4) S. Thibault et J. Talbot, *3rd European Symposium of Corrosion inhibitors*, Ferrare, 1970.

(5) K. Schwabe, *Phys. Chem.*, 226, 1965, p. 1.

(*Laboratoire de Génie chimique,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des systèmes cobalt* (III)-*aminoacide optiquement actif* (L-*sérine et* L-*tyrosine*). *Dichroïsme circulaire.* Note (*)

de MM. **Pierre Vièles** et **Alain Bonniol**, transmise par M. Georges Champetier.

Une étude physicochimique des complexes obtenus par action des acides α-aminés L-sérine et L-tyrosine sur l'ion cobalt (III) est entreprise.

Nous avons isolé par recristallisations successives certains diastéréoisomères dont la rotation optique et le dichroïsme circulaire nous ont permis de préciser la nature.

Ainsi qu'il a été précédemment vérifié (1), les modes d'obtention utilisés sont spécifiques de certains types de diastéréoïsomères; en effet, l'attaque de l'hydroxyde de cobalt (III) CoO (OH) par l'aminoacide (2) permet d'obtenir en quantité prédominante des composés α ou dérivés *cis-cis*; l'attaque du chlorure de cobalt (III)-hexamine (3) donne en général des dérivés β (*cis-trans*), plus difficilement solubles dans l'eau; enfin l'action sur le sel de potassium du cobalt (III) tricarbonate donne un mélange des deux formes (4).

Résultats expérimentaux. — Les composés suivants ont été isolés et dosés par microanalyse :

Cobalt (III) tris L-sérine α (+), échantillon I.

Analyse pour $C_9H_{18}N_3O_9Co$: calculé % : C 29,09; H 4,849; N 11,314; trouvé % : C 29,14; H 4,74; N 11,31.

Cobalt (III) tris L-sérine α (—) échantillon II.

Analyse : trouvé % : C 29,16; H 5,06; N 11,39.

Ce composé est difficilement cristallisable car il est très soluble dans l'eau.

Cobalt (III) tris L-tyrosine α (—), échantillon III.

Analyse pour $C_{27}H_{30}N_3O_9Co$: calculé % : C 54,05; H 5,004; N 7,005; trouvé % : C 54,19; H 5,20; N 7,13.

Attribution des configurations respectives de chacun de ces complexes. — Les signes + ou — affectés, sont relatifs à la rotation de la raie D du sodium; les pouvoirs rotatoires de ces composés sont les suivants :

Composé I :

$(\alpha)_{589} = +500$, $(\alpha)_{578} = +470$, $(\alpha)_{546} = 0$, $(\alpha)_{436} = -1533$,

raie D : 589 mμ.

Composé II :

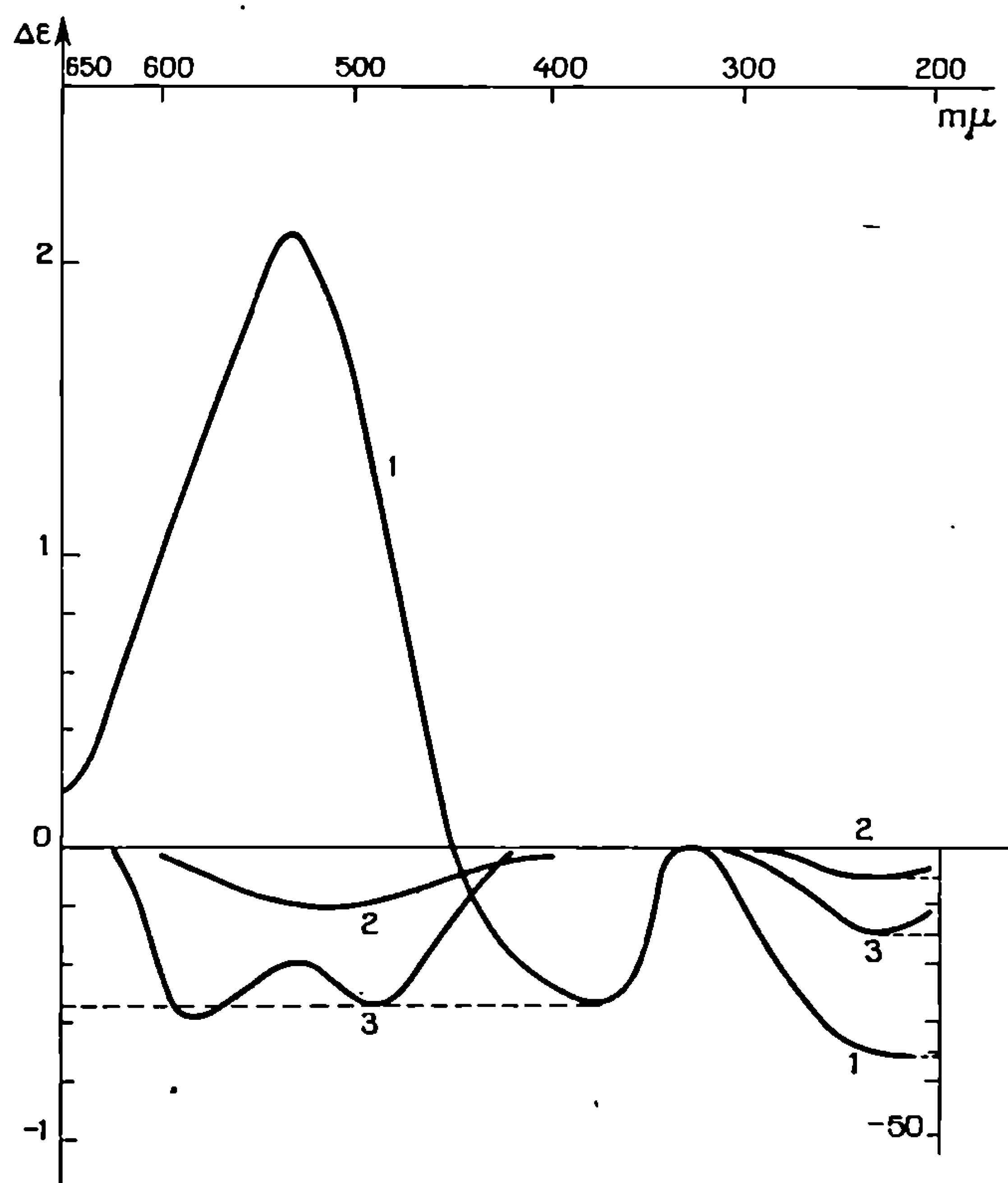
$(\alpha)_{589} = -106$, $(\alpha)_{578} = -117$, $(\alpha)_{546} = -129$, $(\alpha)_{436} = +40$.

Composé III :

$(\alpha)_{589} = -286$, $(\alpha)_{578} = -246$, $(\alpha)_{546} = -135$, $(\alpha)_{436} = +39$.

L'attribution de la configuration α est due au fait que tous ces composés ont été isolés dans la réaction aminoacide + CoO(OH) spécifique des dérivés α, dans les autres réactions nous n'avons pas isolé de dérivés nouveaux.

De plus, les spectres infrarouges des constituants α ne présentent qu'un seul pic dans la région 1580-1630 cm^{-1} correspondant à la bande de valence



1. Cobalt III tris L-sérine $\alpha_{(+)}$.
2. Cobalt III tris L-sérine $\alpha_{(-)}$.
3. Cobalt III tris L-tyrosine $\alpha_{(-)}$.

Solvant : eau.

de COO^- coordiné [5], c'est ce que nous observons; les composés β en auraient présenté deux.

Enfin, ces spectres infrarouges obtenus sur des pastilles de produit mélangé au KBr sec, nous permettent d'affirmer que la chélation du groupement COO^- est complète par déplacement de la bande à 1600 cm^{-1} correspondant à l'acide seul vers 1650 cm^{-1} (COO^- coordiné).

Il n'y a aucune modification pour la bande large des OH vers 3 000 cm^{-1} dans le passage acide libre à acide complexé, ce qui justifie l'hypothèse d'une non coordination des OH avec l'ion métallique central.

Les courbes d'absorption ultraviolette et visible présentent des maximums pour les longueurs d'onde suivantes :

Composé I : ε_{max} à 220, 375 et 530 mμ;
Composé II : ε_{max} à 220, 375 et 525 mμ;
Composé III : ε_{max} à 202, 226, 320 et 540 mμ.

A l'intérieur de ces maximums d'absorption un dichroïsme circulaire est observé (courbes ci-dessous), celui-ci nous permet de préciser la configuration absolue de ces complexes; en effet, des études annexes de dichroïsme circulaire (d. c.) effectuées sur la L (+) propylène diamine et ses complexes de cobalt (III) [6] permettent d'affirmer que le dichroïsme circulaire négatif ou gauche dans la zone autour de 220 mμ est produit par un anneau de chélation ayant une configuration M ou *k* [1], la liaison C—C du coordinat est parallèle à l'axe ternaire de rotation du complexe.

Il est à remarquer que cette configuration est privilégiée dans ces chélates et c'est ce que nous constatons sur les courbes.

CONCLUSION. — La L-sérine et la L-tyrosine forment bien des complexes A_3Co, l'hydroxyle ne rentre donc pas en jeu dans le phénomène de chélation.

Les modes d'obtention employés ne nous ont pas permis d'observer des dérivés β ni d'isoler les deux énantiomères du complexe de cobalt (III) tris L-tyrosine, dans ce cas, la présence du noyau benzénique encombrant stabilise probablement une structure préférencielle.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1). A. BONNIOL, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1812.
(2) H. LEY et H. WINKLER, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 3894.
(3) R. G. NEVILLE et G. GORIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4895.
(4) MOTOSHICHI MORI, MURAJI SHIBATA, EISHIN KYUNO et MITSUHIRO KANAYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 1838.
(5) KAZUO NAKAMOTO, *I. R. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. J. Wiley and Sons, New-York, 1963, p. 201.
(6) A. J. MC CAFFERY, S. F. MASON et B. J. NORMAN, *Chem. Comm.*, 1965, p. 49.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
, place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative de l'énergie Wigner de* BeO, MgO, Al_2O_3 *et* SiO_2 *vitreuse.* Note (*) de MM. **André Roux**, **Jean Elston**, **Philippe Gérard** et **Jean Cheippe**, transmise par M. Louis Néel.

Les résultats d'une étude de l'énergie emmagasinée après irradiation aux neutrons rapides dans Al_2O_3-α et SiO_2 vitreuse sont présentés (*fig.* 1 et 2). Cette étude confirme que le comportement sous irradiation neutronique de la silice vitreuse est très différent de celui des oxydes cristallins BeO, MgO et Al_2O_3.

Les trois oxydes Al_2O_3-α, BeO et MgO, de structures différentes mais dont les édifices cristallins ont chacun pour base un empilement quasi-compact des ions oxygènes, se dilatent quand ils sont soumis à des irradiations neutroniques.

Pour ces trois oxydes, les dilatations du réseau $(\Delta V/V)_R$ correspondant à des doses reçues à $100 \pm 40°C$ dans des flux instantanés de valeurs voisines, suivent des cinétiques distinctes mais restent du même ordre de grandeur comme on peut s'en rendre compte sur le tableau I [(1), (2), (3)]. Ces résultats se rapportent à des échantillons frittés ayant des grains de dimensions comprises entre 10 et 20 μm et une densité d'au moins 90 % des valeurs théoriques.

TABLEAU I.

Variations de volume consécutives à une augmentation du flux rapide intégré de $1.10^{19}\ n_r.cm^{-2}$ *au cours de la période initiale de l'irradiation.*

	BeO.	MgO.	Al_2O_3.	SiO_2.
Phénomène observé (période initiale).	Dilatation $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_R \neq \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_M$.			Compaction $\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}$.
Variations moyennes de $\left\lvert\frac{\Delta V}{V}\right\rvert$ par $1.10^{19}\ n_r.cm^{-2}$	3.10^{-4}	7.10^{-4}	$3,3.10^{-4}$	$2,6.10^{-2}$

Il est généralement possible de distinguer deux périodes au cours de l'évolution du volume de ces oxydes en fonction de la dose de neutrons rapides ($E > 1$ MeV). Pendant la première, l'augmentation relative du volume de la maille cristalline $(\Delta V/V)_R$ reste approximativement égale à celle du volume macroscopique $(\Delta V/V)_M$. Au cours de la deuxième période apparaissent des divergences croissantes entre $(\Delta V/V)_R$ et $(\Delta V/V)_M$. Par exemple pour MgO, on observe que $(\Delta V/V)_M$ devient supérieur à $(\Delta V/V)_R$ à partir de $1,2.10^{20}\ n_r.cm^{-2}$ (3), du fait de la réorganisation des interstitiels, en particulier des cations (4), en boucles de dislocation; avec BeO, $(\Delta V/V)_M$ augmente plus vite que $(\Delta V/V)_R$ au-dessus de

1,5.10^{20} $n_r.cm^{-2}$ par suite de l'apparition de microfissures ([5]). Au contraire, dans le cas de l'alumine, la première période se prolonge au-delà de 4.10^{20} $n_r.cm^{-2}$ pour des irradiations effectuées à 100°C environ ([2]) (*cf.* fig. 1).

Parallèlement, des mesures de l'énergie emmagasinée dans ces différents oxydes ont été effectuées, principalement par la méthode d'analyse enthalpique différentielle balistique ([6]). Ces mesures ont montré qu'avec

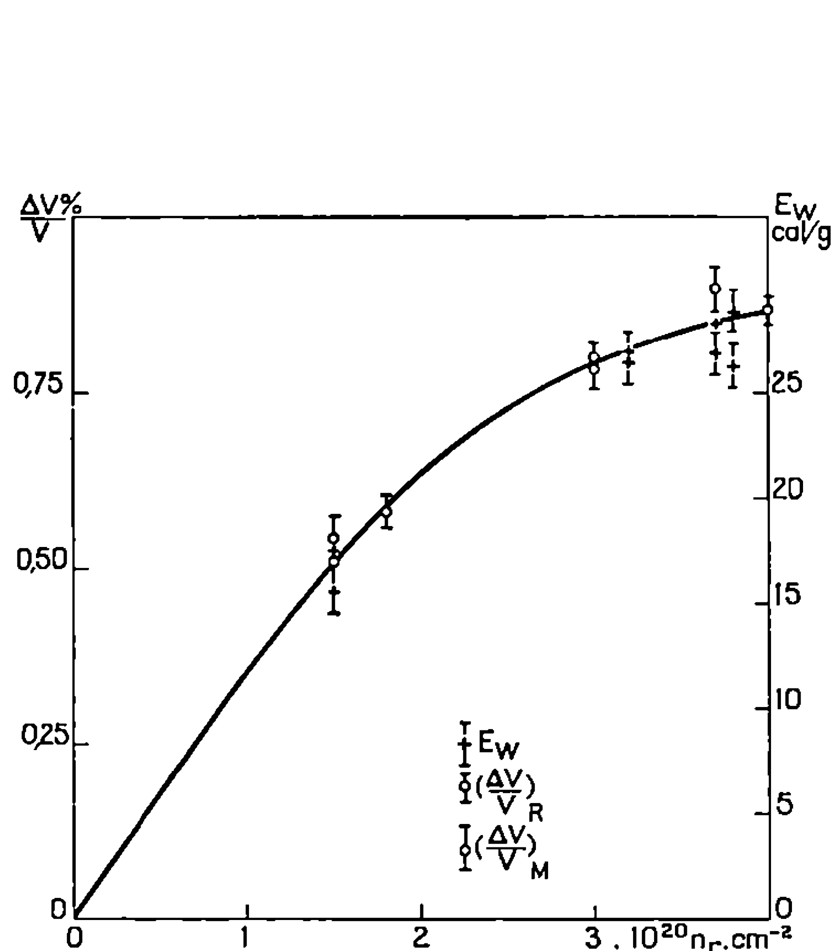


Fig. 1.

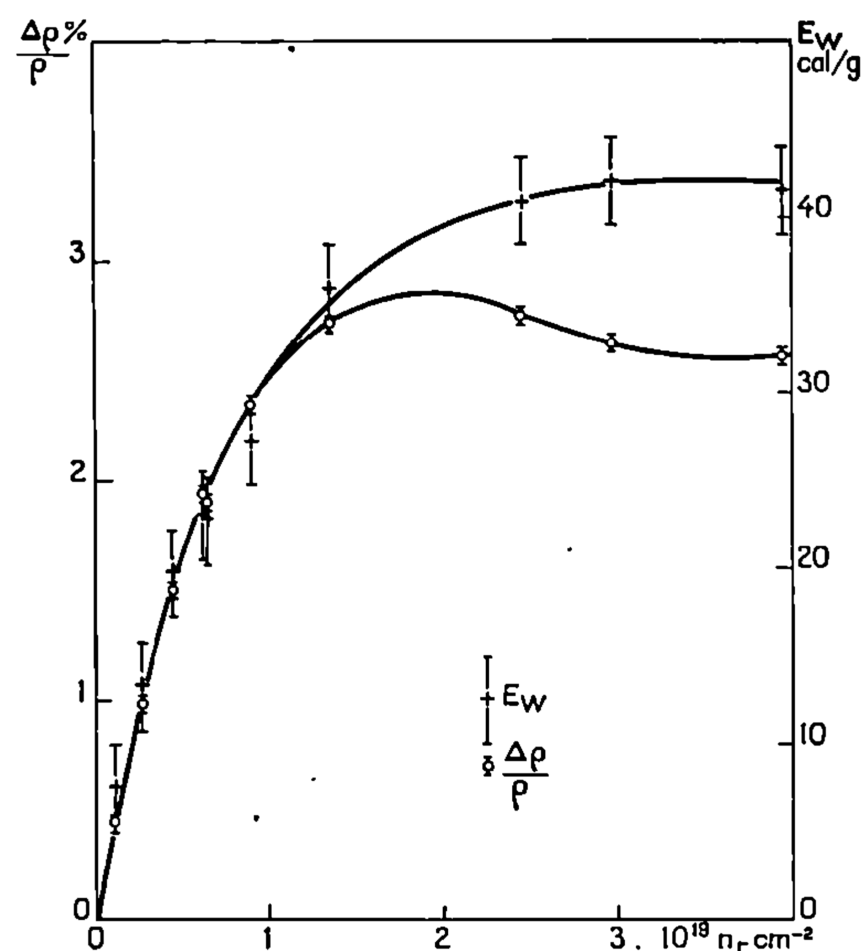


Fig. 2.

Fig. 1. — Alumine irradiée (T_{Ir} < 140°C). Énergie Wigner et *augmentation* de volume.

Fig. 2. — Silice vitreuse irradiée (T < 60°C). Énergie Wigner et *compaction*.

des échantillons de MgO ([4]) et de BeO [([7]), ([8])], l'énergie Wigner E_W suit, en fonction du flux rapide intégré, la même cinétique que $(\Delta V/V)_R$ aux erreurs expérimentales près, tant dans la deuxième période que dans la première. De même, dans le cas de Al_2O_3-α, dont nous avons exploré la première période d'irradiation jusqu'à une dose voisine de 3,8.10^{20} $n_r.cm^{-2}$ (E > 1 MeV) on observe une répartition autour de la même courbe moyenne des points expérimentaux correspondant à $(\Delta V/V)_R$, $(\Delta V/V)_M$ et E_W en prenant des échelles convenables pour les ordonnées (*cf.* fig. 1). Ces résultats montrent qu'il y a ici encore proportionnalité des variations de volume et de l'énergie Wigner.

Il nous a paru intéressant de comparer entre elles les énergies « relatives » emmagasinées dans les oxydes étudiés : le tableau II indique (dernière colonne) que les énergies Wigner, exprimées par atome-gramme moyen et correspondant à une variation relative $(\Delta V/V)_R$ égale à 1.10^{-3}, sont voisines dans la marge des erreurs expérimentales pour les trois oxydes

frittés (de l'ordre de 75 cal/10^{-3}). Ce résultat confirme la similitude des phénomènes observés avec ces trois oxydes.

Si l'on examine maintenant les résultats obtenus avec la silice vitreuse (qualité « Hérasil »), après irradiation dans des conditions très voisines des essais précédents, on constate une densification du matériau au lieu d'une expansion [9]. De plus, jusqu'à une dose de l'ordre de $1,3.10^{19}$ $n_r.cm^{-2}$, que nous considérerons comme limite de la première période de l'irradiation dans le cas de cet oxyde vitreux, la compaction ($\Delta\rho/\rho$) est très rapide comparativement aux variations de volume des trois autres oxydes (*cf.* tableau I). Nous constatons encore une fois dans cette période la proportionnalité de la variation de volume et de l'énergie emmagasinée après irradiation (*cf.* fig. 2). Par contre, le rapport : Énergie par atome-gramme/variation relative de volume (énergie relative) est environ trois fois plus faible pour la silice vitreuse que pour les autres oxydes étudiés, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

Énergies relatives emmagasinées par atome-gramme moyen.

	Dose considérée ($n_r.cm^{-2}$).	Énergie Wigner (cal/g).	Atome-gramme moyen (g).	E_W par atome-gramme EAG (cal).	$\left\lvert\frac{\Delta V}{V}\right\rvert$.	Énergie relative $EAG/\left\lvert\frac{\Delta V}{V}\right\rvert$.
BeO........	4.10^{19}	$8,4 \pm 4$	12,5	105 ± 50	$1,3.10^{-3}$	81 ± 39 cal/10^{-3}
MgO........	8.10^{19}	$19,8 \pm 5$	20,15	400 ± 100	6.10^{-3}	67 ± 16 »
Al_2O_3.......	$1,5.10^{20}$	$16,5 \pm 4$	20,4	330 ± 80	5.10^{-3}	66 ± 16 »
SiO_2........	$6,4.10^{18}$	$22,8 \pm 2,5$	20	456 ± 50	$19,2.10^{-3}$	24 ± 3 »

Durant la deuxième période d'irradiation de la silice, au-delà de $1,3.10^{19}$ $n_r.cm^{-2}$, les courbes relatives à E_W et $\Delta\rho/\rho$ s'écartent l'une de l'autre, E_W tendant directement vers une limite de $42 \pm 2,5$ cal/g alors que $\Delta\rho/\rho$ passe par un maximum de 2,8 % avant d'atteindre un palier de 2,5 % comme on le voit sur la figure 2.

Conclusion. — La très rapide variation de volume en début d'irradiation, le signe de cette variation et la faible énergie relative emmagasinée dans la siliee vitreuse par rapport aux résultats obtenus avec BeO, MgO et Al_2O_3, laissent supposer que ces phénomènes découlent d'un processus différent de celui avancé pour expliquer le comportement des oxydes cristallins étudiés [influence prépondérante des défauts ioniques ponctuels ou en amas [1], [3], [4]]. Dans la silice vitreuse, où l'arrangement des tétraèdres SiO_4 laisse des espaces libres relativement grands, les phénomènes observés pourraient s'expliquer par une recombinaison des défauts ponctuels conduisant à la formation de défauts complexes assez volumineux, tels que le groupement SiO_2 envisagé par Lungu [[10], [6]]. Il est également possible de prendre en considération l'hypothèse d'une

modification de l'angle des liaisons Si—O—Si, le tétraèdre de base restant lui-même inaltéré, comme dans le cas du quartz ([11]). Une étude parallèle des énergies emmagasinées dans la silice vitreuse et dans le quartz devrait faciliter la comparaison des effets de l'irradiation dans ces deux variétés de silice.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

([1]) J. Elston, *Revue Hautes Temp. et Réfr.*, 2, 1965, p. 323.
([2]) R. S. Wolks, Rapport AERE, R 5596, 1967.
([3]) B. S. Hickman et D. G. Walker, *Phil. Mag.*, 11, 1964, p. 1101.
([4]) A. Roux et J. Elston, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 505.
([5]) J. Elston, *Génie atomique*, 4, 1965.
([6]) A. Roux, *Thèse*, Lyon, 1969.
([7]) A. Roux, M. Richard, L. Eyraud et J. Elston, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 101.
([8]) P. M. Heuer et G. Z. Stolarski, *J. Mat. Nucl.*, 19, 1966, p. 70.
([9]) J. Elston et C. Gewiss, *New nuclear materials including non-metallic fuels*, II, p. 201, International Atomic Energy Agency, Vienne, 1963.
([10]) S. Lungu, *Phys. Stat. Sol.*, 23, 1967, p. 147.
([11]) R. Comes, *Thèse 3e cycle,*, Paris, 1965.

(A. R. et J. C. : *Laboratoire de Ferroélectricité, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône;*
J. E. et P. G. : *Laboratoire d'Électronique et de Traitement de l'Informatique, C. E. N.-G,* Cedex 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

GÉNIE CHIMIQUE. — *Formulation mathématique du coefficient d'épuration d'un laveur à pulvérisation.* Note (*) de MM. **Bernard Roumesy**, **Cyrille Duc Mauge**, **Max Chavance** et **Jack Joubert**, présentée par M. Maurice Letort.

Une formule mathématique universelle caractérisant le coefficient d'épuration d'un laveur est proposée compte tenu des résultats expérimentaux obtenus. Pour des caractéristiques géométriques du laveur données, le coefficient d'épuration est exprimé en fonction d'un nombre adimensionnel construit à partir des caractéristiques hydrodynamiques des écoulements liquide et gazeux.

Pour étudier le fonctionnement d'un laveur, il est nécessaire de définir les quatre systèmes le caractérisant, systèmes non nécessairement indépendants :

1e Un certain nombre de grandeurs géométriques caractéristiques du laveur : longueur L, largeur l, etc.

2° La pulvérisation du réactif définie par le nombre n de jets liquides élémentaires de diamètre d, par la concentration du réactif Cr dans la solution, par la vitesse des jets Vr.

3° Le gaz porteur de viscosité dynamique μ, de masse spécifique ρ et de vitesse moyenne Vg.

4° Le gaz à épurer caractérisé par sa concentration Cg, par son coefficient de diffusion dans le fluide porteur Dg, son coefficient de diffusion dans le liquide Dl et par son coefficient de solubilité H dans le liquide pulvérisé.

Dans le cas général, la vitesse globale de transfert Kc du gaz à épurer relative à un jet liquide dépend de la vitesse globale de diffusion en phase gazeuse kc, de la vitesse globale de diffusion en phase liquide kl et du coefficient de solubilité H [1].

$$\frac{1}{\mathrm{K}c} = \frac{1}{\mathrm{H}kl} + \frac{1}{\mathrm{K}c}.$$

La vitesse globale de diffusion en phase gazeuse kc dépend du nombre de Reynolds relatif à un jet liquide supposé immobile, du nombre de Schmitt relatif au gaz à épurer et des paramètres Dg et d [[2], [3]].

La vitesse globale de diffusion en phase liquide kc dépend des paramètres Dl et t (temps de contact liquide-gaz) [4].

La quantité de matière absordée par unité de temps et de surface R est égale au produit de la vitesse globale de transfert par la concentration du gaz à épurer et par un facteur d'accélération Fa qui dépend du rapport de la concentration du réactif à la concentration du gaz à épurer et des paramètres H, Dl [5]

$$\mathrm{R} = \mathrm{K}c\,\mathrm{F}a\,\mathrm{C}g.$$

Il en résulte que, pour un pulvérisateur donné, un gaz porteur donné, un réactif donné, un gaz à épurer donné et un laveur de caractéristiques géométriques données, le coefficient d'épuration CE (rapport de la quantité de gaz à épurer incidente à la quantité de gaz à épurer émergente) est

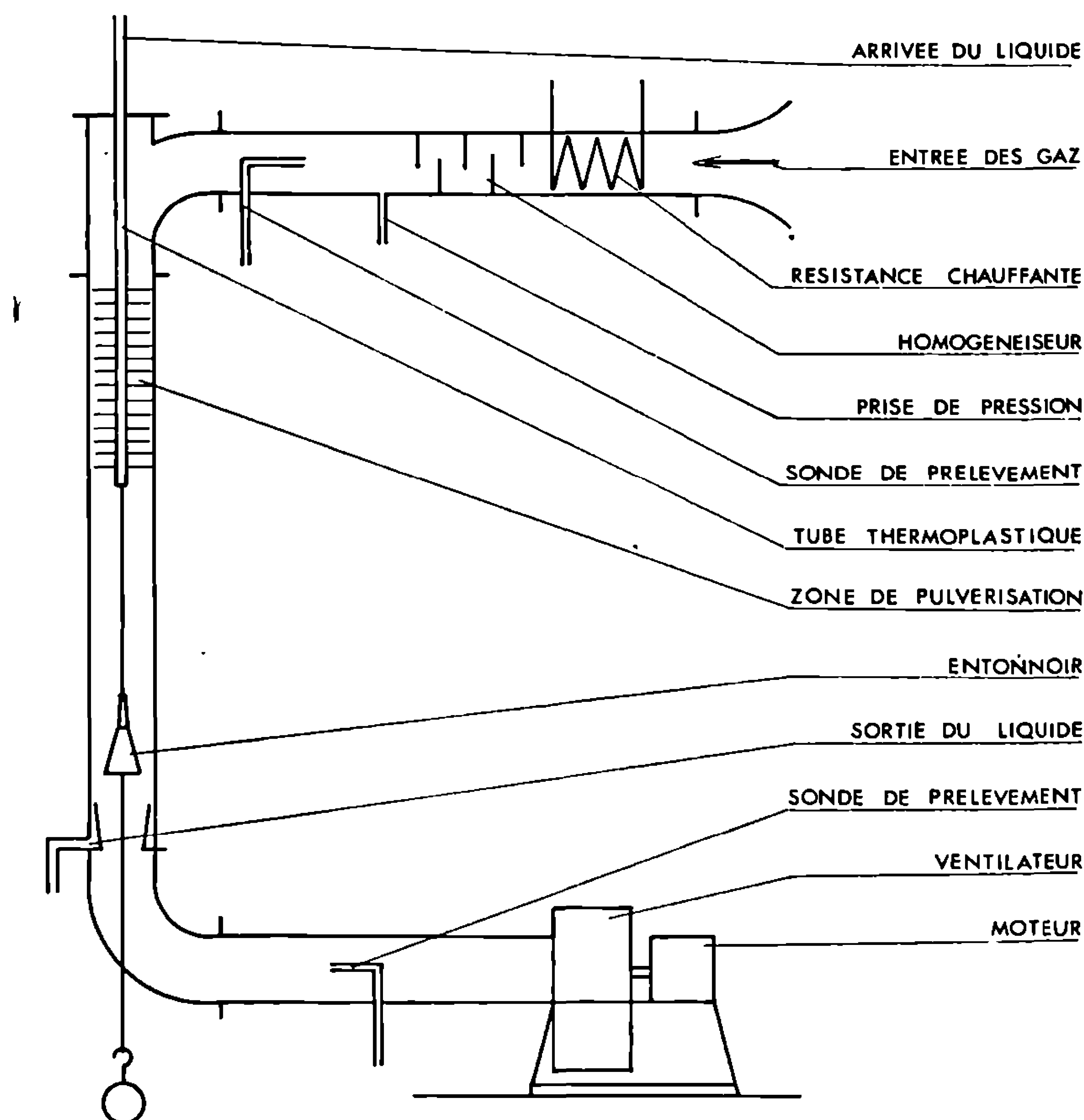


Fig. 1. — Schéma du laveur.

fonction des paramètres Vg, Vr, Cg et Cr,

$$CE = CE(Vg, Vr, Cg, Cr).$$

Le théorème de Vaschy-Buckingham nous permet d'écrire :

$$CE = CE(\Pi),$$

Π, nombre adimensionnel construit à partir des paramètres Vg, Vr, Cg et Cr, soit

$$\Pi = \left(\frac{Cr}{Cg}\right)^x \left(\frac{Vr}{Vg}\right)^y.$$

Le coefficient d'épuration d'un laveur cylindrique de section droite circulaire de diamètre 0,2 m, de hauteur 1,6 m (*fig.* 1), a été déterminé expérimentalement en faisant varier la concentration du réactif dans la solution, la concentration du gaz à épurer, la vitesse de pulvérisation et la vitesse du gaz porteur, le gaz à épurer étant du dioxyde de soufre, le réactif utilisé étant du carbonate disodique, le pulvérisateur comportant 900 buses de pulvérisation de diamètre $d = 85\ \mu$.

La figure 2 rend compte des résultats expérimentaux obtenus; on constate sur celle-ci que le coefficient d'épuration ne dépend effectivement que du nombre adimensionnel Π avec $x = 0{,}5$ et $y = 1$, ce qui confirme les hypothèses émises.

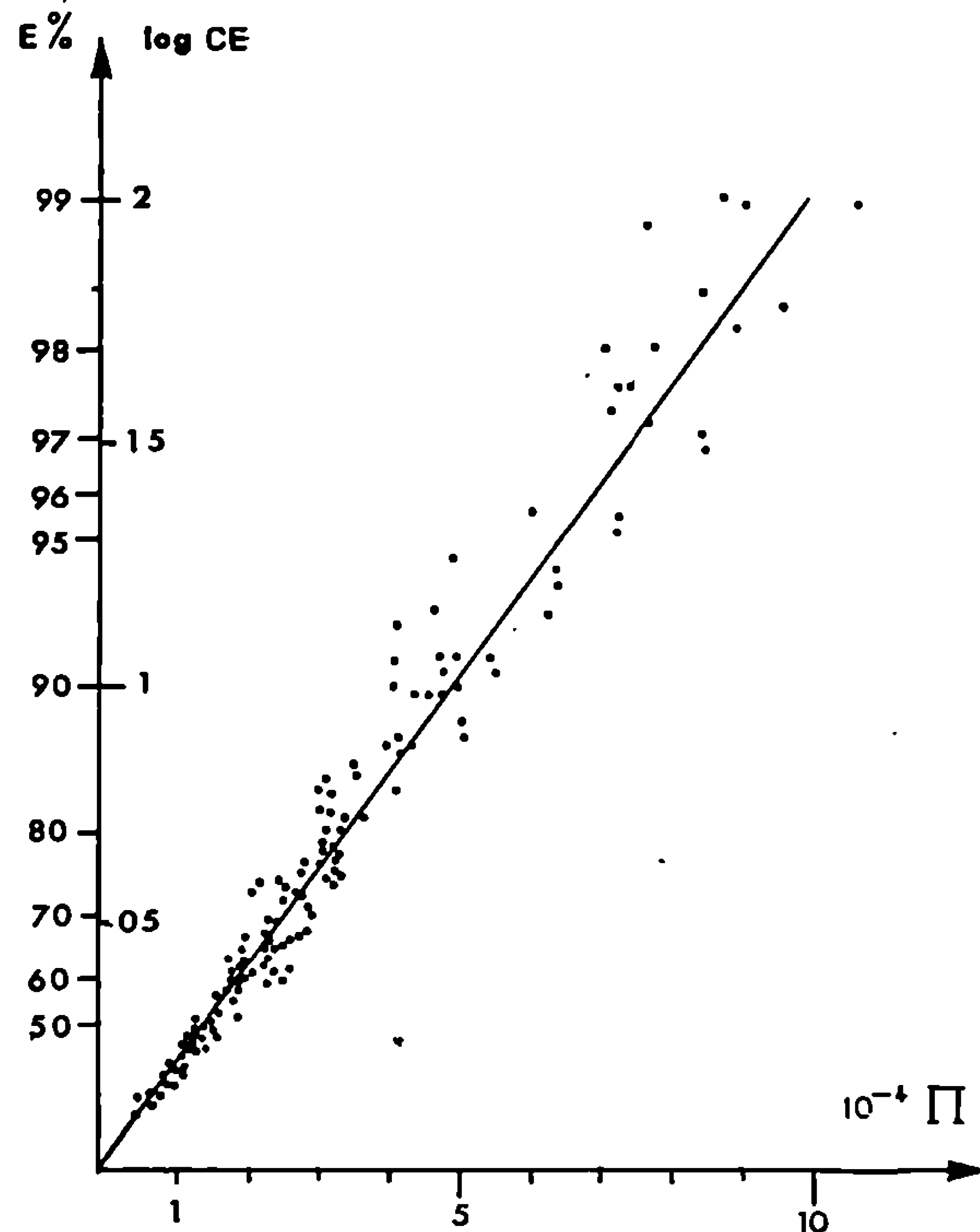


Fig. 2. — Coefficient d'épuration du laveur.

L'expérience montre que le coefficient d'épuration peut se mettre sous la forme suivante :

$$CE = \exp \beta \Pi,$$

avec $\beta = 46.10^{-4}$.

Nous avons porté en ordonnées le logarithme décimal du coefficient d'épuration pour obtenir une correspondance simple avec l'efficacité E du laveur au lieu du nombre de transfert N_t défini par

$$N_t = \beta \Pi.$$

Cette formule permet l'optimisation du laveur.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) T. K. SHERWOOD et R. L. PIGFORD, *Absorption and Extraction*, 2e édition, Mc Graw Hill Book, New-York, 1952.
([2]) DAVIES, *Aerosol Science*, 1966, p. 417-440.
([3]) E. R. GILLILAND et T. K. SHERWOOD, *Ing. Eng. Chem.*, 26, 1934, p. 516.
([4]) W. E. DOBBINS, *Int. Conf. Water Poll. Research*, Londres, 1962, Pergamon Press, 1964.
([5]) G. F. FROMENT, *Ind. Chem. Belge*, 30, 1969, p. 1.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
I. N. S. A.,
20, *avenue Albert Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination de l'enthalpie libre de formation de* $NiSe_2$. Note (*) de MM. **Olivier Cerclier** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

A partir de la mesure de la force électromotrice d'une pile électrochimique à électrolyte auxiliaire, travaillant dans le domaine de température de 400 à 600°C, l'enthalpie libre de formation de $NiSe_2$ est calculée.

Afin d'établir les fonctions thermodynamiques molaires de la phase non stœchiométrique, de type NiAs, du système nickel-sélénium, à partir des mesures des grandeurs partielles du nickel, il est nécessaire de connaître les énergies mises en jeu lors de la réaction de formation du composé le plus riche en chalcogène, c'est-à-dire du composé $NiSe_2$.

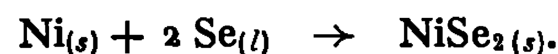
A cet effet nous avons employé la méthode électrochimique en phase solide utilisée par nous pour étudier les fonctions thermodynamiques des séléniures de cobalt [1]; cette méthode est caractérisée par l'emploi de chlorure de baryum anhydre comme électrolyte auxiliaire.

La pile électrochimique peut être schématisée de la manière suivante :



$$Ni_{(s)},\ NiCl_{2(s)}\,|\,BaCl_{2(s)}\,|\,NiCl_{2(s)},\ NiSe_{2(s)} + Se_{(l)}\,;$$

la réaction chimique associée à la pile est



$$Ni_{(s)} + 2\,Se_{(l)} \rightarrow NiSe_{2(s)}.$$

L'enthalpie libre de la réaction est reliée à la force électromotrice de la pile par la relation

$$\Delta G = -\,2EF,$$

où F est la constante de Faraday.

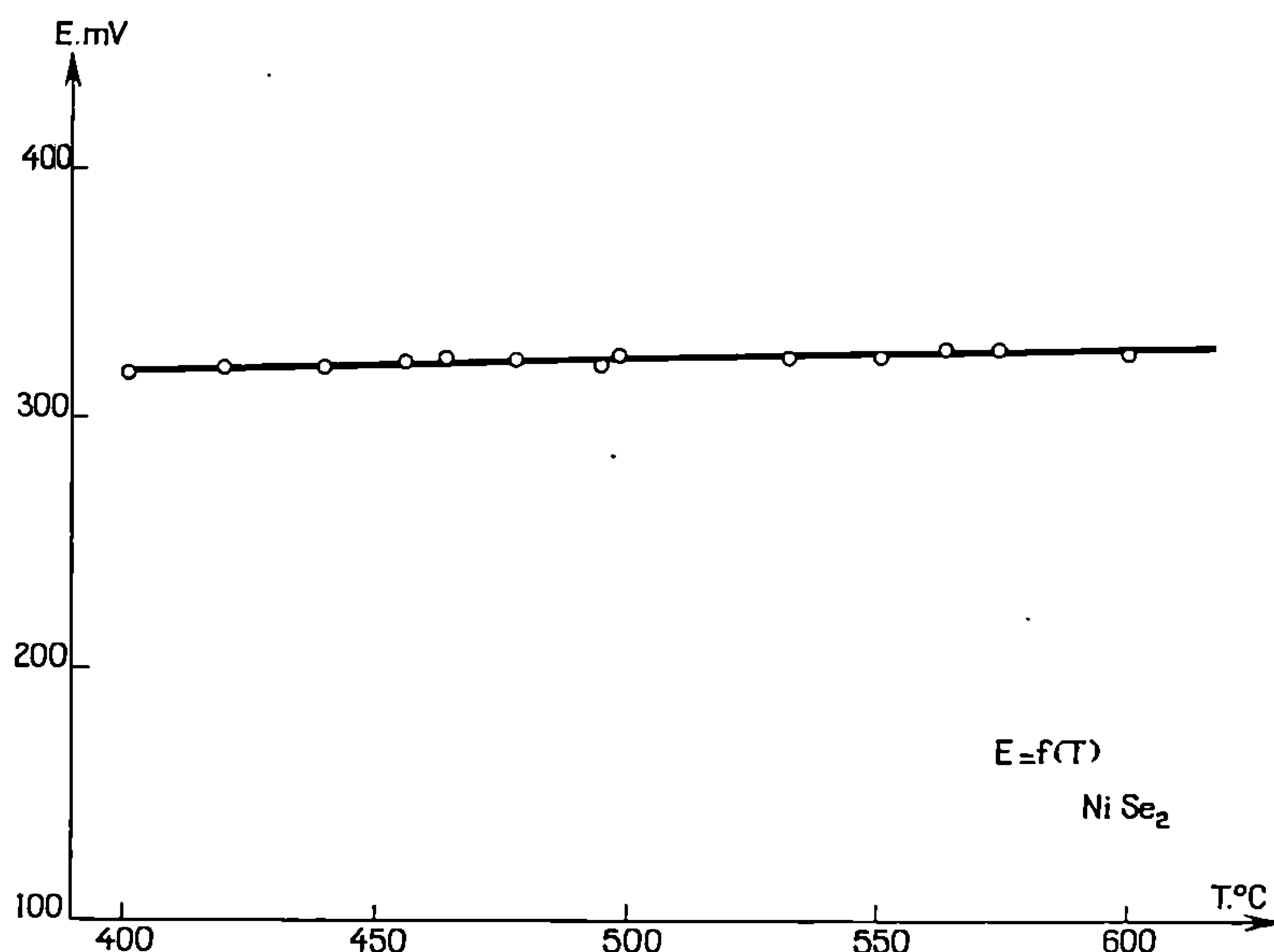
TABLEAU.

T (°C).	E (mV).	$\frac{dE}{dT}$ (mV.°K^{-1}).	ΔG (kcal.mole^{-1}).	ΔS (cal.mole^{-1}.K^{-1}).	ΔH (kcal.mole^{-1}).
400...	319 ± 5	0,04 ± 0,01	—14,7 ± 0,2	+1,8 ± 0,5	—13,5 ± 3,0
450...	321 ± 5	»	—14,8 ± 0,2	–	—13,5 ± 3,0
500...	324 ± 5	»	—14,9 ± 0,2	»	—13,5 ± 3,0
550...	326 ± 5	»	—15,0 ± 0,2	»	—13,5 ± 3,0
600...	328 ± 5	»	—15,1 ± 0,2	»	—13,5 ± 3,0

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour les séléniures de cobalt; nous rappellerons que les séléniures sont synthétisés dans des ampoules en vycor qui sont dégazées et scellées avant d'être chauffées pendant une semaine à la température de 600°C, puis refroidies. Un contrôle aux rayons X est effectué avant que les échantillons ne soient utilisés dans les piles.

Sur la figure, nous avons reporté les résultats obtenus dans le domaine de température s'étendant de 400 à 600°C.

A partir de la mesure des forces électromotrices, l'enthalpie libre de formation est calculée; la variation de la force électromotrice avec la température permet d'obtenir l'entropie de la réaction; de la relation



classique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, on obtient l'enthalpie de la réaction. Les résultats sont reportés sur le tableau I.

L'erreur sur la mesure des forces électromotrices est estimée à $\pm$ 1 mV, mais pour tenir compte des écarts qui se manifestent d'une manipulation à l'autre nous avons majoré l'erreur et l'évaluons à $\pm$ 5 mV.

Dans l'intervalle de 400 à 600°C, l'enthalpie libre de formation $NiSe_2$ varie de — 14,7 kcal.mole^{-1} à — 15,1 kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) M. Laffitte et O. Cerclier, *High Temperatures-High Pressures*, I, 1969, p. 449-455.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Université de Provence,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille,* 3e
Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Modification de la structure superficielle d'une électrode de platine par des cycles répétés d'oxydation et de réduction électrochimiques.* Note (*) de Mme **Félisa Chao**, MM. **Max Costa** et **Abderrahmane Tadjeddine**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par ellipsométrie de la surface d'une électrode polycristalline de platine en milieu sulfate de potassium décimolaire montre une réorganisation de la structure de la surface du métal sous l'influence d'oxydations et de réductions électrochimiques successives ([1]).

L'électrode est un disque plan de platine, poli mécaniquement avec des pâtes de diamant (40 à 1 μ); elle est nettoyée par ébullition dans de l'acide sulfurique concentré, rincée à l'eau distillée bouillante, puis à la vapeur d'eau distillée. Elle est enfin recuite dans un four à induction, d'abord sous hydrogène puis sous vide dynamique; ce recuit est bref (quelques secondes) son but étant, non de restructurer l'électrode, mais de parfaire son nettoyage par élimination des matières organiques ou des oxydes qui recouvrent sa surface.

L'électrode est soumise à une polarisation cyclique à variation linéaire de potentiel, le potentiel variant de — 800 mV à + 1200 mV/ECS (potentiels de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène).

Au cours de chaque cycle, l'électrode est étudiée par une technique ellipsométrique. L'analyse de la lumière elliptique réfléchie par l'électrode permet de caractériser son état superficiel. Notre étude nous a montré une variation des paramètres optiques qui ne pouvait s'interpréter que par une modification de la structure superficielle du métal sous l'influence des cycles de polarisation répetés.

Nous avons vérifié cette hypothèse par une étude au microscope métallographique de la surface de l'électrode à différents stades de l'expérience.

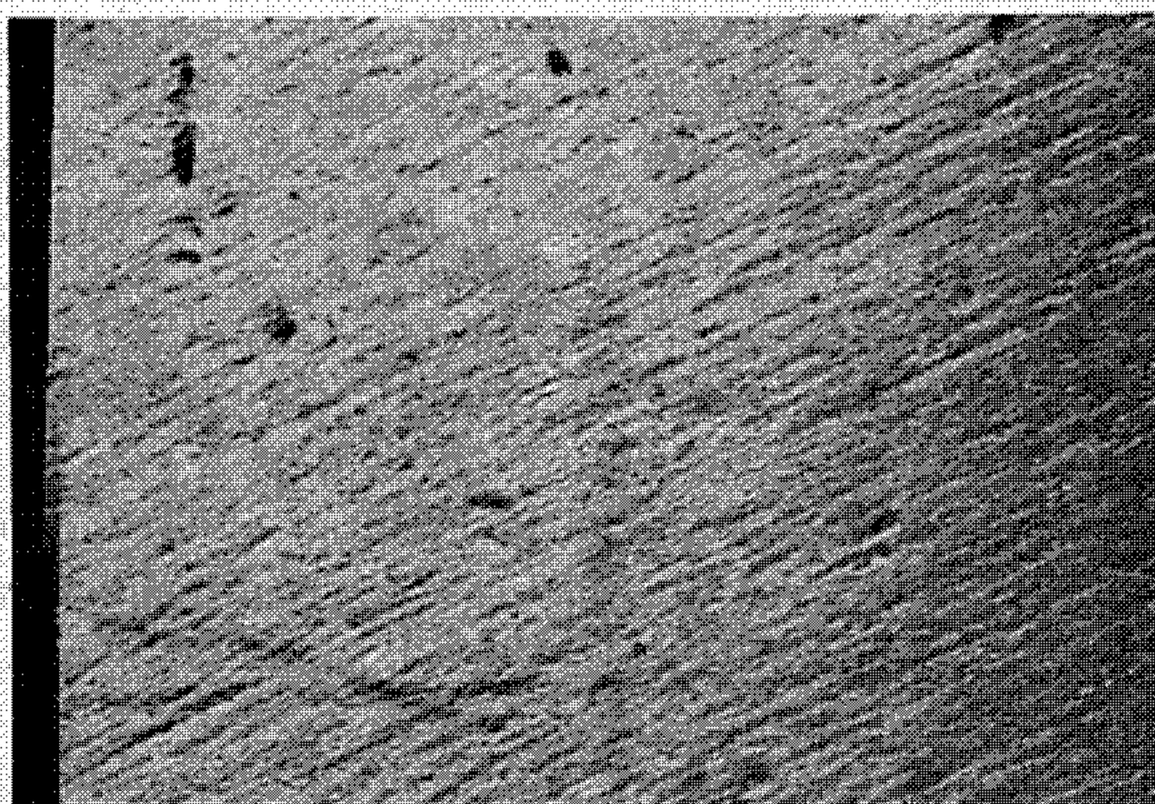
La figure 1 *a* montre l'électrode après 15 s de recuit dans le four à induction. Nous remarquons les raies du polissage qui a écroui la surface.

La figure 1 *b* représente l'électrode de la figure 1 *a* après 300 cycles de polarisation. Nous remarquons une modification de la surface par une atténuation des raies de polissage d'une part, par l'apparition des joints de grains d'autre part.

La figure 1 *c* montre l'effet d'un recuit prolongé (2 mn) sur une électrode polie identique à celle de la figure 1 *a*. Ce recuit se traduit, lui aussi, par l'apparition des joints de grains.

Ainsi les cycles de polarisation ont un effet de réorganisation de la surface de l'électrode analogue à celui du recuit prolongé.

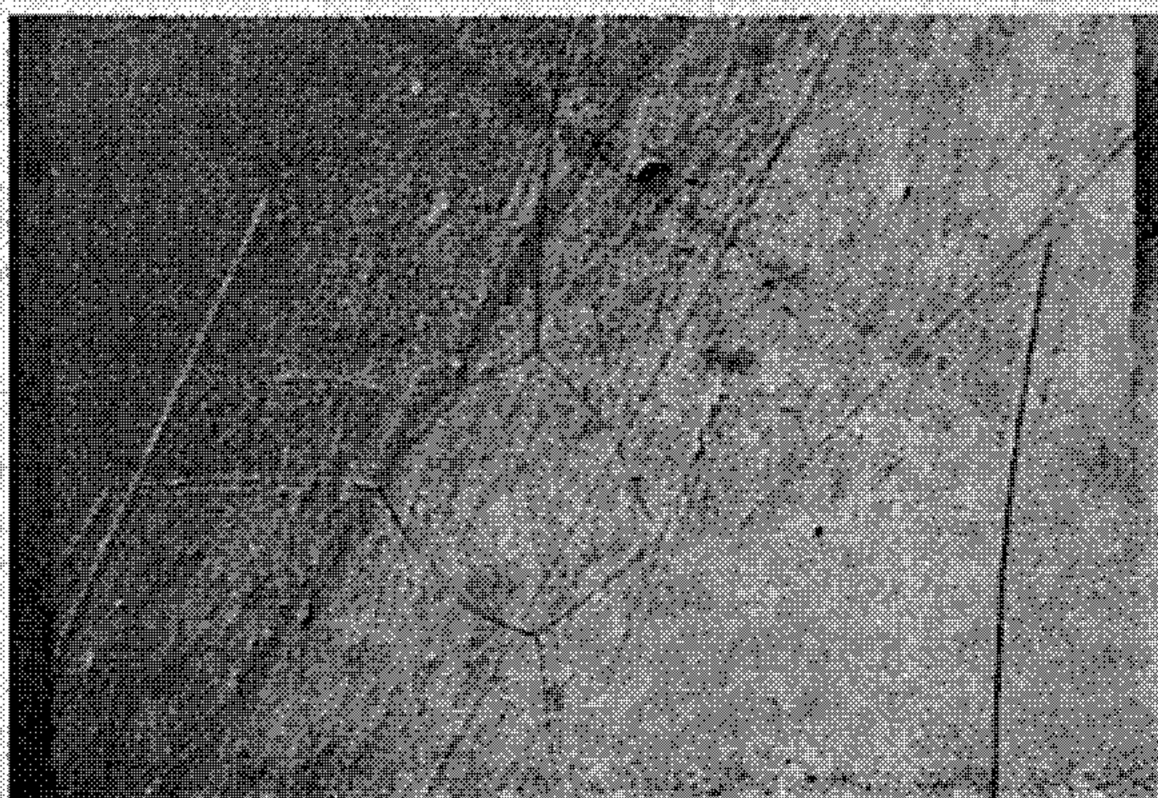
Plusieurs auteurs ont étudié l'oxydation électrochimique du platine en milieu acide sulfurique [([2]) à ([5])]. Ils ont montré l'existence de plusieurs



(a)



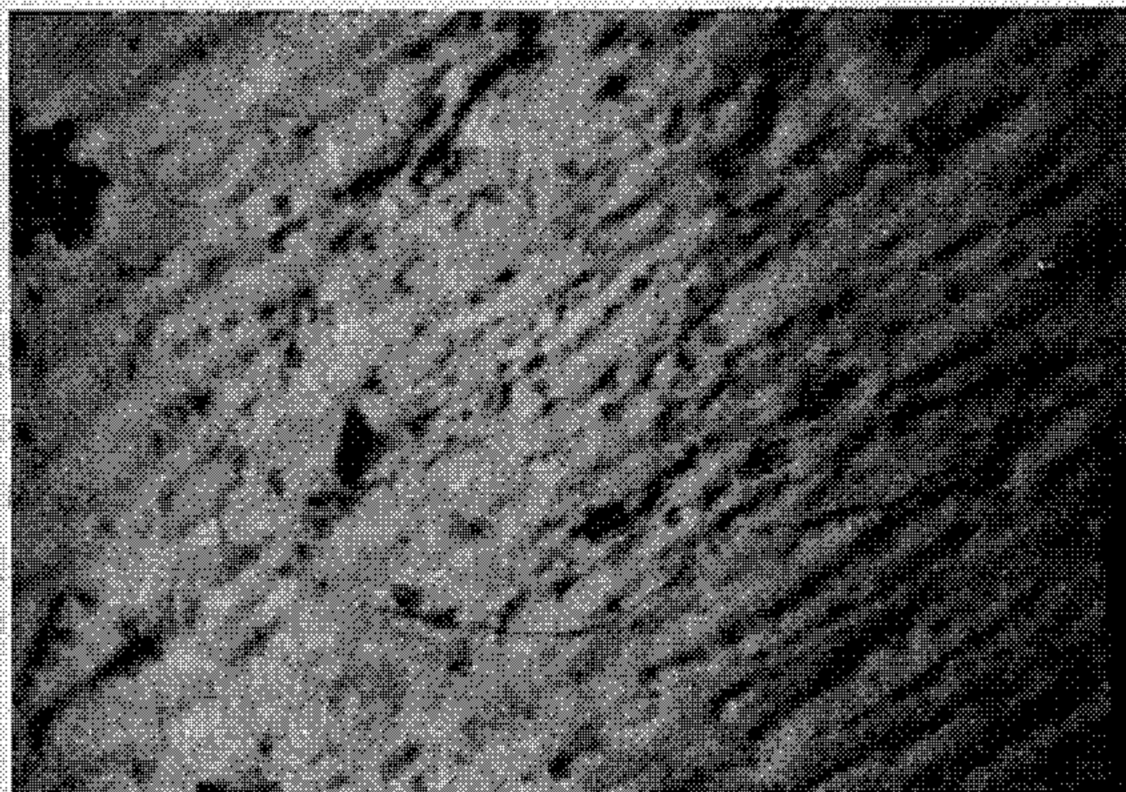
(b)



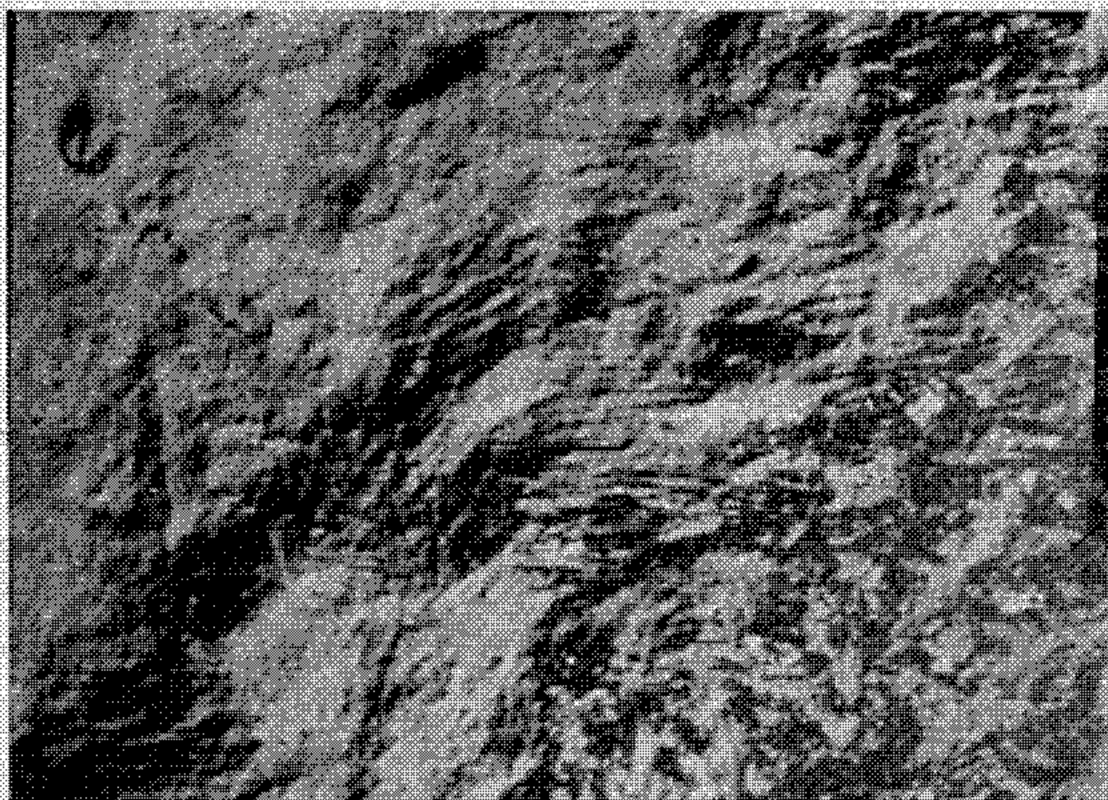
(c)

Fig. 1. — Électrodes de platine photographiées au microscope métallographique (G : 6,3 × 8). (a) Échantillon poli et recuit pendant 15 s.; (b) Même échantillon ayant subi 300 cycles de polarisation; (c) Échantillon poli et recuit pendant 2 mn.

types de liaisons entre l'oxygène et le platine, suivant le potentiel de l'électrode. Outre les zones de potentiel d'adsorption du groupement OH et de l'oxygène, il a été mis en évidence une zone de dermasorption qui se caractérise par une pénétration de l'oxygène à l'intérieur du platine au



(a)



(b)

Fig. 2. — Électrode de platine
photographiée au microscope métallographique (G : 6,3 × 80).
(a) Échantillon poli et recuit pendant 15 s.
(b) Même échantillon ayant subi 3 000 cycles de polarisation.

niveau des deux ou trois premières couches; on a montré également qu'au-delà de son potentiel de dégagement, l'oxygène diffuse dans la masse du platine ([3]).

A notre connaissance, cette étude n'a pas été faite en milieu neutre. Mais dans la mesure où l'on polarise l'électrode jusqu'au potentiel de

dégagement de l'oxygène, on rencontre certainement les phénomènes de dermasorption et de diffusion dans la masse.

On peut donc penser que pendant la phase de réduction de l'oxyde, les liaisons platine-oxygène, mises en jeu dans la dermasorption, disparaissent et que les atomes de platine se replacent alors dans des positions correspondant à l'énergie de liaison minimale, c'est-à-dire suivant les plans cristallins de la surface de l'électrode. Cette interprétation implique la possibilité d'une diffusion superficielle de ces atomes, hypothèse plausible puisque, *a fortiori*, des auteurs travaillant dans des conditions analogues (6) ont mis en évidence le passage de platine dans la solution.

Pour notre part, nous avons confirmé notre hypothèse : une électrode soumise à un très grand nombre de cycles de polarisation voit sa surface complètement bouleversée, comme le montrent les figures 2 *a* et 2 *b* représentant la même électrode avant et après 3 000 cycles de polarisation.

Une étude actuellement en cours nous a permis de voir que la surface d'une électrode d'or subit, dans les mêmes conditions expérimentales, une modification de structure analogue à celle du platine.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) T. V. Kalish et R. Zh. Burstein, *Dok. Acad. Nauk. S. S. S. R.*, 91, 1953, p. 1093 et 88, 1953, p. 863.

(3) S. Schuldiner et T. B. Warner, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 212 et 853.

(4) S. Schuldiner, T. B. Warner et B. Y. Piesma, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 343.

(5) J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 612.

(6) D. C. Johnson, D. T. Napp et S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta*, 15, 1970, p. 1493.

(*Laboratoire d'Électrolyse*
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92-*Bellevue*,
Hauts-de-Seine.)

PHOTOCHIMIE. — *Photoréduction de l'iode, en solution aqueuse, par les acides aminopolycarboxyliques.* Note (*) de MM. **Jean Faure** et **Philippe Fornier de Violet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La photoréduction de l'iode, en solution aqueuse, par les acides aminopolycarboxyliques est une réaction en chaîne dont le rendement quantique global dépend fortement du pH et de la nature du réducteur. Nous montrons que ces deux facteurs ne sont pas indépendants et n'interviennent pas dans le processus cinétique. Le pH d'une part, les pK des équilibres d'ionisation du réducteur d'autre part, déterminent la concentration d'une espèce ionique déterminée qui, seule, est réactive, et que nous avons identifiée.

Nous avons montré (1) que le rendement quantique global de photoréduction de l'iode, en solution aqueuse, par les acides aminopolycarboxyliques dépend du type d'amine utilisé. Ainsi il a été montré qu'avec l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA), ce rendement quantique peut atteindre 10^3 (1). Si l'on considère que, par suite de « l'effet cage » du solvant, la réaction primaire de photodissociation de l'iode moléculaire a un rendement très inférieur à l'unité (2), on se rend compte que l'on a affaire à un processus en chaîne dans lequel la réaction de propagation doit être particulièrement efficace. Sachant l'importance des interactions entre les halogènes et certains aminoacides, nous avons examiné en détail ce type de réactions.

En utilisant un dispositif d'irradiation et d'analyse cinétique en continu, décrit par ailleurs (3), nous avons étudié la photoréduction de l'iode en présence de plusieurs réducteurs ainsi que l'effet du pH. Nous avons constaté que les amines secondaires et tertiaires ayant au moins un groupement CH_2-COOH réagissent photochimiquement avec l'iode, alors que les amines primaire ou quaternaire ne réagissent pas, ou du moins leur influence sur la photoréduction de l'iode peut être considérée comme négligeable devant celle du premier type de composés. A titre indicatif, nous donnons quelques composés très réactifs : l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acide cyclohexane diamine tétraacétique (CyDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide aminodiacétique (ADA), la sarcosine, la diméthylglycine, l'acide N-méthyl-γ-aminobutyrique. Par contre, la bétaïne, la glycine, l'alanine réagissent très peu.

Le rendement quantique de la réaction dépend très fortement du pH, quelle que soit la concentration en réducteur. Nous avons distingué deux domaines de concentration, pour lesquels nous avons des cinétiques différentes :

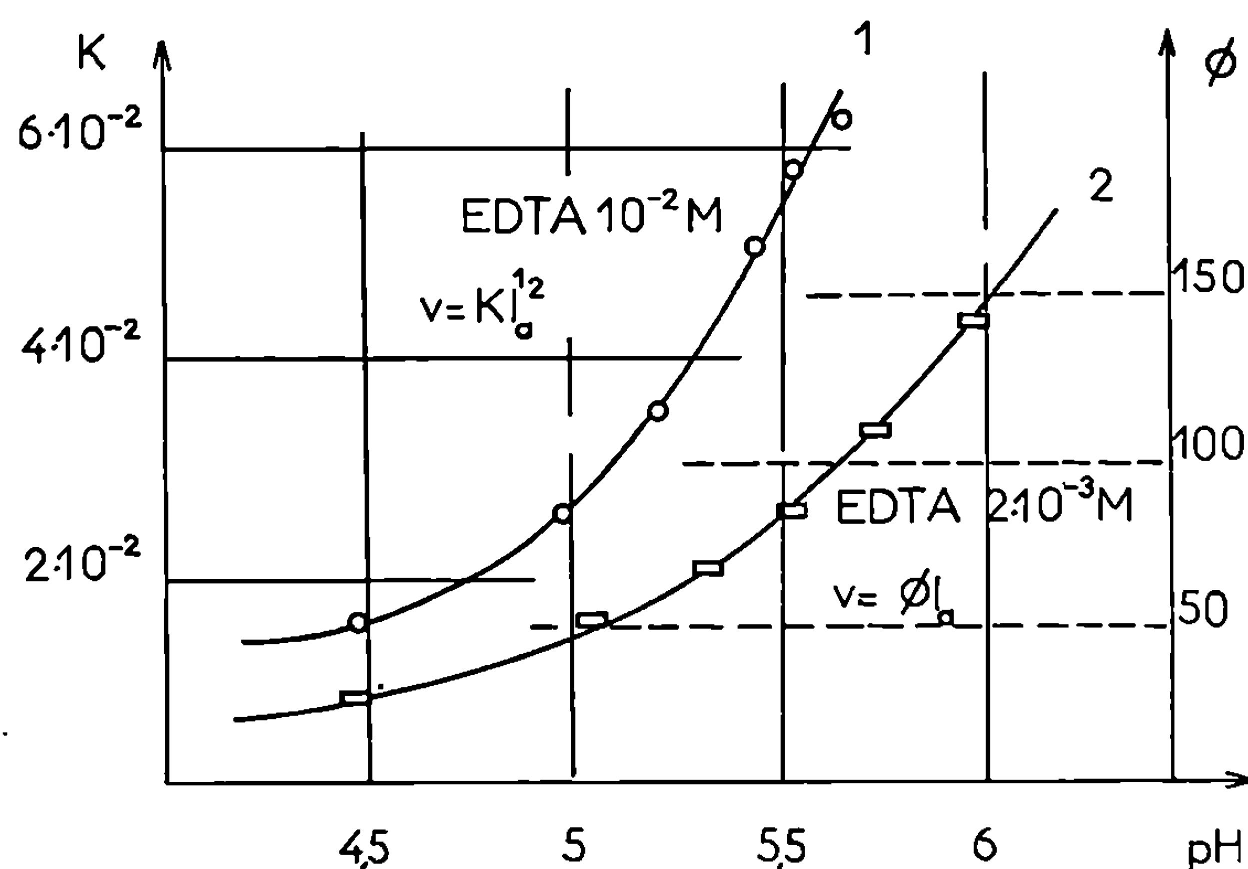
$v = \Phi I_a$ pour les faibles valeurs de la concentration en réducteur;

$v = K\, I_a^{1/2}$ pour les concentrations plus élevées.

Dans ces relations, v est la vitesse de la réaction de photoréduction de l'iode, I_a le nombre de photons absorbés par seconde, Φ est, par définition,

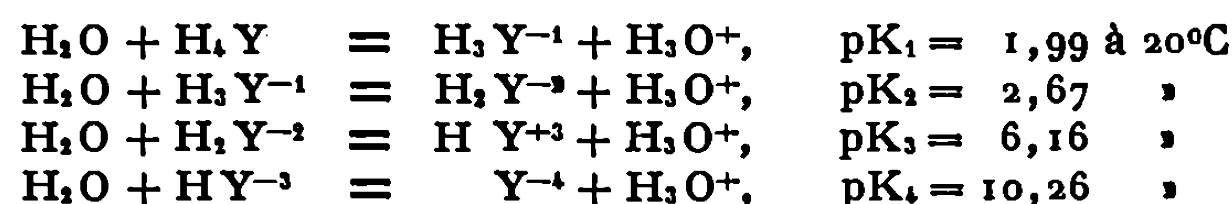
le rendement quantique. Φ ne peut être utilisé aux fortes concentrations en réducteur car il dépend de l'intensité lumineuse; nous avons donc choisi la constante K pour caractériser, par analogie avec Φ, la réaction du système lorsqu'il obéit à la deuxième des lois cinétiques ci-dessus.

Nous avons pu interpréter les courbes de cinétique en faisant l'hypothèse que, parmi toutes les espèces ioniques des polyacides, qui sont des zwitterions, seules sont réductrices celles qui présentent au moins un atome d'azote dont le doublet est libre. Cette hypothèse nous avait permis d'interpréter



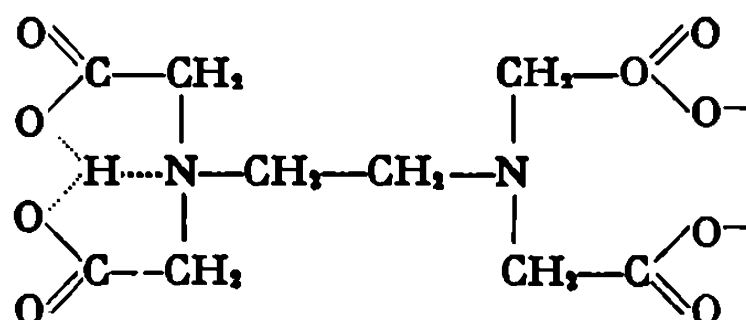
□ et ○ Points expérimentaux.
——— (1) et (2), courbes théoriques calculées à partir des relations (I) et (II), aux constantes près.

la réactivité des composés aminopolycarboxyliques en présence des colorants thiaziniques excités dans un état triplet [(4), (5)]. Par exemple, pour l'EDTA, on connaît les valeurs des pK des équilibres que nous donnons ci-dessous en utilisant le symbolisme de Schwarzenbach (6) :



$$H_2O + H_4Y = H_3Y^{-1} + H_3O^+, \quad pK_1 = 1{,}99 \text{ à } 20^\circ C$$
$$H_2O + H_3Y^{-1} = H_2Y^{-2} + H_3O^+, \quad pK_2 = 2{,}67 \text{ »}$$
$$H_2O + H_2Y^{-2} = HY^{-3} + H_3O^+, \quad pK_3 = 6{,}16 \text{ »}$$
$$H_2O + HY^{-3} = Y^{-4} + H_3O^+, \quad pK_4 = 10{,}26 \text{ »}$$

La forme HY^{-3} est l'espèce ionique la plus acide qui possède encore un atome d'azote non protoné (7) ainsi qu'on peut s'en rendre compte dans la formule développée suivante :



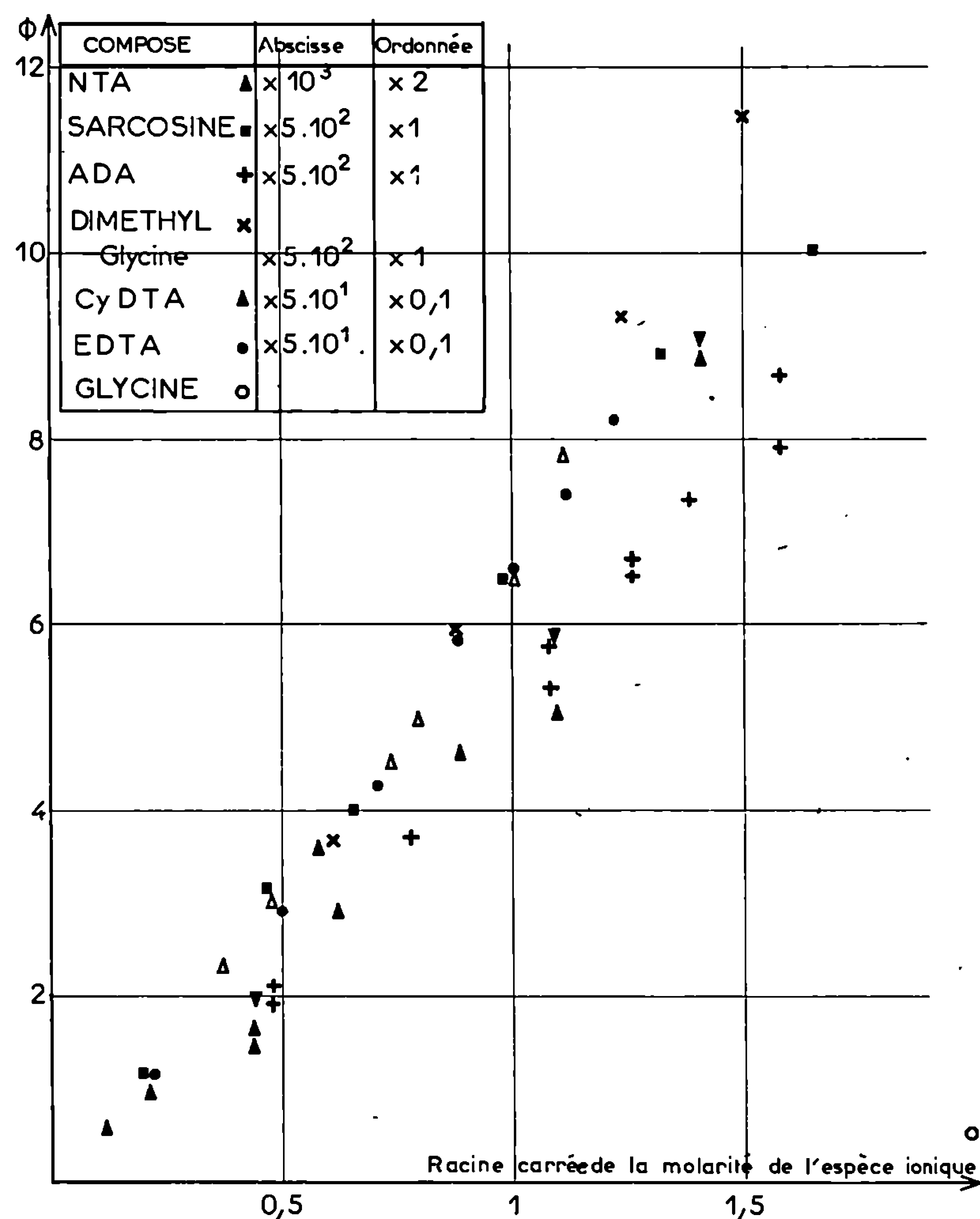


Fig. 2. — Variation du rendement quantique en fonction de la racine carrée de la molarité de l'espèce ionique.

On montre facilement que, dans le domaine de pH qui nous intéresse, la concentration en HY^{-3} se met sous la forme

$$|HY^{-3}| \# \frac{C_0}{1+\frac{|H_3O^+|}{K_3}} = \frac{C_0}{\alpha} \quad \text{et} \quad |H_2Y^{-2}| \# \frac{C_0}{\frac{|H_3O^+|}{K_2}+1+\frac{K_3}{|H_3O^+|}} = \frac{C_0}{\beta}.$$

Les valeurs de $1/\alpha$ et $1/\beta$ peuvent être calculées et nous avons pu recouvrir avec précision les points expérimentaux de la figure 1 en traçant les courbes suivantes :

(I) $$K = K_0 + A\frac{C_0}{\alpha} \quad \text{pour la courbe (1)}$$

et

(II) $$\Phi = B\left(\frac{C_0}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour la courbe (2),}$$

alors qu'il est impossible d'obtenir un accord, même grossier, à partir de $1/\beta$. Ceci nous permet d'identifier l'espèce ionique réactive, HY^{-3}, et par ailleurs on obtient des lois expérimentales qui peuvent servir de point de départ pour proposer un mécanisme réactionnel.

Sur la figure 2, nous avons tracé la variation de la réactivité des autres composés aminopolycarboxyliques en fonction de la concentration réelle de l'espèce ionique qui possède un atome d'azote non protoné. On constate que cette réactivité est du même ordre de grandeur pour des composés très différents.

Le processus en chaîne qui se produit est propagé par un radical qui peut se former à partir de l'action de l'iode atomique solvaté sur le réducteur. La durée de vie de ce radical conditionne ce processus en chaîne et l'explication de la réactivité des seules amines secondaires et tertiaires doit se trouver dans la nature du radical formé. Nous donnerons prochainement les résultats de travaux qui nous ont permis de préciser le mécanisme réactionnel.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. Faure et J. Joussot-Dubien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3064.
(2) F. W. Lampe et R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2140.
(3) J. Joussot-Dubien et J. Faure, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 71, 1962, p. 877.
(4) J. Joussot-Dubien et J. Faure, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1214.
(5) J. Faure et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 4, 1966, p. 621.
(6) G. Schwarzenbach, *Complexometric titrations*, Methuen and Co., Londres, 1961.
(7) D. Chapman, D. R. Lloyd et R. H. Prince, *J. Chem. Soc.*, 686, 1963, p. 3645.

(J. F. : *Laboratoire de Photochimie générale de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse,*
3, *rue Alfred-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin;*
Ph. F. de V. :
Laboratoire de Chimie physique A de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure synthétique d'un matériau de très haute température.* Note (*) de M. **Aurel Berghezan** et Mlle **Angeline Fourdeux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note décrit la structure d'un nouveau matériau de haute température élaboré au moyen de la métallurgie des poudres, par simples traitements thermo-mécaniques, sans frittage (1).

Le but poursuivi a été de combiner, dans le même matériau, *tous* les mécanismes de durcissement possibles : mécanique, par solution solide et précipitation, ainsi que par de fines dispersions de phases inertes (céramiques), afin de cumuler leurs effets.

Pour ce faire, nous avons choisi un système simple : Ni-Al qui offre, en plus de la possibilité d'introduire dans son volume tous les paramètres ci-dessus, une résistance à l'oxydation exceptionnelle.

La structure obtenue a été étudiée par microscopie optique et électronique et par rayons X. Parallèlement, des essais mécaniques à froid et à chaud ont permis de relier les propriétés à la structure.

La microscopie électronique par transmission s'est révélée la technique la plus efficace. Elle a permis de mettre en évidence les caractéristiques structurales suivantes : *a.* une solution solide formant la matrice; *b.* une fine dispersion de particules inertes et *c.* une précipitation continue du composé $Ni_3Al(\gamma')$.

a. La matrice, solution solide d'aluminium dans le nickel, se caractérise par une très grande densité de dislocations (*fig.* 1). Cette grande densité de dislocations est, à première vue, étonnante, car le traitement final d'élaboration s'effectue par laminage à très haute température (1300°C). Elle s'explique par le fait que la recristallisation est inhibée à la fois par les particules inertes et par les particules (γ') de précipité non dissoutes lors du recuit précédant le laminage à chaud. Celui-ci est, à dessein, de très courte durée.

b. La taille des *particules inertes* est très variable. Les plus grosses sont souvent perdues lors de l'amincissement électrolytique des échantillons, mais occasionnellement elles demeurent en place et, alors, elles apparaissent alignées en rangées parallèles, très serrées, espacées d'un micron en moyenne et sont visibles au microscope optique (*fig.* 2).

Plus significative est l'observation systématique de très fines particules inertes très uniformément distribuées dans tout le volume de la matrice. Elles présentent des contours variés ayant souvent une forme géométrique bien définie (*fig.* 3). Leur taille, comprise entre 400 et 1200 Å, est du même ordre de grandeur que celle des particules inertes de thorine dans le TD-Ni [(2), (3)].

L'identification des particules inertes a été faite par diffraction électronique et confirmée par rayons X (méthode de Debye et Scherrer) après leur extraction par dissolution de la matrice. Elles sont constituées d'un mélange d'alumine α et γ et des aluminates de nickel $NiAl_2O_4$ et 3 NiO $5Al_2O_3$. Toutefois, l'alumine α est, de loin. la phase prédominante.

c. L'aspect le plus inhabituel et le plus frappant est celui des particules de précipité γ′ (Ni_3Al).

Bien que la précipitation de γ′ est aisément détectée par diffraction électronique (présence de taches de surstructure dans les diagrammes) (*fig.* 1 *b*), celle-ci n'est pas nettement visible sur les micrographies électroniques en fond clair; par contre, elle apparaît très clairement en fond noir lorsqu'une tache de surstructure est utilisée pour former l'image (*fig.* 4).

La précipitation de γ′ est frappante d'un double point de vue :

— par sa très grande fraction en volume (plus grande que la matrice);

— par sa variété de taille et d'aspect. Deux tailles et deux aspects très différents de particules sont observés : les unes sont grandes et largement espacées alors que les autres sont fines, très nombreuses et remplissent uniformément tout le volume de la matrice.

Nous signalons un fait unique : les nombreuses particules de phases inertes, uniformément dispersées, constituent des sites préférentiels de germination et de croissance pour les particules de précipité de γ′, qui se développent autour d'elles à la manière des pétales d'une fleur.

La grande différence de taille et d'aspect des particules de γ′ provient des conditions différentes de leur formation. Les fines particules se forment lors du refroidissement à 20°C de la tôle après la dernière passe de laminage, alors que les grandes particules sont formées pendant le laminage à chaud et n'ont pas été dissoutes lors du chauffage effectué entre les passes de laminage.

Ces différents aspects structuraux rendent parfaitement compte de la bonne résistance mécanique du matériau et de sa stabilité aussi bien à froid

EXPLICATION DES PLANCHES

Fig. 1 *a*. — Micrographie électronique par transmission de la solution solide de base en fin d'élaboration du matériau, c'est-à-dire après laminage à 1300°C. On remarque une très grande densité de dislocations semblable à celle qu'on observe normalement après déformation à froid.

Fig. 1 *b*. — Cliché de microdiffraction électronique correspondant à la micrographie de la figure 1 *a*.

Fig. 2. — Micrographie optique en fond noir montrant les alignements des plus grosses particules de phases inertes dispersées (G × 350).

Fig. 3. — Micrographie électronique montrant l'uniformité de distribution des particules les plus fines de phases inertes. En insertion, cliché de microdiffraction électronique correspondant.

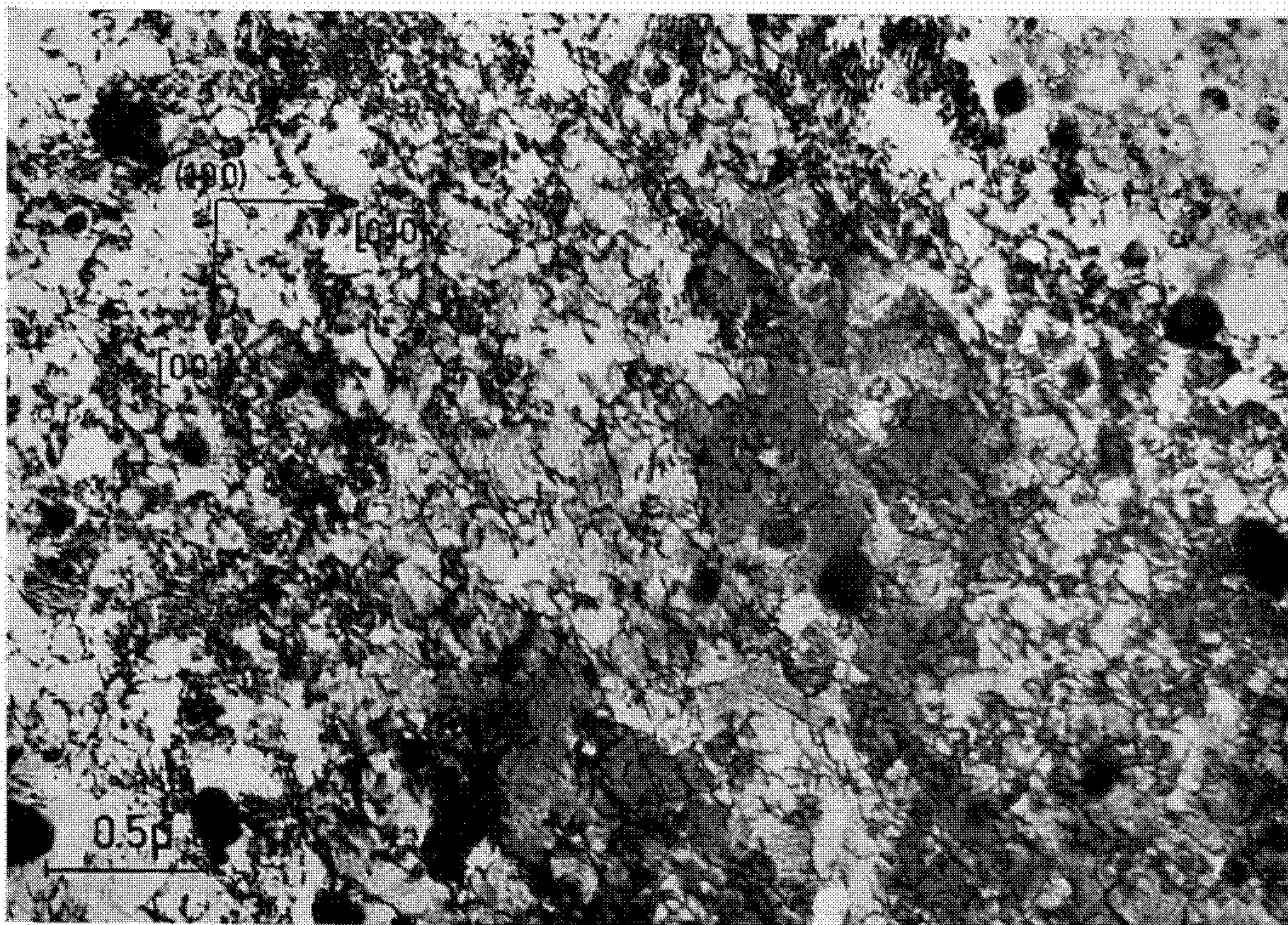

(100)
[010]
[001]
0.5µ

Fig. 1 *a*.

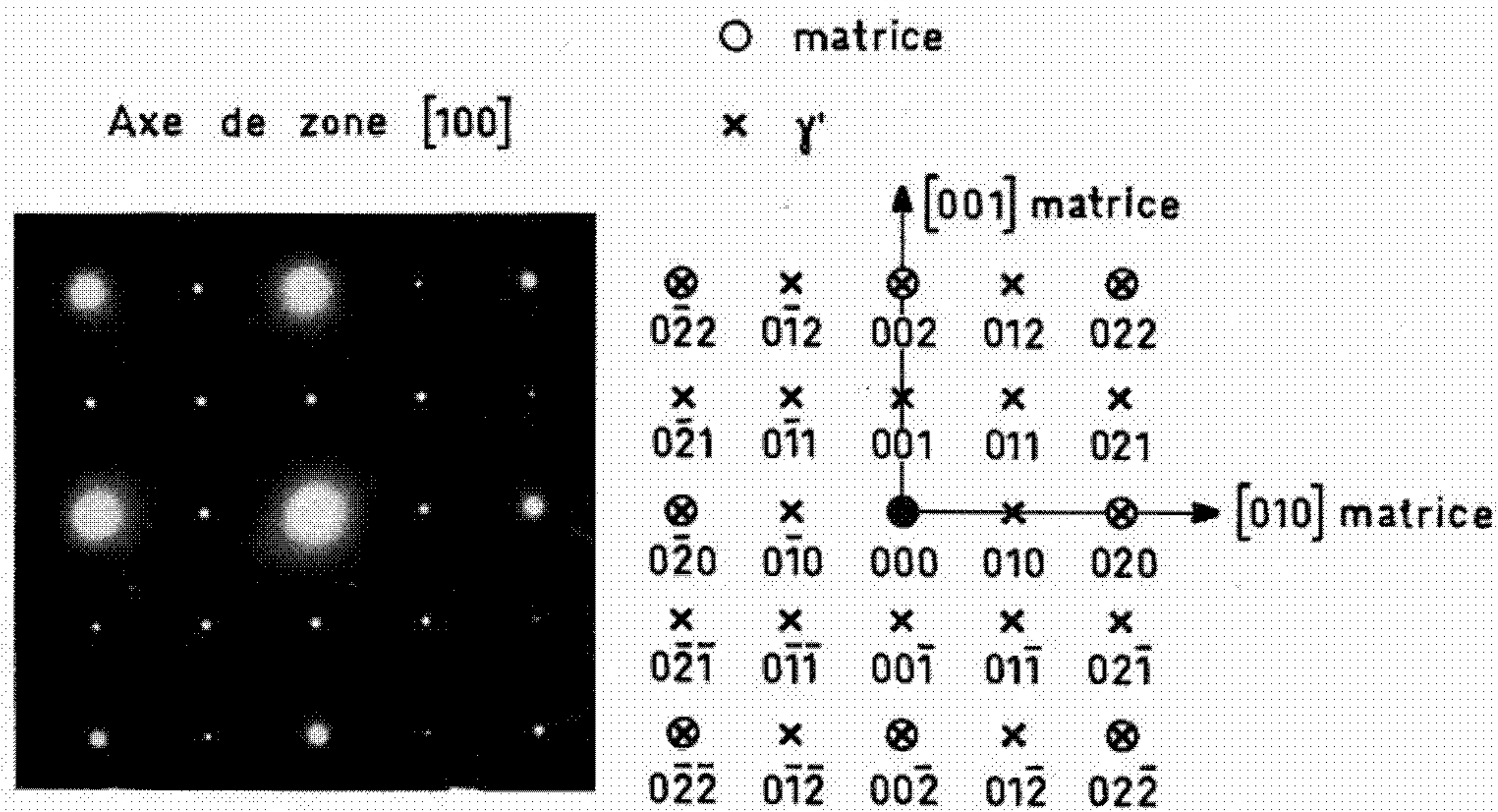

○ matrice
× γ'
Axe de zone [100]
[001] matrice
[010] matrice
$0\bar{2}2$ $0\bar{1}2$ 002 012 022
$0\bar{2}1$ $0\bar{1}1$ 001 011 021
$0\bar{2}0$ $0\bar{1}0$ 000 010 020
$0\bar{2}\bar{1}$ $0\bar{1}\bar{1}$ $00\bar{1}$ $01\bar{1}$ $02\bar{1}$
$0\bar{2}\bar{2}$ $0\bar{1}\bar{2}$ $00\bar{2}$ $01\bar{2}$ $02\bar{2}$

Fig. 1 *b*.



Fig. 2.

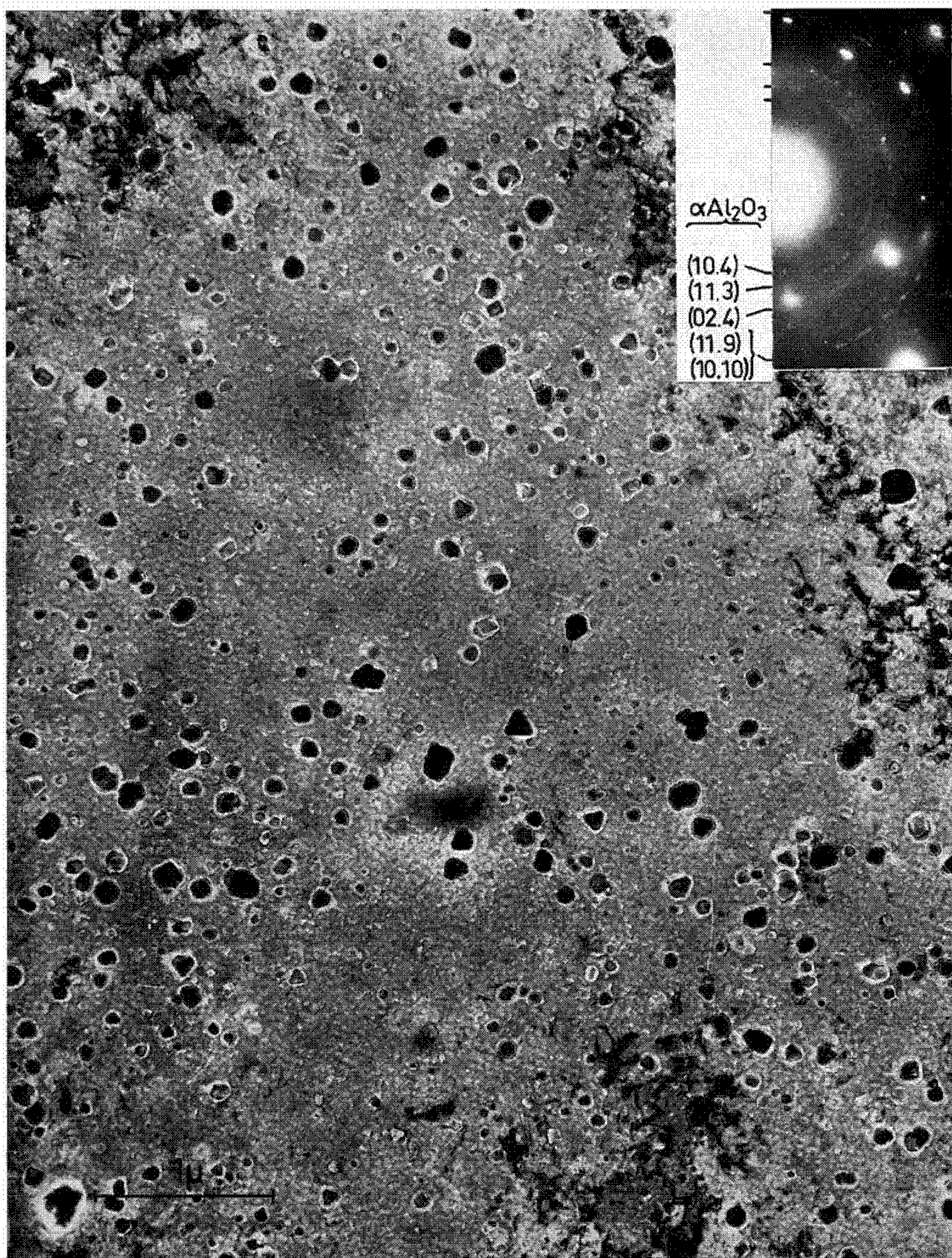


Fig. 3.

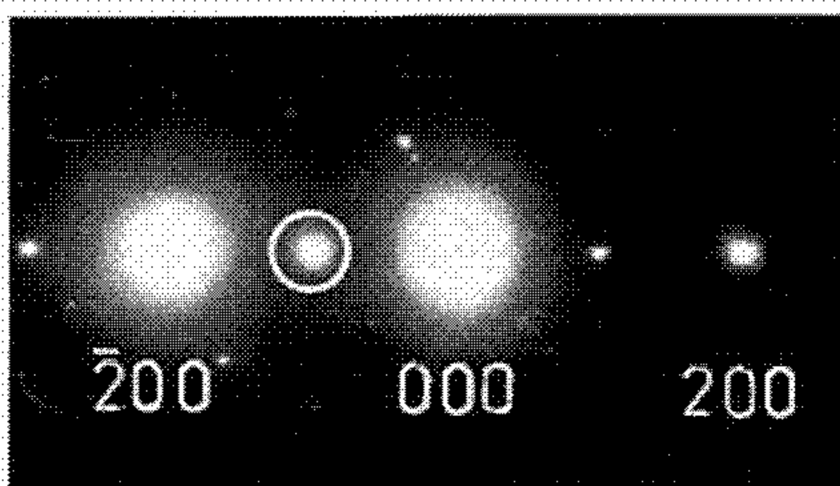


Fig. 4.

Fig. 4. — Micrographie électronique par transmission en fond noir montrant les deux aspects caractéristiques de la précipitation de la phase γ′ (Ni_3Al). Cette micrographie a été obtenue en utilisant, pour former l'image, la tache encerclée sur le cliché de microdiffraction.

qu'à chaud. Les particules inertes inhibent la recristallisation et, ainsi, même à très haute température (1300°C), la grande densité de dislocations est conservée, tandis que les particules de γ′ produisent un durcissement structural significatif à plus basse température qui s'ajoute à la résistance déjà appréciable de la solution solide de base. Ainsi, les différents mécanismes de durcissement couvrent une très large gamme de température, chacun opérant dans le domaine qui lui est propre.

Enfin, nous signalons que la structure complexe décrite ci-dessus est une structure « synthétique », conçue d'avance en vue d'obtenir des propriétés désirées. Sa réalisation a été possible grâce à la technique de la métallurgie des poudres qui, par sa versatilité, offre plus de possibilités que la fusion pour agir à volonté.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) A. Berhezan, U. S. Patent application, Seriai N° 688, 945, December 6, 1967.

(2) R. J. Anders, G. B. Alexander et W. F. Wartel, *Metal Progress*, 82, 1962, p. 88.

(3) M. C. Imman, K. M. Zwilsky et D. H. Boone, *Trans. Quart. A. S. M.*, 57, 1964, p. 701.

(*Union Carbide European Research Associates*,
rue Gatii-de-Gamond, 95,
B-1180 *Bruxelles, Belgique*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la préalbumine du plasma sanguin à une résolution de* 6 Å. Note (*) de MM. **Colin Blake**, **Karl Heide**, **Claude Rérat** et **Ian Swan**, présentée par M. Georges Champetier.

Les cristaux de préalbumine appartiennent au système orthorhombique, groupe de symétrie n° 18 : $P\,22_1 2_1$. La maille a pour paramètres : $a = 65{,}5 \pm 0{,}5$; $b = 85{,}3 \pm 0{,}5$; $c = 43{,}2 \pm 0{,}5$ Å et $Z = 2$. La molécule, de poids moléculaire 54 000 daltons, est constituée de quatre monomères situés en position générale, deux à deux symétriques par rapport à l'axe binaire. Sur les diagrammes de densité électronique, la molécule qui semble à peu près sphérique, présente approximativement la symétrie 222. Elle comporte en son centre une cavité de forme aplatie, mais il n'a pas encore été possible de vérifier si la thyroxine, qui est transportée dans le sang par la préalbumine, vient se fixer dans cette cavité.

La préalbumine du plasma sanguin (thyroxin binding prealbumin) a été isolée par Schultze, Schonenburger et Schwick ([1]). Avec deux autres protéines du plasma, la sérumalbumine et la globuline de fixation de la thyroxine (thyroxin binding globulin), elle est responsable du transport de la thyroxine dans le sang. Plus récemment, on a constaté qu'elle forme un complexe 1 : 1 avec la protéine de fixation du rétinol (retinol binding protein). Elle se trouve donc aussi impliquée dans le transport du rétinol (vitamine A) ([2]).

L'étude de sa structure a été entreprise dans le but d'apporter, au moyen des méthodes radiocristallographiques, une contribution à la mise en évidence du rôle de ces protéines et du mécanisme de leur action.

Les cristaux ont été préparés par MM. Haupt et Heide ([3]). Ils ont la forme de plaquettes losanges appartenant au système orthorhombique, groupe de symétrie n° 18 : $P\,22_1 2_1$.

Les paramètres sont :

$$a = 65{,}5 \pm 0{,}5;\quad b = 85{,}3 \pm 0{,}5;\quad c = 43{,}2 \pm 0{,}5\ \text{Å}.$$

La détermination du groupe de symétrie et du nombre de molécules par maille n'a pas été aussi simple qu'il n'était apparu tout d'abord. En effet, dans une étude précédente ([4]), l'analyse des extinctions systématiques du réseau réciproque avait conduit au groupe de symétrie n° 19 : $P\,2_1 2_1 2_1$ et le poids moléculaire en solution, estimé alors à 73 000 daltons ([5]), ne pouvait être interprété qu'en supposant la molécule sous forme d'un tétramère que l'on ne retrouvait pas dans le eristal. De nouveaux résultats ont conduit à modifier ces conclusions. Il a d'abord été démontré que le poids moléculaire de 73 000 daltons est celui d'un complexe préalbumine-protéine de fixation du rétinol ([6]) et que le poids moléculaire de la préalbumine pure est de 54 000 daltons ([7]). Lorsqu'ensuite des composés

à atomes lourds ont été préparés en vue de l'étude de la structure, il est devenu évident que le groupe $P\,2_1 2_1 2_1$ ne pouvait être retenu. En effet, l'examen des diagrammes de Patterson différence montre, d'une part qu'ils ne sont compatibles qu'avec les groupes $P\,22_1 2_1$ et P 222 (avec une plus forte présomption pour le premier), et d'autre part, qu'il faut supposer deux atomes lourds par unité asymétrique se déduisant approximativement par la translation 1/2, 1/2, 1/2 [8]. Dans ces conditions, on est amené à considérer que l'unité asymétrique contient deux monomères en position générale, de poids moléculaire 13 000 daltons, se déduisant l'un de l'autre par cette translation. Il en résulte un pseudocentrage de la maille (groupe de symétrie I 222) qui se traduit d'ailleurs par un affaiblissement systématique des réflexions $h+k+l=2n+1$ surtout dans la région centrale du réseau réciproque ($d > 6$ Å). On en conclut que la maille contient deux molécules de tétramère possédant l'axe binaire du cristal comme axe de symétrie. Le choix de l'axe a comme axe binaire est justifié par l'existence d'une réflexion faible du 17e ordre sur $h00$ dans des diagrammes de préalbumine naturelle très exposés (obtenus sur générateur à anode tournante).

Les composés à atomes lourds d'abord utilisés étaient des composés simples, ne comprenant qu'une espèce chimique. Deux d'entre eux se sont

TABLEAU.

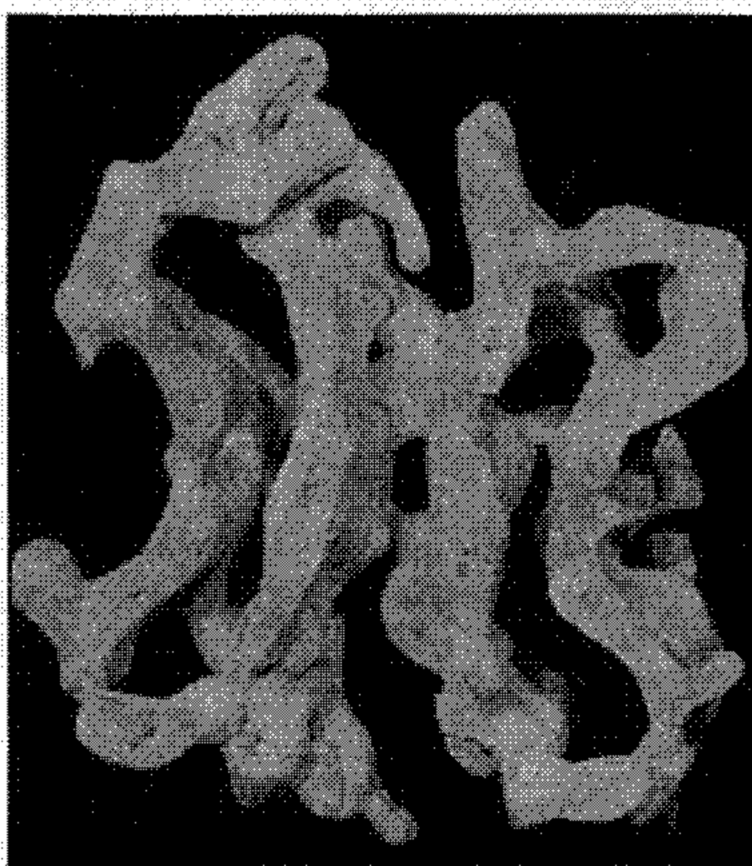
Paramètres atomiques.

	Sites.	Z.	x.	y.	z.	$\frac{B}{\lambda^2}$.	E.
$PtCl_4^{--}$	1	2 500	0,0875	0,0925	0,0450	6,0	0,45
	2	2 500	0,5850	0,5875	0,5350	6,0	
Hg	1	1 500	0,0850	0,1100	0,0400	6,0	0,17
	2	1 500	0,5712	0,6100	0,5150	6,0	
HgI_4^{--}	1	4 000	0,1275	0,5000	0,5000	9,0	0,47
	2	4 000	0,3740	0,5000	0,5000	9,0	
	3	900	0,0725	0,2300	0,3800	10,0	
	4	900	0,5650	0,7075	0,8900	10,0	
MHTS	1	600	0,1220	0,5000	0,5000	6,0	0,29
	2	600	0,3785	0,5000	0,5000	6,0	
DMA	1	2 100	0,1400	0,0800	0,0100	6,0	0,45
	2	2 100	0,6160	0,5740	0,4700	6,0	
	3	2 100	0,4100	0,1375	0,0500	6,0	
	4	2 100	0,8900	0,6350	0,5340	6,0	
UO_2^{++}	1	1 800	0,1775	0,2650	0,3550	6,0	0,33
	2	1 800	0,3225	0,7475	0,2725	6,0	
	3	2 000	0,2500	0,7450	0,4500	6,0	
	4	900	0,9575	0,4800	0,5200	6,0	
	5	900	0,4425	0,0412	0,0350	6,0	

Z : facteur de diffusion atomique effectif; $E = \sum |F_{PL} - F_P - F_L| / \sum |F_{PL} - F_P|$.

révélés utiles dans la détermination des phases : l'un obtenu par diffusion de l'ion $PtCl_4^{--}$; l'autre par cocristallisation avec un dérivé mercuriel (Haupt et Heide). Par la suite, quatre composés mixtes ont été préparés par diffusion à partir de ce dernier, en y introduisant les ions suivants : iodomercurique (HgI_4^{--}), mercurihydroxytoluènesulfonique (MHTS), dimercuriacétique (DMA), uranyle (UO_2^{--}).

Le tableau ci-joint donne les paramètres des atomes introduits dans le calcul des phases. Ces paramètres ont été affinés au moyen d'un



Modèle moléculaire de la préalbumine vu suivant *c*.
Le modèle a été coupé suivant le plan $z = 1/2$ de façon à montrer les deux monomères, non équivalents par symétrie, situés au-dessous de ce plan, et séparés par la cavité médiane.

programme inspiré du programme de Hart ([9]), en cherchant les valeurs correspondant au minimum de la somme $\sum (F_{PL} - F_P - F_L)^2$ et portant simultanément sur les trois équateurs, pour $d > 6$ Å. Après quatre cycles d'affinement utilisant les facteurs de structure de la préalbumine et de ses six dérivés, observés dans l'espace à trois dimensions, à la même résolution, le calcul des phases a donné une figure de mérite moyenne de 0,88.

Le modèle moléculaire, construit à partir des diagrammes de densité électronique calculés avec ces phases, est représenté sur la figure. Les limites de la molécule sont relativement bien définies par suite du contraste assez élevé de la densité électronique. La forme générale est à peu près celle d'une sphère d'un rayon d'environ 30 Å. Elle est séparée, au niveau du plan $y = 1/2$, en deux parties distinctes se déduisant l'une de l'autre par l'opération de l'axe binaire du cristal parallèle à l'axe *a*. Chaque partie est formée elle-même de deux monomères dont les limites sont plus diffi-

ciles à établir, presque superposables par symétrie autour d'un axe binaire non cristallographique, d'orientation voisine de celle de l'axe *b*. La cavité, aplatie suivant l'axe *b*, qui sépare la molécule en deux parties, semble présenter un volume suffisant pour permettre l'introduction d'une molécule de thyroxine. Ses parois sont formées de deux feuillets parallèles de forte densité électronique.

Il serait intéressant de vérifier l'existence du complexe 1 : 1 thyroxine-préalbumine et de préciser comment une seule molécule de thyroxine peut se fixer aux quatre monomères.

Au laboratoire de cristallographie de Bellevue, M. Berthou, ingénieur de recherche, a pris les diagrammes de précession et a effectué les mesures au diffractomètre; Mme Rérat, ingénieur de recherche, a réalisé les programmes et les calculs.

(*) Séance du 1er février 1971.

(1) H. E. Schultze, M. Schönenburger et G. Schwick, *Biochem. Z.*, 328, 1956, p. 267.
(2) M. Kanai, A. Raz et D. S. Goodman, *J. Chim. Invest.*, 47, 1968, p. 1025.
(3) H. Haupt et K. Heide, *Experientia*, 22, 1966, p. 449.
(4) C. Rérat et H. G. Schwick, *Acta Crysl.*, 22, 1967, p. 441.
(5) J. H. Oppenheimer, M. I. Surks, C. Smith et R. Squef, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 173.
(6) A. Raz et D. S. Goodman, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 3230.
(7) Blake, Gonzalez et Offord, *J. Molec. Biol.* (sous presse).
(8) C. C. F. Blake, I. D. A. Swan, J. Berthou, A. Laurent, B. Rérat et C. Rérat, *J. Molec. Biol.* (sous presse).
(9) R. G. Hart : Appendice de l'article de R. E. Dickerson, J. C. Kendrew et B. E. Strandberg, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1188.

(Laboratoire de Cristallographie,
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine;
Laboratoire de Biophysique moléculaire,
South Parks Road,
Oxford, Grande-Bretagne
et Behringwerke,
Marbourg-sur-Lahn,
Allemagne.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Données cristallographiques sur l'éther éthylique à* 128°K. Note (*) de MM. **Daniel André**, **Roger Fourme**, **Richard Kahn** et **Michel Renaud**, présentée par M. Jean Wyart.

Des monocristaux de la phase stable de l'éther éthylique ont été étudiés par diffraction X. La maille est orthorhombique, de paramètres à 128°K : $a = 11,81$, $b = 8,07$, $c = 10,85$ Å. Le groupe spatial est $P2_12_12_1$ avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique.

L'éther éthylique $(C_2H_5)_2O$ a déjà fait l'objet d'investigations à l'état solide, notamment en résonance magnétique protonique ([1]), en spectroscopie infrarouge et diffusion Raman [([2]), ([3])], dans un domaine de température s'étendant du point de fusion (156,7°K) à 77°K. Outre la variété cristalline stable, il apparaît, dans certaines conditions, une forme cristalline métastable ou une phase vitreuse. Nous donnons ici les résultats préliminaires d'une étude par diffraction X de ce composé.

L'échantillon d'éther éthylique est contenu dans un capillaire scellé (diamètre : 0,3 mm) fixé sur la tête goniométrique d'une chambre de Weissenberg ou à précession; il est maintenu à basse température grâce à un système de réfrigération par jet gazeux qui permet également d'effectuer des trempes par projection d'azote liquide ([4]). Soit par refroidissement progressif du capillaire jusqu'à 77°K, soit par trempe, une phase vitreuse est obtenue qui peut être réchauffée jusqu'au point de fusion. L'évolution dans le temps de la phase vitreuse au voisinage du point de fusion n'a pas été étudiée. En créant dans l'échantillon vitreux des chocs thermiques répétés à l'aide d'une spire métallique chauffante, il est possible de provoquer une cristallisation locale qui se propage ensuite plus ou moins rapidement dans le solide. Des diagrammes de la poudre obtenue ont été enregistrés successivement aux températures suivantes : 88, 93, 113, 128, 143 et 153°K, puis dans l'ordre inverse. Ces clichés montrent l'existence d'une seule variété cristalline qui a été identifiée comme étant la phase thermodynamiquement stable dans le domaine de température étudié.

Un monocristal de cette variété peut être fabriqué par une méthode de zone fondue au voisinage de la température de fusion ([5]). Après un abaissement lent (20 degrés.h^{-1}) de la température jusqu'à 128°K, le cristal est orienté entre « polaroïds » croisés, puis à l'aide de diagrammes de Laue ([6]).

Le réseau cristallin est orthorhombique et les paramètres mesurés à 128°K à partir de diagrammes de précession sont les suivants :

$$a = 11,81 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 8,07 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 10,85 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La densité calculée est 0,952 g.cm^{-3}; la maille contient 8 molécules.

Les réflexions non éteintes du spectre de diffraction obéissent aux règles suivantes :

$$h00 : h = 2n,$$
$$0k0 : k = 2n,$$
$$00l : l = 2n.$$

Ceci permet de retenir sans ambiguïté le groupe spatial $P2_12_12_1$. Le nombre des positions équivalentes de ce groupe étant de 4, l'unité asymétrique contient 2 molécules indépendantes; ce résultat est en accord avec des travaux en spectroscopie infrarouge [3].

Les intensités intégrées des réflexions appartenant aux strates $hk0$ à $hk9$ ont été enregistrées avec le rayonnement Cu Kα et une chambre de Weissenberg réglée en équi-inclinaison.

La résolution de la structure cristalline et moléculaire de l'éther éthylique est actuellement en cours.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) K. Grude, J. Haupt et W. Müller-Warmuth, *Z. Naturforschg.*, 21, 1966, p. 1231.
(2) R. C. Snyder et G. Zerbi, *Spectroch. Act.*, 23 A, 1967, p. 391.
(3) J. P. Perchard, *Spectroch. Act.*, 1971 (sous presse).
(4) M. Renaud et R. Fourme, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 685.
(5) M. Renaud et R. Fourme, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 243.
(6) M. Renaud, *Thèse*, 1968, Paris.

(*Laboratoire de Chimie physique*
de l'Université Paris VI,
Bât. 350,
91-*Orsay, Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution* Cd/Zn *et* O/S *dans le sous-réseau* (A_2X') *de la structure pyrochlore.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Moisan**, **Jean Pannetier** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les systèmes $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) et $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S$ ($0 \leq x \leq 1,6$) ont été étudiés. Les composés sont préparés par synthèse en tubes scellés de platine de mélanges (Cd-Zn)Nb_2O_6, (Cd-Zn)S et CdO chauffés à 1000°C, pendant au moins 48 h. Le système $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S$ ne présente qu'une seule phase, par contre $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$ présente quatre phases successives, suivant les valeurs de x.

Dans une précédente publication [1], nous avons montré comment on pouvait décrire la structure pyrochlore $A_2B_2X_6X'$ comme résultant de l'interpénétration de deux sous-réseaux (A_2X') et (B_2X_6). Dans un récent travail [2], nous nous sommes intéressés au sous-réseau (B_2X_6) et avons

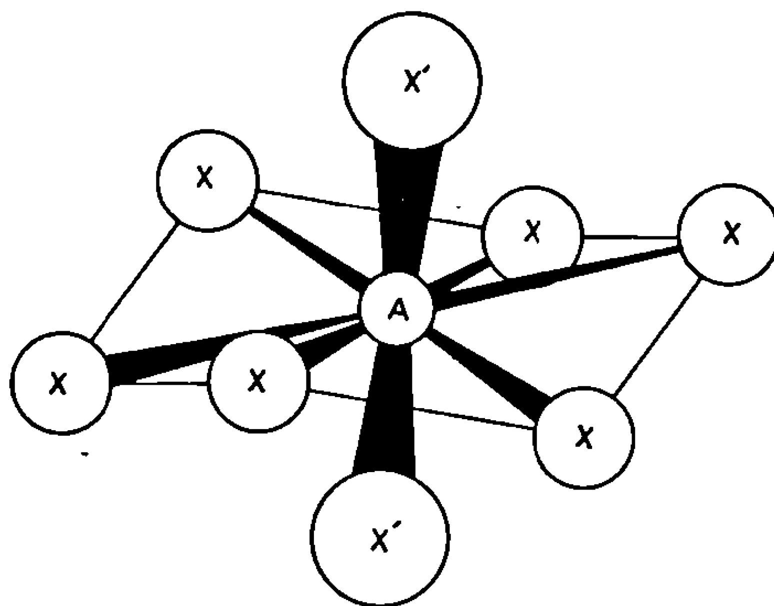


Fig. 1.

montré comment évoluait la structure de $Cd_2Nb_2O_7$ lors de substitutions $Nb^V \leftrightarrow M^{IV}$ (M = Ti, Zr, Ge, Sn) et O ↔ F. Le présent travail est relatif à l'étude de substitutions sur le sous-réseau (A_2X').

Récemment, nous avons décrit la préparation et l'étude structurale du composé $Cd_2Nb_2O_6S$: cette pyrochlore, dans laquelle le sous-réseau (Cd_2O) est substitué par (Cd_2S), est ferroélectrique jusqu'à 515°K [3]. Il a semblé intéressant de voir comment évoluaient la structure et les propriétés diélectriques lors des substitutions sur le motif (A_2X').

La coordinence de l'anion X' (site 8 *b*) est essentiellement tétraédrique, la substitution O ↔ S, de mêmes structures électroniques, est donc conforme à la symétrie du site, et seules entrent en jeu la dimension du site et la distance A-X'. La figure 1 montre la coordinence du cation A qui est 2 + 6. Le groupement colinéaire X'-A-X' est entouré, aux environs du plan médian, par six anions X à position variable et formant un hexagone gauche. L'origine des propriétés ferroélectriques viendrait du

fait que, quand la distance A-X' est trop courte, le cation A, compressé dans le site 16 *d*, se déplace vers les milieux des côtés de l'hexagone. Il occupe alors un site pseudo-tétraédrique en étant coordiné par 2 X' et 2 X.

Le type de coordinence offert au cation A est donc essentiellement linéaire (hybridation *sp*) : ceci impose à ce cation une structure électronique et une taille particulières. Ces conditions sont remplies par l'ion Zn^{2+}. Nous

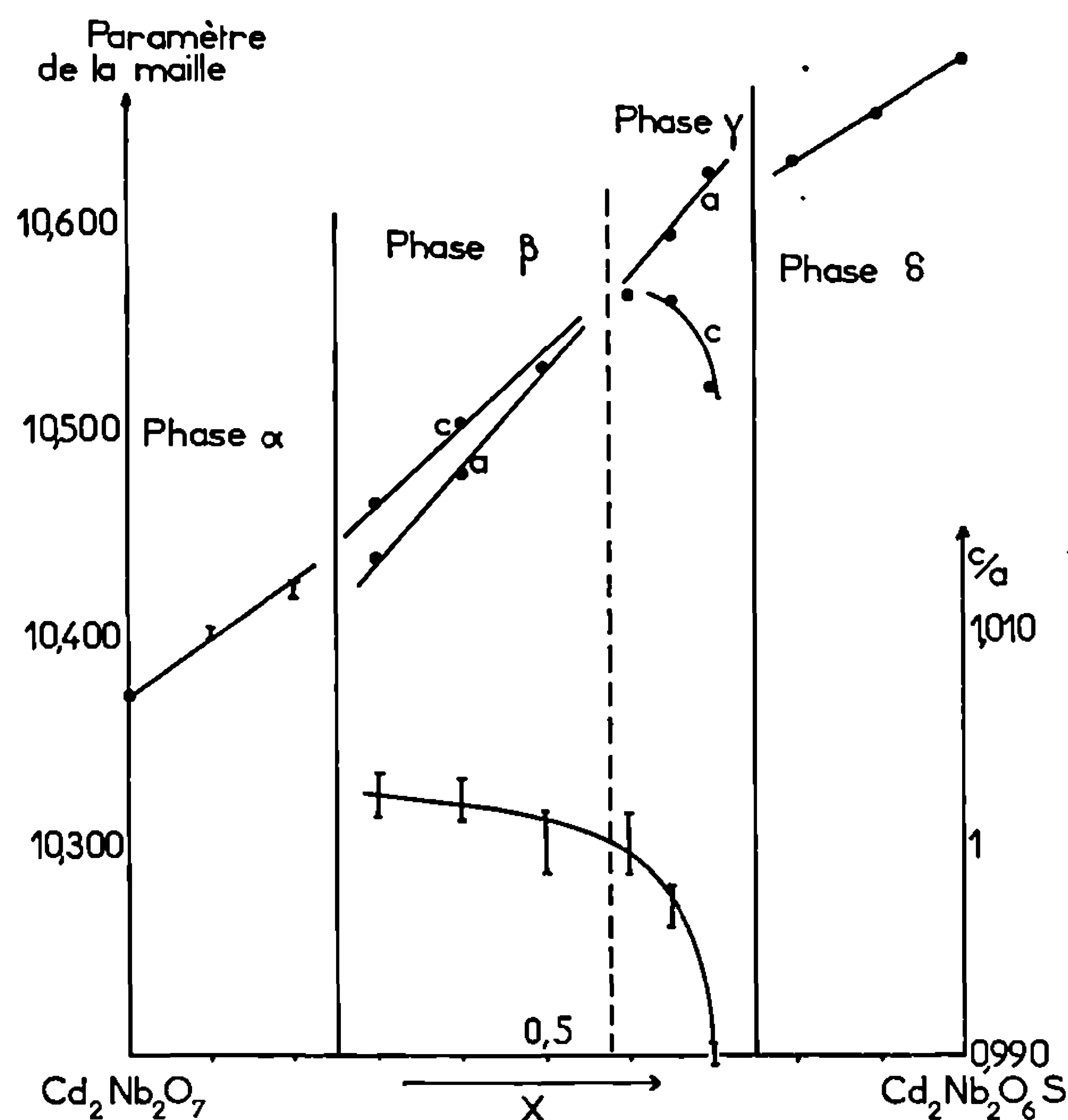


Fig. 2.

avons alors essayé de substituer Cd par Zn sur la pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$; ces essais ont été sans résultat, la liaison Zn—O étant sans doute trop courte. A condition qu'elle soit couplée avec une substitution O ↔ S, cette substitution est possible. Les phases présentées dans la suite de ce travail sont étudiées à température ordinaire.

1. Système $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$. — Ce système s'étend de $Cd_2Nb_2O_7$ ($x = 0$) à $Cd_2Nb_2O_6S$ ($x = 1$). Les synthèses sont effectuées en tubes scellés de platine, par chauffage à 1000°C, pendant 4 jours, du mélange $CdNb_2O_6 + x\,CdS + (1 - x)\,CdO$. Les composés obtenus sont blancs et les différentes phases observées sont représentées sur la figure 2.

— Pour $x < 0,3$, les spectres de diffraction X sont caractéristiques d'un réseau F*d*3*m*. Nous appellerons ce domaine phase α. Le paramètre de la maille augmente régulièrement en fonction du taux de substitution O ↔ S.

— Pour $0{,}3 < x < 0{,}75$, le spectre X de cette phase s'apparente à celui de $Cd_2Nb_2O_7$. Toutefois, il apparaît une déformation quadratique caractérisée par le dédoublement de certaines raies. La figure 2 montre la variation du paramètre c/a significatif de cette déformation; il est inférieur à 1 pour des valeurs de x supérieures à 0,5 environ, et supérieur à 1 pour des valeurs inférieures. Nous appellerons phase β le domaine correspondant à $c/a > 1$, et phase γ le domaine où $c/a < 1$.

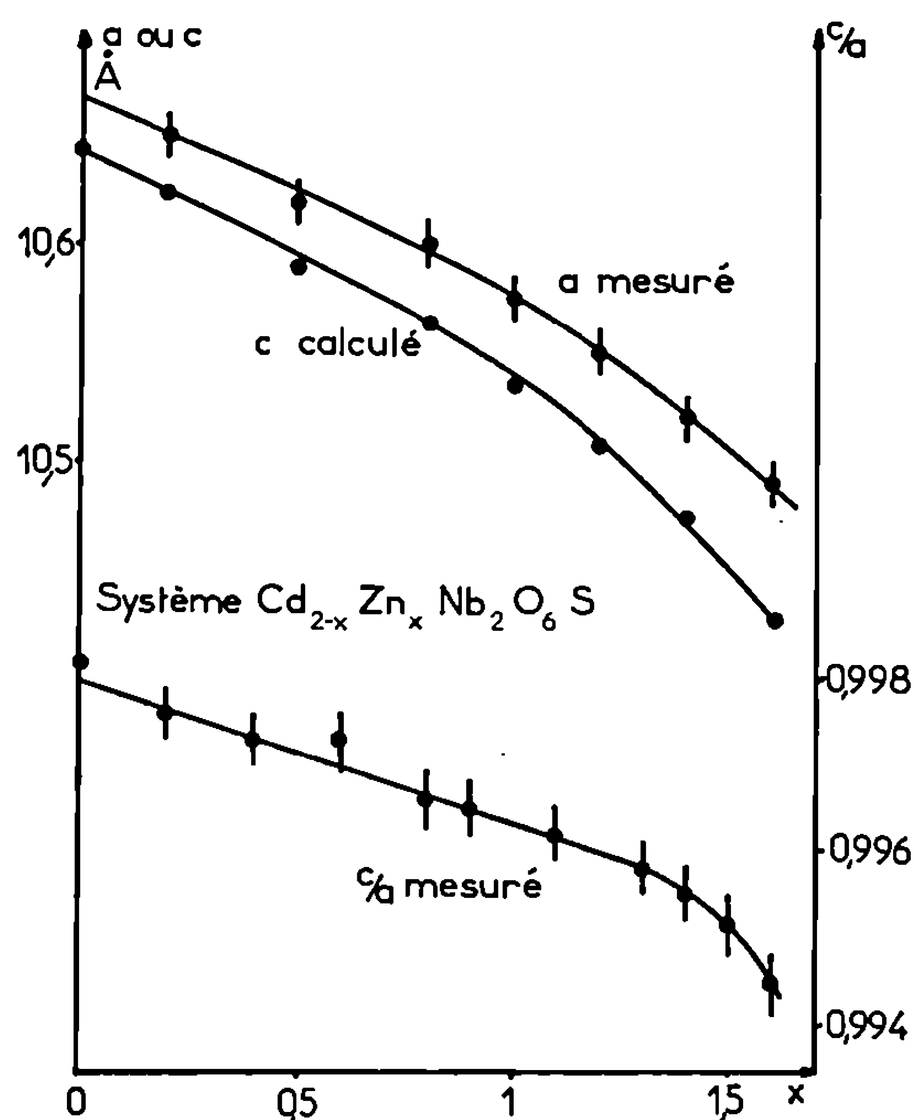


Fig. 3.

— Pour $1 > x > 0{,}75$, le domaine est homogène et est centré sur la structure de $Cd_2Nb_2O_6S$. Nous appellerons phase δ ce domaine. Les spectres X comprennent les raies caractéristiques de la structure pyrochlore, mais on remarque de très nombreuses raies supplémentaires. En première approximation, il est possible d'indexer toutes ces raies dans le système cubique simple; aucune extinction ne peut alors être remarquée. Il est difficile, par une analyse normale du spectre, de déceler un écart à la symétrie cubique.

2. Système $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S$. — Les synthèses sont toujours effectuées en tubes scellés de platine, par chauffage à 1000°C, pendant 48 h de mélange calculé $(Cd-Zn)Nb_2O_6 + (Cd-Zn)S$. Ce taux maximal de substitution correspond à $x = 1{,}6$, soit 80 % d'atomes de zinc sur les sites 16 *d*. Une seule phase est observée pour $0 < x < 1{,}6$. Son diagramme de rayons X s'apparente à celui de la phase δ, c'est-à-dire s'indexe en cubique simple, en première approximation.

En fait, l'examen précis des diagrammes obtenus pour des valeurs de x importantes (forte teneur en zinc) montre des dédoublements de raies, en particulier 400, 440, 622 nécessitant une indexation dans le système quadratique. La figure 3 représente l'évolution de la déformation en fonction de x. Nous remarquons que, quand x tend vers zéro, la déformation est difficilement mesurable; pour $Cd_2Nb_2O_6S$, le paramètre c s'écarte de 1 à 2/1000 du paramètre a en valeur relative. Cette constatation nous explique pourquoi il est difficile de déceler l'abaissement de symétrie du composé pseudo-cubique $Cd_2Nb_2O_6S$. De même, l'analyse radiocristallographique de la phase de $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$, quand $1 \geq x > 0{,}85$, ne nous permet pas, à la précision des mesures, d'affirmer que cette phase est parfaitement cubique.

L'analyse thermique différentielle et l'étude diélectrique de $Cd_2Nb_2O_6S$, en fonction de la température, nous ont montré l'existence de trois phases polaires I, II, III et d'une phase paraélectrique IV quand $T > 515^\circ K$. La même étude effectuée sur le système $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$ et $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_{7-x}S_x$ nous permet de conclure que la substitution $O \leftrightarrow S$ a pour effet d'abaisser les points de transition, de façon continue. Cette étude, qui sera publiée ultérieurement, montre que les phases I et α, II et β, III et γ, IV et δ sont respectivement identiques sur le plan cristallographique et que leur domaine d'existence est fonction des taux de substitution $O \leftrightarrow S$, $Cd \leftrightarrow Zn$ et également de la température.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. PANNETIER et J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 797-806.

(2) Y. CALAGE, J. PANNETIER et J. LUCAS, *J. Solid State Chem.* (à paraître).

(3) D. BERNARD, S. LE MONTAGNER, J. PANNETIER et J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).

*(Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire hydroxyde de lithium-hydroxyde de baryum.* Note (*) de MM. **Maurice Michaud**, **Alfred Erb** et **Gossan Ado**, transmise par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide de ce système sont étudiés pour la première fois. Le diagramme met en évidence une phase non stœchiométrique à fusion congruente de formule LiOH-2 Ba $(OH)_2$. L'étude cryométrique révèle dans la région riche en baryte une zone étroite de solution solide et un domaine sensiblement nul du côté de la lithine. La valeur de l'enthalpie de fusion de LiOH, calculée à partir de la constante cryométrique, est 4 850 cal/mole.

Ce travail a pour but de compléter l'étude de la série des binaires baryte-hydroxyde alcalin, déjà entreprise avec la potasse et la soude, et d'étudier l'influence de la charge et de la dimension des ions sur les phases cristallines qui se forment dans les mélanges de ces hydroxydes.

La comparaison des binaires NaOH-Ba$(OH)_2$ [1] et KOH-Ba$(OH)_2$ [2] a montré que ces deux systèmes présentent de grandes analogies. Ces diagrammes révèlent au voisinage de la variété β de l'hydroxyde alcalin, stable au-dessus de sa température de transformation, une large zone de solution solide (de type c. f. c.) caractérisée par un maximum que présente la courbe de liquidus au voisinage de la température de fusion de l'hydroxyde. Cette phase est cependant plus étendue dans le cas de la potasse dont l'ion K^+ possède un rayon très voisin de celui de l'ion alcalino-terreux (1,33 et 0,98 Å respectivement pour les cations K^+ et Na^+ en face de 1,35 Å pour l'ion Ba^{2+}). Du côté de la baryte, on constate que l'introduction d'ions alcalins dans le réseau alcalino-terreux est difficile et donne un domaine de solution solide très petit avec la potasse, et nul avec la soude. Enfin dans ces deux binaires une seule phase solide intermédiaire, non stœchiométrique, se manifeste dont la composition est voisine de KOH.4 Ba$(OH)_2$ et de Na(OH).2 Ba$(OH)_2$.

Dans le cas des mélanges LiOH-Ba$(OH)_2$, on est conduit à envisager une réduction sensible des domaines de solution solide. Non seulement l'ion Li^+ a une dimension plus petite (son rayon est de 0,78 Å) mais également la structure de l'hydroxyde de lithium n'est pas identique (de type quadratique) [3].

Nous avons donc entrepris l'étude systèmatique des équilibres liquide-solide du système binaire hydroxyde de lithium-hydroxyde de baryum qui n'avait pas fait l'objet de recherches antérieures. La lithine est un produit « Merck » vendu anhydre. Une déshydratation ultime de quelques heures entre 200 et 400°C dans un léger courant d'azote sec et débarrassé de CO_2 est cependant nécessaire. Elle fond à 473°C [4]. La baryte anhydre est obtenue par déshydratation de l'octohydrate sous vide et fond à 408°C [2].

L'analyse thermique conduite aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement a permis l'établissement du diagramme d'équilibre. Les courbes de liquidus qui se manifestent par des phénomènes thermiques importants ont été obtenues au refroidissement avec agitation : les phénomènes de

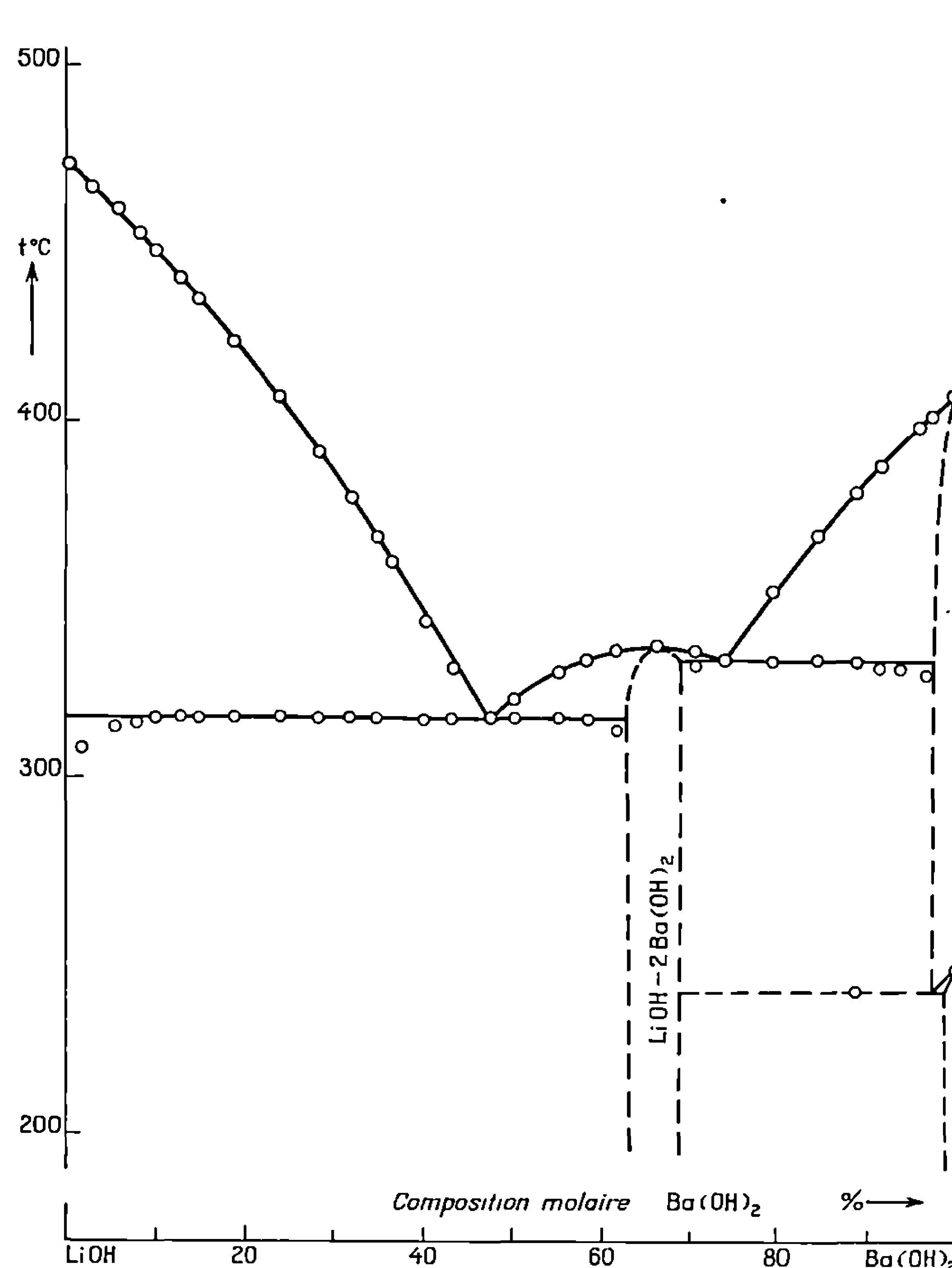


Fig. 1.

surfusion sont insignifiants à proximité de la lithine et de la baryte. Ils sont au contraire importants au voisinage de la phase non stœchiométrique et imposent la méthode de l'échauffement. Des recuits de plusieurs semaines vers 90°C sont nécessaires pour mettre en évidence la transformation de la baryte au voisinage de cet hydroxyde.

L'étude radiocristallographique conduite à température ordinaire est venue confirmer l'existence d'une phase solide mise en évidence par l'analyse thermique. L'appareil employé est un diffractomètre à compteur « Philips » à enregistrement graphique. Les spectres de diffraction sont réalisés par réflexion : l'opération est rapide (moins de 30 mn). Les produits hygroscopiques sont protégés avec efficacité de l'humidité et du gaz carbonique par une mince feuille de béryllium (environ 0,2 mm).

Le diagramme représenté sur la figure 1 groupe l'ensemble des résultats. Les compositions indiquées sont moléculaires. Le système comprend deux eutectiques à 317 et 333°C qui délimitent une phase non stœchiométrique à fusion congruente de composition voisine de LiOH.2 $Ba(OH)_2$. L'analyse

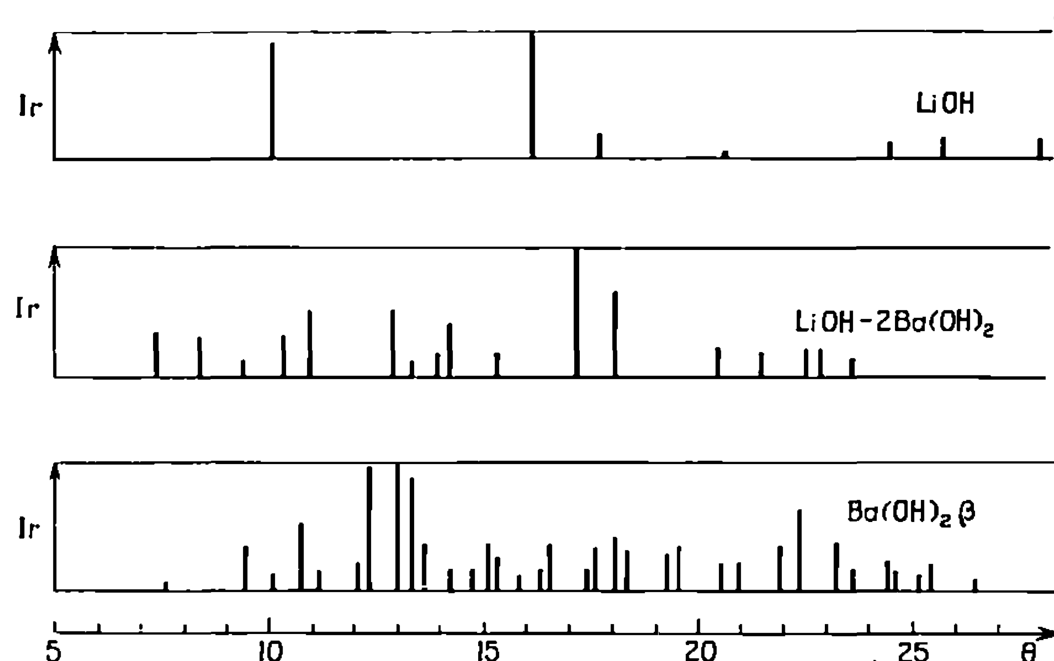


Fig. 2.

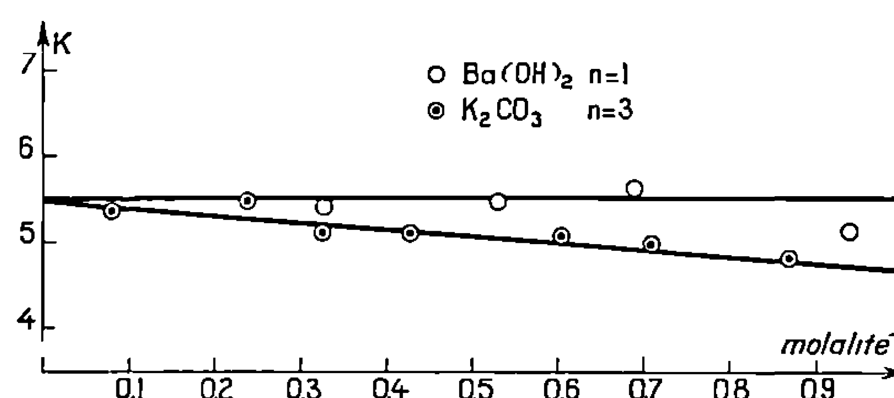


Fig. 3. — Cryométrie dans la lithine.

radiocristallographique fournit pour cette phase un diagramme distinct de ceux de la lithine et de la baryte (*fig.* 2) et permet avec l'étude calorimétrique des invariants de fixer les compositions limites à 63,3 et 69,4 %.

On remarque que les points de fusion des mélanges riches en lithine diminuent progressivement jusqu'au point eutectique de composition 47,7 %. Puis la branche de liquidus remonte et passe par un maximum situé à 336°C et 66,4 %, coordonnées qui correspondent sensiblement à la composition moléculaire du composé. Dans ce domaine les accidents thermiques sont importants mais des surfusions notables se manifestent.

Dans la région riche en baryte, les points de fusion des mélanges diminuent rapidement jusqu'au point d'eutexie de composition 73,9 %. La courbe cryométrique $\Delta t/m = f(m)$, extrapolée à l'origine conduit à la valeur 37; celle-ci, plus petite que la constante cryométrique K de l'hydroxyde de baryum (43,5) [1], fait admettre un coefficient de partage $\rho = 0,15$. Il semble donc qu'une zone étroite de solution solide existe au voisinage

du point de fusion de l'hydroxyde de baryum. Ce résultat est imprévu si on se reporte aux observations faites au sujet de l'introduction de la potasse et de la soude dans le réseau de la baryte et signalées plus haut. La faible dimension de l'ion Li^+ devant l'ion Ba^{++} (près de deux fois plus grand) est peut être à l'origine d'un tel résultat.

Dans la lithine, la cryométrie est rendue délicate en raison d'une déshydratation lente de ce solvant au voisinage du point de fusion. On constate que des fusions répétées de cet hydroxyde entraînent à chaque opération un abaissement discret (0,1 ou 0,2°C) de la température observée. On aboutit alors à l'eutexie du système $LiOH-Li_2O$ qui est d'ailleurs très proche du point de fusion de l'hydroxyde. L'étude cryométrique réalisée avec les solutés K_2CO_3 et KOH, conduit à une constante cryométrique 5,5; le résultat est le même avec le soluté $Ba(OH)_2$ (*fig.* 3). La probabilité de passage d'un ion alcalino-terreux dans le réseau de la lithine apparaît comme étant considérablement plus faible qu'avec les ions sodium et potassium.

L'enthalpie de fusion de la lithine, calculée à partir de la formule de Van't Hoff, est de 4 850 cal/mole : ce résultat est voisin de ceux de Ruby (5110 cal/mole) (5) et Shomate et Cohen (5 010 cal/mole) (6) obtenus par calorimétrie.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) Michaud et Ado, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 327.
(2) Michaud, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 115.
(3) Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 2, 1er fasc., p. 53.
(4) Rollet, Cohen-Adad et Choucroun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.
(5) Ruby, *Thèse*, Lyon, 1969.
(6) Shomate et Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 285.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Faculté des Sciences,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des sulfates de vanadium* V : $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ et $V_2O_5.6SO_3.H_2O$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo**, **Bernard Jolibois** et **Gérard Laplace**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action d'oléums sur V_2O_5 à température ordinaire, permet d'isoler les sulfates $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ et $V_2O_5.6SO_3.H_2O$. La réhydratation contrôlée de $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ conduit successivement à $V_2O_5.4SO_3.2H_2O$ et $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$. Tous ces composés nouveaux sont caractérisés par leur spectre de diffraction X; leur évolution thermique est étudiée.

La dissolution de V_2O_5 dans H_2SO_4 concentré nous a permis d'obtenir (1), selon la température, les composés $V_2O_5.2SO_3$, $V_2O_5.2SO_3.2H_2O$ et $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$ (I). Pour continuer l'étude, il nous a semblé intéressant d'examiner la réaction en présence d'oléum dilué ou concentré. Les travaux publiés sur cette attaque se limitent à des données conductimétriques et spectrophotométriques des solutions [(2), (3)].

Sur $V_2O_5.4SO_3.H_2O$: L'acide disulfurique $H_2S_2O_7$ (oléum à 45 % de SO_3) réagit sur V_2O_5 à 35°C en donnant une solution rouge qui laisse déposer une masse jaune vif. L'excès d'acide est éliminé par lavage au dioxyde de soufre liquide à la température de — 20°C. Le composé formé, dont l'analyse chimique fixe la composition à $V_2O_5.4SO_3.H_2O$, est caractérisé par son spectre de diffraction X (tableau I).

TABLEAU I.

4θ.	d(Å).	I.	4θ.	d(Å).	I.
24,05	7,353	F	63,45	2,818	m
32,67	5,422	F	64,61	2,769	f
35,20	5,035	f	66,08	2,709	f
37,90	4,679	TF	70,21	2,554	m
40,61	4,370	m	71,19	2,520	f
45,60	3,897	f	71,88	2,497	f
48,49	3,668	m	73,05	2,458	f
56,60	3,151	f	84,51	2,137	m
58,52	3,050	F	102,76	1,777	f
59,11	3,020	f	108,79	1,685	f
59,50	3,001	m	121,58	1,522	f

Par chauffage dans l'oxygène sec, ce sulfate se transforme dès 200°C et fournit directement $V_2O_5.2SO_3$. Le mécanisme de cette décomposition thermique est identique à celui déjà décrit pour $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$ (I) (1). La courbe d'ATD mentionne deux réactions endothermiques à 200 et 250°C : $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ se dégrade, à 200°C (1er pic), en sulfate $V_2O_5.2SO_3$ et en un mélange $H_2SO_4 + SO_3$ qui s'évapore de 200 à 280°C (2e pic).

La réhydratation ménagée, à 25°C, sous une p_{H_2O} inférieure à 1 mm de mercure, permet d'atteindre un nouveau composé (cliché X : tableau II)

TABLEAU II.

4θ.	d(Å).	I.	4θ.	d(Å).	I.
23,27	7,599	F	57,84	3,085	F
31,85	5,560	F	62,58	2,856	m
33,41	5,302	f	67,47	2,655	f
36,97	4,796	m	81,00	2,225	f
47,97	3,707	f	94,69	1,918	m
54,05	3,297	f	95,45	1,904	f
55,45	3,215	m	106,52	1,718	f
56,40	3,162	f	120,05	1,540	f

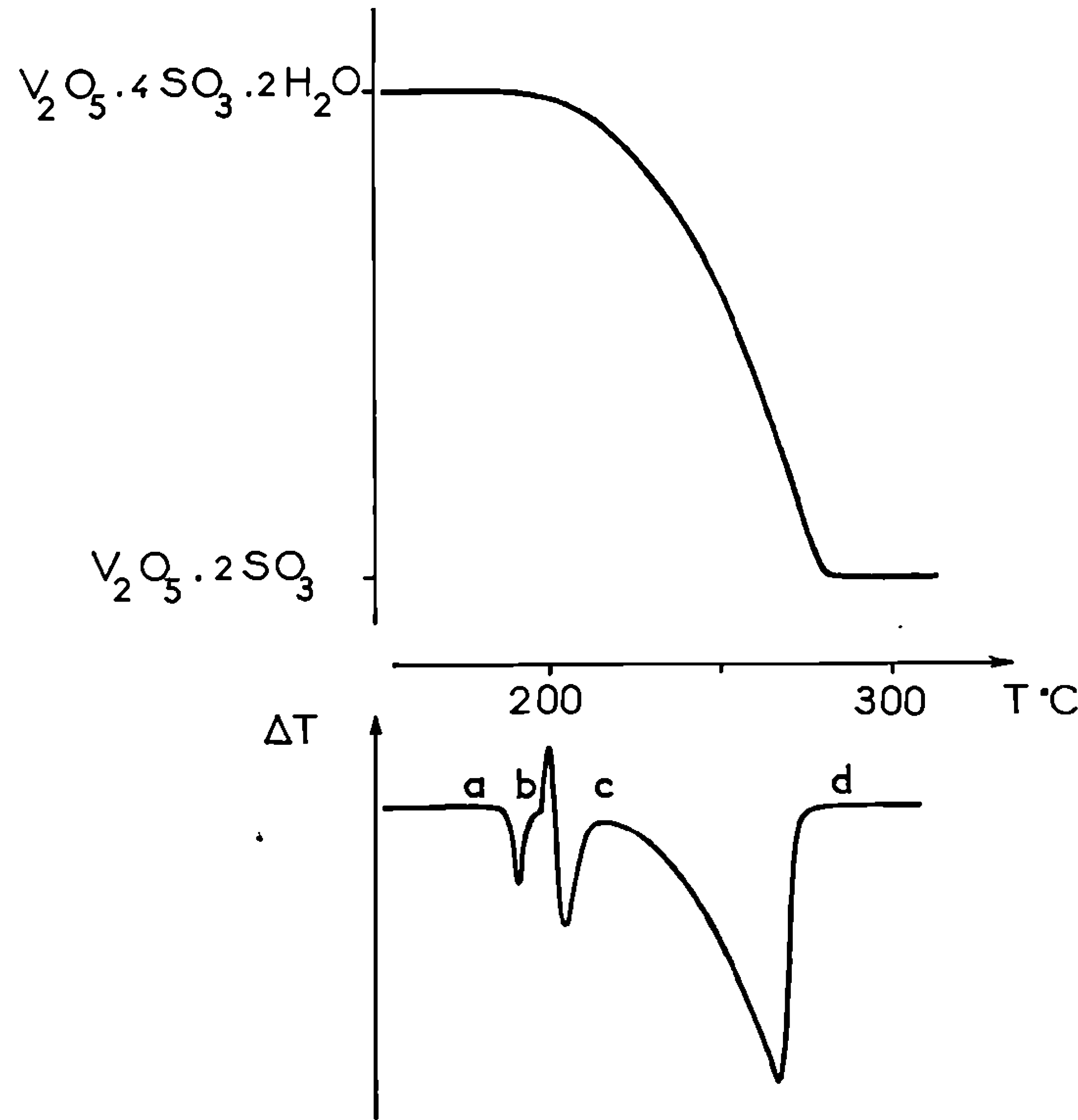
de composition globale $V_2O_5.4SO_3.2H_2O$. Cette réaction est irréversible à 25°C. Par contre, l'étude thermogravimétrique (*voir* figure) montre que $V_2O_5.4SO_3.2H_2O$ redonne $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ à 190°C (pic *ab* de la courbe d'ATD), comme le confirme le spectre de diffraction X du composé isolé en *b*. Pour expliquer l'absence de perte de masse, il faut admettre que l'eau libérée réagit (pic exothermique) sur une partie de $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ qui subit simultanément sa propre dégradation en sulfate $V_2O_5.2SO_3$ (pics *bc* et *cd*).

Sous une faible pression d'eau (1 mm de mercure), le composé $V_2O_5.4SO_3.2H_2O$ fixe irréversiblement une molécule d'eau. Le sulfate $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$ (II) ainsi formé, présente une composition globale identique à celle de la forme (I) déjà décrite, mais en diffère totalement par son spectre de diffraction X (tableau III). Les décompositions thermiques, bien que comparables, débutent à des températures décalées

TABLEAU III.

4θ.	d(Å).	I.	4θ.	d(Å).	I.
19,32	9,148	m	64,96	2,754	f
27,70	6,388	TF	71,60	2,506	f
34,52	5,133	F	75,60	2,378	m
39,51	4,490	m	76,16	2,361	m
40,90	4,339	f	82,88	2,177	f
42,90	4,139	f	83,28	2,167	m
43,50	4,083	f	88,64	2,042	f
44,10	4,028	f	90,22	2,008	f
44,90	3,957	f	91,38	1,984	f
45,91	3,872	TF	93,67	1,938	f
47,33	3,756	f	96,42	1,886	f
48,34	3,679	m	100,04	1,822	m
53,53	3,328	m	104,64	1,747	f
54,75	3,255	F	110,15	1,666	f
57,85	3,084	f	113,02	1,627	f
58,67	3,042	f	116,46	1,583	f
59,49	3,001	m	117,69	1,568	f
60,65	2,945	f	126,40	1,470	f
61,09	2,924	f	131,08	1,423	m
64,25	2,784	m	149,62	1,268	m

de 30°C [150°C pour (I) et 180°C pour (II)]. L'étude infrarouge en cours permet de penser qu'il s'agit de deux corps différents et non pas de deux formes allotropiques. Le composé (II) peut être plus facilement préparé par dissolution de V_2O_5 dans l'acide sulfurique concentré, entre 20 et 90°C.



Sur $V_2O_5.6SO_3.H_2O$: L'hémipentoxyde de vanadium dissous dans l'oléum à 65 % de SO_3 donne naissance à la température ordinaire à un solide jaune qui, purifié par lavage à SO_2 liquide, répond à la formule $V_2O_5.6SO_3.H_2O$, dans laquelle subsiste peut-être une incertitude sur le nombre de molécules d'eau (spectre X : tableau IV).

TABLEAU IV.

4θ.	d(Å).	I.	4θ.	d(Å).	I.
14,00	12,62	f	49,30	3,608	f
28,14	6,289	F	54,54	3,267	m
30,07	5,887	F	57,14	3,122	m
34,01	5,209	f	58,87	3,032	F
35,44	5,001	f	59,59	2,996	m
37,00	4,792	TF	60,86	2,935	m
39,46	4,497	f	65,96	2,714	f
40,37	4,396	f	70,36	2,549	f
42,63	4,165	f	76,27	2,358	m
43,09	4,121	f	87,71	2,062	f
44,40	4,001	m	95,78	1,898	m
47,60	3,735	f	118,37	1,560	f

Chauffé sous oxygène sec, il perd, dès 70°C, deux molécules de trioxyde de soufre pour donner à 100°C, en une seule étape, $V_2O_5.4SO_3.H_2O$ souvent accompagné de $V_2O_5.4SO_3.2H_2O$.

Ces travaux ont permis d'identifier quatre composés nouveaux, complétant ainsi notre étude générale du système V_2O_5-SO_3-H_2O. L'examen infrarouge en cours précisera, sans doute, les formules brutes proposées, en définissant sous quelles formes l'anion sulfurique ou polysulfurique est lié au vanadium V.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. Tudo, B. Jolibois et G. Laplace, *Comptes rendus*, 299, série C, 1969, p. 978.
(2) R. J. Gillespie, R. Kapoor et E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 1203.
(3) H. C. Mishra et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4411.

*(Institut Universitaire de Technologie d'Amiens
et Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
33, rue Saint-Leu, 80-Amiens,
Somme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude théorique et expérimentale de dérivés monosubstitués du pyrrole.* Note (*) de Mlle **Thérèse Marey** et M. **Jean Arriau**, transmise par M. Georges Champetier.

L'influence des substituants sur l'énergie de formation et sur les premières transitions électroniques de dérivés substitués du pyrrole a pu être interprétée simplement à partir des résultats de calculs en technique Hückel ω.

Le pyrrole a fait l'objet de nombreux travaux théoriques [(1) à (4)] mais à notre connaissance, ses dérivés monosubstitués n'ont été que peu étudiés [(5), (6)].

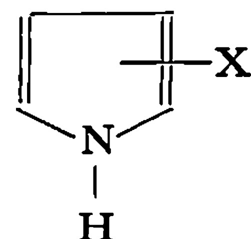
Dans une première approche, nous avons entrepris l'examen d'une série de pyrroles monosubstitués en 2 ou 3 (7) par une méthode simple de type Hückel ω déjà utilisée lors de l'étude de pyrazolones (8).

1. Étude théorique. — Dans l'étude des dérivés substitués du pyrrole, nous avons abordé le problème sous le double aspect suivant : énergies de formation, transitions électroniques.

1° *Énergies de formation.* — Elles sont reportées dans le tableau I suivant.

Tableau I.

Énergies de formation de dérivés monosubstitués du pyrrole



X.	Position.	E_f.	X.	Position.	E_f.
H	–	5,329	CO_2H	2	8,851
CH_3	2	5,417		3	8,845
	3	5,452	CN	2	8,325
CHO	2	8,403		3	8,323
	3	8,396	NO_2	2	5,311
CH=NOH	2	7,853		3	5,408
	3	7,850			

L'examen de ce tableau montre :

— pour un même substituant, qu'il soit en position 2 ou en position 3, l'énergie de formation calculée a pratiquement la même valeur;

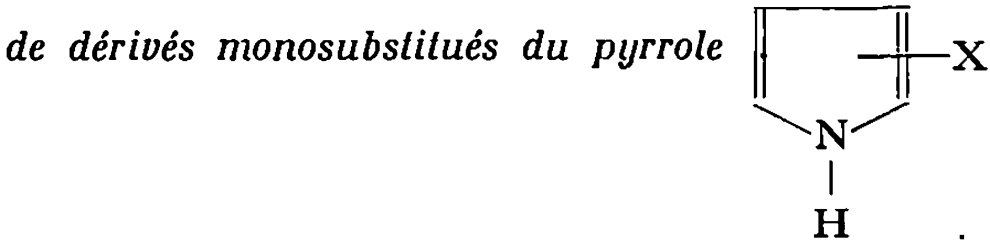
— les valeurs des énergies de formation obtenues permettent de répartir les composés étudiés en deux groupes : ceux dont l'énergie de formation — donc la stabilité — est très voisine de celle du pyrrole ($X = CH_3$, NO_2), et ceux de stabilité supérieure ($X = CN$, CO_2H, CHO, CH=NOH).

2° *Transitions électroniques.* — Les valeurs calculées des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ (regroupées dans une colonne du tableau II) sont données en unités β propres à la méthode.

TABLEAU II

Énergies de transition et caractéristiques ultraviolettes

de dérivés monosubstitués du pyrrole



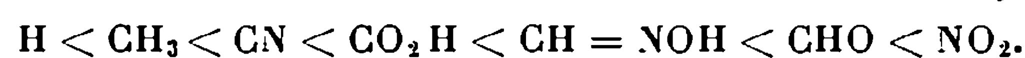
Substituant X.	Position.	Énergies calculées (unités β).	Caractéristiques ultraviolettes. *n*-heptane. λ_{max} (nm).	ε_{max}.	Dioxanne-1.4. λ_{max} (nm).	ε_{max}.
H	–	1,737	210	7 500	208	5 100
		1,974	–	–	–	–
CH_3	2	1,696	212	7 800	213,5	7 200
		1,919	–	–	–	–
	3	1,706	210-211	6 500	211-212	8 000
		1,963	–	–	–	–
CHO	2	1,216	278,5	14 700	320,5	16 500
		1,535	245	4 900	294	4 850
	3	1,274	258	Insoluble	264	3 200
		1,555	230	»	237	5 000
CH=NOH	2	1,221	276	–	277,5	17 700
		1,630	268,5	–	270	20 000
	3	1,319	235	–	243	10 700
		1,539	–	–	–	–
CO_2H	2	1,342	Insoluble		290	1 100
		1,662	(massif à 300-350)		260	12 000
		–	–		230	4 100
CN	2	1,405	257,5	2 000	e	–
		–	251	8 500	E	–
		1,761	245	11 800	245	12 000
		–	240	12 200	–	–
		–	225	7 600	220-230	–
	3	1,498	240	–	–	–
		–	225-230	–	–	–
		1,753	–	–	–	–
		–	210	–	212,5	6 400
NO_2	2	0,331	313	11 800	330	8 500
		0,559	227	3 200	230	1 200
	3	0,403	287	–	307	4 800
		0,688	245	–	262	7 100

e, E : épaulements.

De l'examen du tableau II, il ressort que :

— le pyrrole, le méthyl-2 et le méthyl-3 pyrrole ne doivent présenter qu'une seule transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 200 et 600 nm;

— sous l'influence du substituant, la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du pyrrole doit se déplacer vers les grandes longueurs d'onde selon



$$H \leq CH_3 < CN < CO_2H < CH = NOH < CHO < NO_2.$$

Par ailleurs, dans le cas où X = CN, CO_2H, CHO, CH=NOH, l'étude du développement des orbitales moléculaires montre que cette première transition doit s'effectuer entre un niveau du noyau pyrrolique et l'un des niveaux propres du substituant. Dans le cas des dérivés nitrés, la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ne doit faire intervenir que le seul groupement NO_2;

— la comparaison des ΔE pour deux isomères conduit à prévoir que le déplacement bathochrome sera plus marqué pour le dérivé 2 que pour le dérivé 3.

2. Étude expérimentale. — 1° *Stabilité des composés.* — Expérimentalement, on constate que les C-méthylpyrroles sont nettement moins stables que les autres composés étudiés. En revanche, les dérivés nitrés sont stables.

2° *Spectres électroniques.* — Les pyrroles monosubstitués ont été étudiés en solution dans le *n*-heptane et le dioxanne-1.4. Les caractéristiques ultraviolettes observées apparaissent au tableau II.

On constate que :

— l'introduction, sur le noyau pyrrolique, de substituants tels que CHO, CH=NOH, CO_2H, CN et NO_2 provoque l'apparition de bandes supplémentaires;

— la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se déplace vers les grandes longueurs d'onde selon la séquence prévue théoriquement;

— le déplacement bathochrome est plus important pour un dérivé substitué en 2 que pour son isomère en 3.

On remarque, d'autre part, que le passage du *n*-heptane au dioxane-1.4 déplace l'ensemble du spectre vers les grandes longueurs d'onde.

On peut enfin signaler, pour les dérivés substitués par CHO, CO_2H, CN, qu'il apparaît, vers les grandes longueurs d'onde, un massif mal résolu et de très faible intensité situé respectivement à 347-341, 320 et 285 nm; cette morphologie est très certainement due à des transitions $n \rightarrow \pi^*$.

L'ensemble des données expérimentales confirme de façon satisfaisante les premiers résultats théoriques obtenus à l'aide de la méthode ω. Ils incitent à entreprendre, d'une part, une généralisation de cette méthode au cas des dérivés pyrroliques polysubstitués et d'autre part, à envisager

l'étude de la série du pyrrole par des méthodes « tous électrons externes » de type CNDO.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) P. Chiorboli, A. Rastelli et F. Momicchioli, *Theoret. chim. Acta*, 5, 1966, p. 1.
(2) F. P. Billingsley et J. E. Bloor, *Theoret. chim. Acta*, 11, 1968, p. 325.
(3) J. C. Tai et N. L. Allinger, *Theoret. chim. Acta*, 15, 1969, p. 133.
(4) E. Clementi, H. Clementi et D. R. Davis, *J. Chem. Phys.*, 12, 1967, p. 4725.
(5) G. Del Re et R. Scarpati, *Rend. Acad. Sci. Fis. Nat.*, 27, 1960, p. 512.
(6) J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. 603.
(7) M. Farnier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) J. Arriau, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
21-*Dijon, Côte-d'Or,*
et *Laboratoire de Chimie structurale de la Faculté des Sciences,*
64-*Pau, Pyrénées-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclohexylation en série thiazolique et pyridinique.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin**, **Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition photochimique du peroxyde de tertiobutyle dans le cyclohexane fournit des radicaux cyclohexyle. Ces radicaux se fixent sur les hétérocycles présents dans le milieu avec une sélectivité supérieure à celle qui caractérise le radical phényle.

Les résultats obtenus mettent en évidence le caractère nucléophile du radical cyclohexyle et l'importance des réactions d'arrachement d'hydrogène sur les chaînes latérales des hétérocycles alcoylés.

Après l'étude de la réactivité des radicaux aryle en série hétérocyclique ([1]), notre attention s'est portée vers celle de radicaux susceptibles d'une plus grande sélectivité vis-à-vis des substrats de cette série.

Les radicaux cyclohexyle dont Shelton et Uzelmeier ([2]) ont étudié la réaction de substitution en série aromatique et montré le caractère nucléophile, semblent répondre à cet objectif.

Ces radicaux, libérés par décomposition photochimique du peroxyde de tertiobutyle dans le cyclohexane en excès, sont en effet, susceptibles de réagir sur un substrat aromatique présent dans le milieu d'une façon analogue à celle des radicaux aryle.

Nous décrivons dans cette Note quelques résultats obtenus par cette méthode, avec le thiazole, la pyridine et quelques-uns de leurs dérivés méthylés.

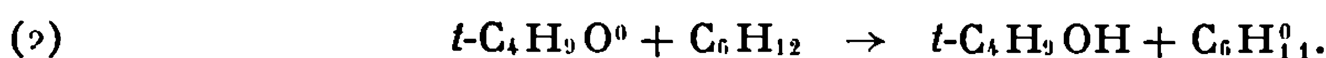
1. Résultats et discussion. — Le schéma réactionnel de la cyclohexylation en série hétéroaromatique est analogue à celui qui a été proposé pour la série aromatique ([2]):

Les radicaux *t*-.butoxy libérés par photolyse du peroxyde de tertiobutyle



(1) $$t\text{-}(C_4H_9O)_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,t\text{-}C_4H_9O^{\circ},$$

réagissent sur le cyclohexane pour donner du tertiobutanol et former les radicaux cyclohexyle



(2) $$t\text{-}C_4H_9O^{\circ} + C_6H_{12} \rightarrow t\text{-}C_4H_9OH + C_6H_{11}^{\circ}.$$

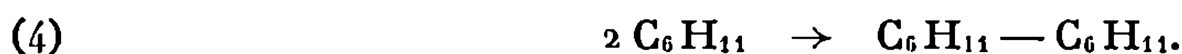
Ces derniers réagissent sur le substrat thiazolique en excès pour donner, comme le radical phényle, un complexe intermédiaire σ-cyclohexylthiazolinyle qui, sous l'action des radicaux *t*.BuO°, libère les cyclohexylthiazoles,



(3) $$C_6H_{11}^{\circ} + ThH \rightarrow [C_6H_{11}ThH]^{\bullet} \xrightarrow{t\text{-}BuO^{\bullet}} t\text{-}BuOH + C_6H_{11}Th.$$

Les produits résultant de la dismutation et de la dimérisation des complexes intermédiaires σ n'ont pas été recherchés mais leur présence n'est pas à exclure.

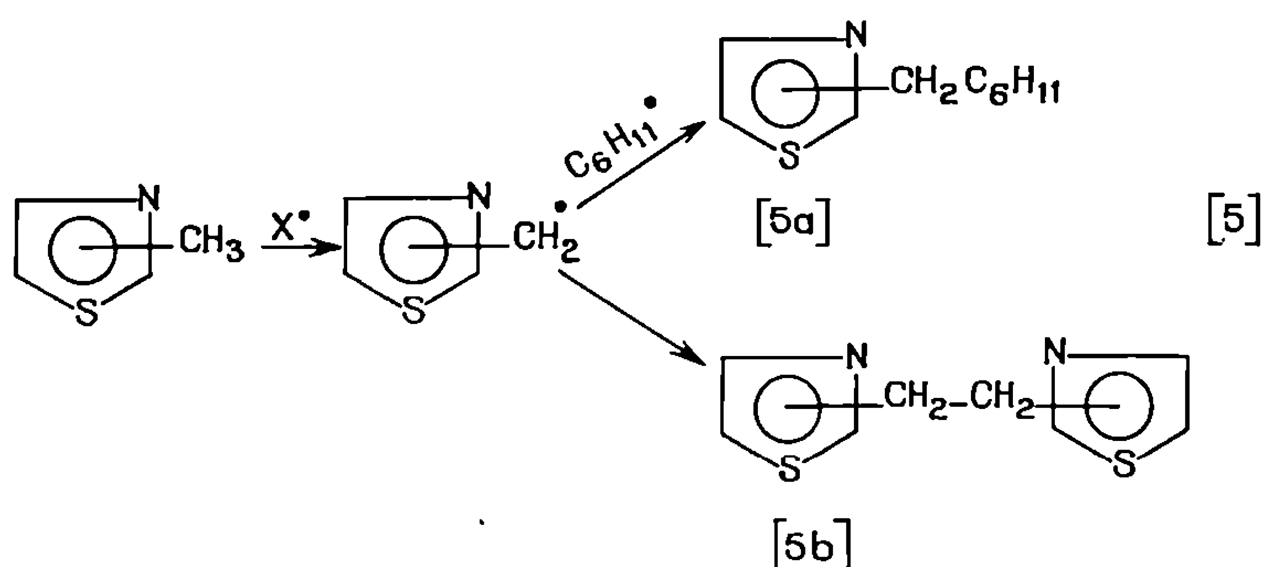
Les radicaux cyclohexyle peuvent également se dimériser suivant (4) pour donner le bicyclohexyle (5 à 10 %)



(4) $$2\,C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{11}—C_6H_{11}.$$

A côté de ces produits primaires apparaissent également dans le milieu des produits résultant de la polysubstitution des corps initialement formés : bicyclohexylbenzènes (*o*⁻, 80 %); *m*⁻, 7 % et *p*⁻, 13 %) (dans le cas des réactions de compétition avec le benzène) et bicyclohexylthiazoles.

Avec les hétérocycles alcoylés apparaissent des produits résultant de l'arrachement des atomes d'hydrogène de la chaîne latérale (cyclohexylthiazolyl méthane et dithiazolyl éthane) suivant le schéma (5)



Les proportions relatives de ces différents produits varient suivant les conditions expérimentales, la réactivité du substrat et la position du méthyle sur le cycle.

La méthyl-4 pyridine et le méthyl-4 thiazole donnent environ 30 % de produit selon (5 *a*) par rapport à la fraction cyclohexylée.

Le méthyl-5 thiazole et le diméthyl-4.5 thiazole semblent plus réactifs que le méthyl-4 et le diméthyl-2.4 thiazole dans cette réaction, tandis que le méthyl-2 thiazole est le moins réactif. Contrairement aux réactions de phénylation des mêmes substrats avec le peroxyde de benzoyle, il ne semble pas se former de dithiazolyles.

L'importance des réactions secondaires précédentes dans la réaction de cyclohexylation rend douteuse la détermination des réactivités relatives au benzène, mesurées au cours des réactions de compétition. Les résultats de ces expériences en série thiazolique et pyridinique (tableau) semblent néanmoins confirmer le caractère nucléophile de ce radical et sa plus grande sélectivité pour la position — 2 du cycle thiazolique. On retrouve une règle généralement observée en série aromatique : les facteurs partiels de vitesse, en ortho d'un substituant électron-attracteur, augmentent avec le caractère nucléophile des radicaux [méthyle ([6]) ou benzyle ([7]), ([12])] et diminuent avec leur caractère électrophile [benzoyloxy ([3]), thiényl-2 ([4])

TABLEAU.

Pourcentages en isomères de quelques substrats thiazoliques et pyridiniques vis-à-vis des radicaux cyclohexyle.

Substrats.	Pourcentages en isomères à ± 2 % aux positions nucléaires.				
	2.		5.		4.
Thiazole (*)	73		13		14
Méthyl-2 thiazole	–		58		44
Méthyl-5 thiazole	90		–		10
Méthyl-4 thiazole	84		16		–
Diméthyl-2.4 thiazole	–		100		–
Diméthyl-2.5 thiazole	–		–		100
Diméthyl-4.5 thiazole	100		–		–
	2.	3.	4.	5.	6.
Pyridine	32,5	–	35,6 (3 + 4 + 5)	–	32,5
Méthyl-4 pyridine	36,5	13,5	–	13,5	36,5
Diméthyl-2.6 pyridine	–	42	16	42	–
Diméthyl-3.5 pyridine	30	–	40	–	30

(*) La réactivité du thiazole dans cette réaction est voisine de 3 et celle du méthyl-2 thiazole ≃ 0,85, les autres n'ont pu être déterminées avec précision.

ou thiazolyl-2 ([5])]. On observe le contraire lorsque la molécule est substituée par un groupement électron-donneur.

On peut s'étonner de la réactivité relativement élevée de la position — 4 du thiazole (14 %) qui est normalement la plus riche en électrons, lorsqu'on la compare au pourcentage obtenu lors de la phénylation ([8]) (11 %) par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. Une isomérisation photochimique du cyclohexyl-2 en cyclohexyl-4 thiazole n'est pas à exclure : en effet, lors de la décomposition photochimique du peroxyde de benzoyle dans le thiazole, le pourcentage d'isomère à la position — 4 passe à 17 %, or nous avons montré que dans ce cas, la différence (6 %) provenait bien de l'isomérisation photochimique du phényl-2 thiazole en phényl-4 thiazole ([9]). Cette hypothèse demande à être confirmée.

En série pyridine, la répartition des isomères cyclohexylés est peu différente de celle des isomères phénylés obtenus par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle ([10]).

2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — On soumet 20 mn à l'irradiation d'une lampe ultraviolette « Philips » SP 500 W, haute pression, à vapeur de mercure, le mélange suivant : cyclohexane (1 cm^3), peroxyde de tertiobutyle (0,2 cm^3), thiazole ou pyridine, en compétition ou non avec une quantité équimolaire de benzène (0,02 mole de chaque). Après distillation des composés en excès, le résidu est analysé selon les techniques habituelles ([13]). Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été

réalisées sur une colonne de « Carbowax 20 M » à 10 %, L = 2 *m*, $T_c^0 = 200^oC$, sur « chromosorb W » H. M. D. S.

Les constituants des mélanges sont identifiés après séparation du mélange réactionnel, par comparaison de leurs spectres de RMN avec ceux des composés témoins préparés par synthèse univoque [11].

Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) G. Vernin, *Thèses Sciences*, Marseille, 1968.
(2) J. R. Shelton et C. W. Uzelmeier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, (22), 1966, p. 5222.
(3) M. E. Kurz et M. Pellegrini, *J. Org. chem.*, 35, 1970, p. 990.
(4) L. Benati et M. Tiecco, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 24, 1966, p. 225.
(5) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *J. Chem. Soc.*, (B), 1970, p. 1678.
(6) B. Cowley, R. Norman et W. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1799.
(7) G. Corbett et G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3437; K. C. Bass et P. Nabahsing, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 388.
(8) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3280; 1967, p. 4514.
(9) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1616.
(10) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1762; G. Vernin, H. J. M. Dou, L. Bouscasse et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3387.
(11) R. Vivaldi, H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4014.
(12) H. J. M. Dou, G. Vernin, M. Dufour et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, Note 24-16.
(13) G. Vernin, J. P. Aune, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4523.

(*Laboratoire de Chimie organique A associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, traverse de la Barasse,* 13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'esters β-halogénoacryliques. Réactions avec certains nucléophiles.* Note (*) de MM. **Jean Biougne** et **François Théron**, présentée par M. Henri Normant.

Les β-bromoacrylates d'éthyle ont été préparés par addition de bromure d'hydrogène au propiolate d'éthyle. Les β-iodoacrylates d'éthyle sont obtenus par fixation d'acide iodhydrique sur l'acide propiolique et estérification.
Les réactions des β-halogénoacrylates d'éthyle sur les ions EtO et EtS conduisent, soit à des produits de substitution, soit à des produits d'élimination.

L'étude du mécanisme des réactions de substitution nucléophile sur les composés β-halogénoacryliques du type XCH=CHY (X=F, Cl, Br, I; Y = CO_2Et, CN) nous a amenés à préparer les β-bromo- et β-iodoacrylates d'éthyle *cis* et *trans* non obtenus à ce jour. Nous avons accédé à ces produits par des voies différentes suivant l'halogène.

1. Préparation des esters β-halogénoacryliques. — *a. β-bromoacrylates d'éthyle* cis (A) et trans (B). — La fixation de bromure d'hydrogène sec ([1]) sur le propiolate d'éthyle en solution dans l'hexane nous a conduits à transformer avec un rendement de 50 % l'ester acétylénique de départ en un mélange des deux β-bromoacrylates d'éthyle *cis* et *trans* contenant 60 % de dérivé *cis*.

La quantité de bromure d'hydrogène additionnée est volontairement limitée pour ne pas trop favoriser la formation de dibromo-3.3 propionate d'éthyle : on récupère alors une proportion importante d'ester acétylénique non transformé.

(B) $É_{10}$ 52-53°; n_D^{23} 1,473; d_4^{23} 1,449; Infrarouge : >C=O 1718 cm^{-1}, >C=C< 1603 cm^{-1}.

(A) $É_{10}$ 67-67°,5; n_D^{23} 1,477; d_4^{23} 1,475; Infrarouge : >C=O 1718 cm^{-1}, >C=C< 1616 cm^{-1}.

Le dérivé *cis* s'isomérise partiellement en *trans* à la lumière, à température ambiante.

b. β-chloroacrylates d'éthyle cis (C) *et* trans (D). — Un essai infructueux de fixation du chlorure d'hydrogène sur le propiolate d'éthyle, en solution hexanique, n'a pas permis une synthèse des β-chloroacrylates d'éthyle semblable à celle des composés bromés. Nous avons obtenu ces produits par estérification des acides correspondants *cis* et *trans* [(2), (3)].

(D) [(4), (5)] : $É_{100}$ 80-81°; n_D^{22} 1,443; d_4^{22} 1,117; Infrarouge >C=O 1718 cm^{-1}, >C=C< 1608 cm^{-1}.

(C) [(4), (5)] : $É_{11}$ 52,5-53° ; n_D^{22} 1,448 ; d_5^{22} 1,144 ; Infrarouge : >C=O 1725 cm^{-1}, >C=C< 1618 cm^{-1}.

c. β-iodoacrylates d'éthyle cis (E) *et* trans (F) :

(E) La fixation d'acide iodhydrique, en milieu aqueux, sur le propiolate d'éthyle, procédant par un mécanisme de *trans* addition (6), donne naissance au β-iodoacrylate d'éthyle *cis* souillé d'environ 5 % d'isomère *trans* qui est thermodynamiquement le plus stable.

$É_{10}$ 83-84° ; n_D^{22} 1,530 ; d_4^{22} 1,770 ; Infrarouge >C=O 1730 cm^{-1}, >C=C< 1600 cm^{-1}.

(F) On accède à cet ester par l'intermédiaire de l'acide de même géométrie (6). L'addition d'acide iodhydrique se fait très facilement sur l'acide propiolique et conduit, à chaud, à l'isomère thermodynamiquement le plus stable : l'acide β-iodoacrylique *trans*. L'estérification de ce dernier par l'éthanol, en milieu benzénique et en présence d'acide sulfurique, conduit à l'ester recherché (Rdt 70 %).

$É_{10}$ 74-75° ; n_D^{22} 1,526 ; d_4^{22} 1,738 ; Infrarouge : >C=O 1718 cm, >C=C< 1592 cm^{-1}.

d. Structure des esters éthyliques. — La configuration *cis* ou *trans* des β-halogénoacrylates d'éthyle a pu être attribuée avec certitude par l'examen des spectres infrarouge et de RMN de ces dérivés.

En infrarouge, les raies de vibration de C—H (CH=CH) hors du plan permettent de différencier les composés isomères :

— Les trois halogénoacrylates d'éthyle *trans* présentent une forte bande d'absorption entre 940 et 950 cm^{-1} (X = Cl : 940 ; X = Br : 942 ; X = I : 950 cm^{-1}).

— La raie caractéristique des isomères *cis* apparaît à 803-804 cm^{-1} pour les trois esters.

En RMN, un tableau comparatif des glissements chimiques et des constantes de couplage, obtenus pour les protons oléfiniques, permet de relier les données spectrales et la géométrie de la molécule.

H_β(X)C=C(H_α)(CO_2R) *cis* : H_β et H_α du même côté, X et CO_2R du même côté.
X(H_β)C=C(H_α)(CO_2R) *trans* : X et H_α du même côté, H_β et CO_2R du même côté.

	δH_β		δH_α		$J_{\alpha\beta}$	
XCH=CH—COOR.	*cis.*	*trans.*	*cis.*	*trans.*	*cis.*	*trans.*
ClCH=CH—COOH....	6,86	7,52	6,22	6,25	8,2	13,3
ClCH=CH—COOEt...	6,76	7,36	6,18	6,34	8,0	13,4
BrCH=CH—COOEt...	6,96	7,54	6,55	6,45	8,2	13,8
ICH=CH—COOH.....	7,72	8,02	7,06	6,93	1,8	14,7
ICH=CH—COOEt....	7,50	7,99	6,89	6,91	8,8	14,65

— D'une part, pour un couple de composés *cis-trans*, la valeur la plus élevée de la constante de couplage entre les deux protons éthyléniques est normalement attribuée au dérivé *trans*.

— D'autre part, en accord avec de nombreuses observations en série acrylique [([3]) à ([7])], les signaux du proton éthylénique H_β apparaissent, dans les spectres des dérivés *trans*, à des champs plus faibles que dans ceux des dérivés *cis*. La différence de glissement chimique pour un couple *cis-trans* est de l'ordre de $0{,}5.10^{-6}$.

2. Réactions des β-halogénoacrylates d'éthyle avec quelques nucléophiles. — Nous avons abordé l'étude du mécanisme des réactions des composés β-halogénoacryliques avec divers nucléophiles. Nous indiquons ici les premiers résultats relatifs à l'évolution et à la stéréochimie des réactions de ces substrats avec EtO^- et EtS^-.

a. Réactions avec EtO^-. — Les réactions observées évoluent différemment suivant la géométrie du substrat et, dans certains cas, selon la nature de l'halogène.

Cis. — Les β-iodo- et β-bromoacrylates d'éthyle *cis*, en présence d'ions éthylate, donnent une réaction d'élimination conduisant au propiolate d'éthyle. La formation des produits de substitution, les β-éthoxyacrylates d'éthyle *cis* ou *trans* est nulle tant que le rapport substrat/base est supérieur à 1.

Ces composés n'apparaissent que lorsque le rapport substrat/base devient inférieur à 1 ; ils résultent alors d'une addition au produit primaire acétylénique.

Par contre, dans les conditions qui menaient précédemment à la seule réaction d'élimination, le β-chloroacrylate d'éthyle *cis* conduit à un mélange plus complexe constitué principalement par des β-éthoxyacrylates d'éthyle *cis* et *trans* dans un rapport *cis/trans* = 3. On note, en plus, dans le mélange réactionnel, la présence de propiolate d'éthyle et de diéthoxy-3.3 propionate d'éthyle.

Trans. — Dans ce type d'ester, l'halogène et l'hydrogène en α sont en position *cis*. Leur situation respective fait qu'ils doivent se prêter moins facilement que les dérivés *cis* (X et H en *trans*) à une élimination. Effectivement, quelle que soit la nature de l'halogène, tous les esters β-halogénoacryliques *trans*, en présence de EtO^-, conduisent à un mélange identique constitué de *trans* β-éthoxyacrylate d'éthyle et de petites quantités de diéthoxy-3.3 propionate d'éthyle résultant de l'addition de EtOH sur la double liaison du produit de substitution. A aucun instant de la réaction on ne note la présence de produit d'élimination acétylénique.

Avec les trois isomères *trans*, la réaction est donc stéréospécifique et s'effectue avec rétention de configuration.

Ainsi, le comportement des esters *trans* dans leurs réactions avec EtO^- apparaît identique à celui du β-chloroacrylonitrile *trans* étudié par Scotti ([8]). Par contre, celui des esters *cis*, et particulièrement celui des composés bromé et iodé, est très différent de celui observé par l'auteur précédent pour le *cis* β-chloroacrylonitrile (substitution avec rétention de configuration).

b. Réactions avec EtS^-. — Sous l'action des ions éthanethiolate, tous les β-halogénoacrylates d'éthyle *cis* conduisent au β-éthylthioacrylate d'éthyle *cis*. De même, les substrats *trans* mènent au produit de substitution de configuration *trans*. Indépendamment de la nature de l'halogène et de la géométrie du substrat, les substitutions sont stéréospécifiques et s'effectuent avec rétention de configuration.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) F. Théron, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 597.

(2) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, O. Gryszkiewicz-Trochimowski et W. Schmidt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 594.

(3) A. N. Kurtz, W. E. Billups, R. B. Greenlee, H. F. Hamil et W. T. Pace, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3141.

(4) W. E. Truce, J. E. Parr et M. L. Gorbaty, *Chem. and. Ind.*, 22, 1967, p. 660.

(5) W. E. Truce et M. L. Gorbaty, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2113.

(6) K. Bowden et M. J. Price, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 1466.

(7) G. Pattenden et B. J. Walker, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 531.

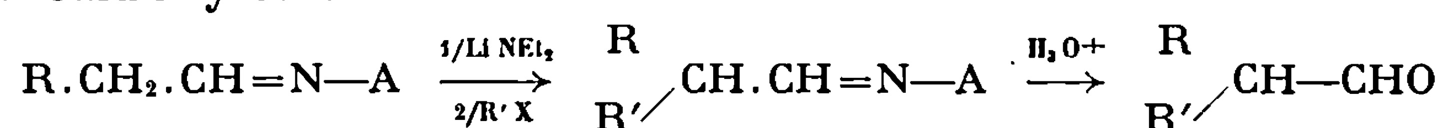
(8) F. Scotti et E. J. Frazza, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1800.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
Laboratoire de Chimie organique 4,
Groupe de Recherche
sur la Réactivité des Systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

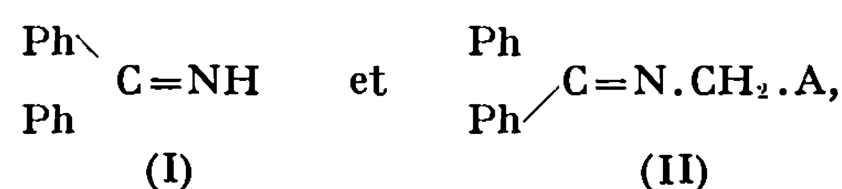
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures. Préparation d'amines primaires et d'amino-alcools.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Pierre Hullot**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la métallation par le diéthylamidure de lithium des imines $Ph_2C=N—$. La condensation des anions formés avec des dérivés halogénés ou carbonylés conduit respectivement, après hydrolyse acide, aux amines primaires ou aux amino-alcools.

Nous avons montré récemment que les amidures de lithium préparés directement en milieu HMPT-benzène ([1]) déprotonent aisément les imines en α du groupe azométhine ([2]). Nous avons pu ainsi, par alcoylation des carbanions formés, préparer des imines homologues, hydrolysables en dérivés carbonylés :



Nous envisageons maintenant l'action des amidures de lithium, toujours formés en milieu HMPT-benzène, sur les imines



A représentant un groupe alcoyle simple ou fonctionnel.

La formation des anions $Ph_2C=N^{\ominus}$ et $Ph_2C=NCH^{\ominus}A$ doit permettre d'accéder par alcoylation ou condensation ultérieures à de nouvelles imines susceptibles de conduire à divers composés aminés après hydrolyse acide (amines primaires, amino-alcools, etc.). Le motif $Ph_2C=$ joue alors le rôle de groupe protecteur de la fonction amine pendant les réactions.

Nous exposerons ici les premiers résultats de ce travail en nous limitant aux imines $Ph_2C=N\,R$, $R = H$ ou CH_3.

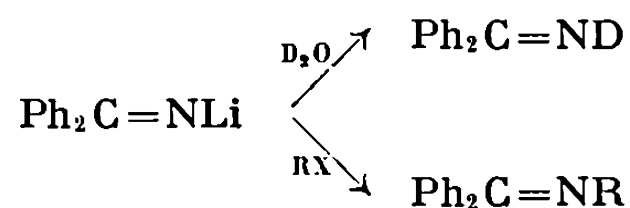
1. Diphényl cétimine $Ph_2C=NH$. — Le dérivé lithié $Ph_2C=NLi$ a déjà été préparé par action du phényl lithium sur le cyanure de phényle ([3]) ou par métallation de (I) à l'aide du méthyl lithium ([4]). Cette dernière méthode, moins directe que la précédente est parfois préférable car elle élimine la formation de produits secondaires par action du lithien sur un excès de nitrile :



La métallation de (I), également aisée avec le diéthyl amidure de lithium en milieu benzène-HMPT se réduit à une simple réaction d'échange :



L'hydrolyse de l'anion par l'eau lourde conduit à l'imine deutériée et l'alcoylation aux imines homologues :



Néanmoins, en présence de $Ph_2C{=}N^{\ominus}$, base forte, les halogénures aliphatiques secondaires sont transformés en oléfines et la substitution nucléophile devient presque nulle (essai 5).

Signalons que la métallation directe de l'imine (I) par le lithium en milieu HMPT-benzène est possible, mais l'imino-lithien est accompagné de produits de réduction.

Quelques essais sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

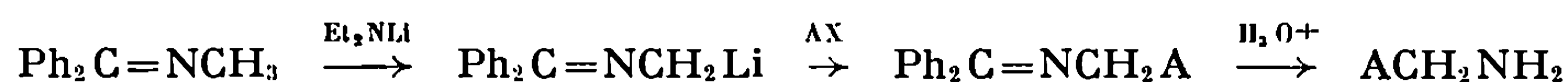
Métallation de $Ph_2C{=}NH$.

Nº de l'essai.	Amidure.	Température de métallation (°C).	Réactif.	Imine formée.	Rdt (%).
1.....	Et_2NLi	—60	D_2O	$Ph_2C{=}ND$	77
2.....	»	—60	C_3H_7Br	$Ph_2C{=}NC_3H_7$	82
3.....	»	—70	C_4H_9Br	$Ph_2C{=}NC_4H_9$	85
4.....	»	—60	$C_7H_{15}Br$	$Ph_2C{=}NC_7H_{15}$	71
5.....	»	—60	$(C_6H_{13})(CH_3)CHBr$	$Ph_2C{=}NCH(C_6H_{13})(CH_3)$	8 (*)

(*) Formation de 10 % d'octène-1 et de 53 % d'octène-2.

2. IMINE $Ph_2C{=}N{-}CH_3$. — La N (diphénylméthylène) méthylamine a été métallée récemment par le diisopropyl amidure de lithium en milieu THF/éther à — 45° et le dérivé lithié formé condensé avec quelques cétones aromatiques ([5]).

Le diéthylamidure de lithium en milieu HMPT-benzène conduit également à — 70°, au diphénylméthylène amino méthyl lithium.



$$Ph_2C{=}NCH_3 \xrightarrow{Et_2NLi} Ph_2C{=}NCH_2Li \xrightarrow{AX} Ph_2C{=}NCH_2A \xrightarrow{H_3O^+} ACH_2NH_2$$

Par alcoylation on atteint les imines homologues. Divers résultats sont groupés dans le tableau II. Quelques imines ont été hydrolysées en milieu acide et ont fourni les amines primaires attendues.

On remarque, de même que précédemment, la chute des rendements en imine si les halogénures sont ramifiés (essais nos 4, 5, 6) à l'exception du bromure d'isopropyle (essai nº 3). Le bromure de phénéthyle conduit aussi après hydrolyse acide à 51 % d'amine et 22 % de styrène (essai 11).

Nous avons enfin opposé $Ph_2C{=}NCH_2Li$ à quelques dérivés carbonylés. Les résultats sont satisfaisants, que l'on utilise une cétone, un aldéhyde aromatiques ou un aldéhyde aliphatique. Ils ont été nettement améliorés par addition de THF au milieu avant la condensation. Les rendements

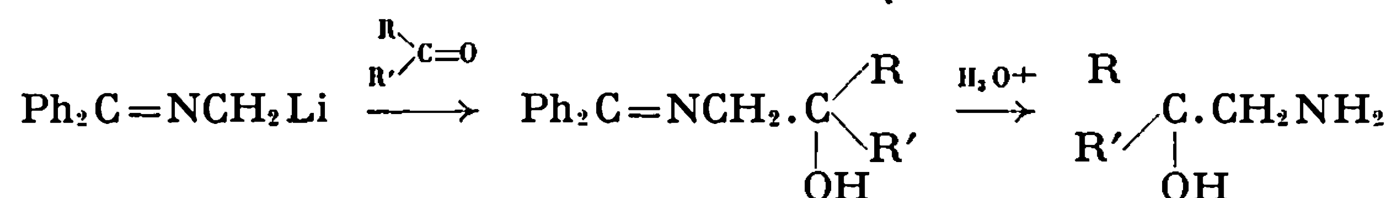
TABLEAU II.

Métallation de $Ph_2C{=}NCH_3$.

N° de l'essai.	Amidure.	Température de métallation (°C).	Dérivé halogéné.	Dérivé aminé.	Rdt (%).
1...	Et_2NLi	—60	C_3H_7Br	$Ph_2C{=}NC_4H_9$	65
2...	»	—70	$C_7H_{15}Br$	$Ph_2C{=}NC_8H_{17}$	76
3...	»	—70	$(CH_3)_2CHBr$	$Ph_2C{=}NCH_2CH(CH_3)_2$	84
4...	»	—60	$CH_3CHBrC_2H_5$	$Ph_2C{=}NCH_2CH(CH_3)C_2H_5$	18
5...	»	—70	$CH_3CHBrC_3H_7$	$Ph_2C{=}NCH_2CH(CH_3)C_3H_7$	43
6...	»	—70	$CH_3CHBrC_6H_{13}$	$Ph_2C{=}NCH_2CH(CH_3)C_6H_{13}$	6
7...	»	—70	C_6H_{11}—Br	$Ph_2C{=}NCH_2$—C_6H_{11}	34
8...	»	—70	»	C_6H_{11}—CH_2NH_2 (a)	30
9...	»	—60	$PhCH_2Cl$	$Ph_2C{=}NCH_2CH_2Ph$	61
10...	»	—60	»	$Ph.CH_2CH_2NH_2$ (a)	48
11...	»	—60	$PhCH_2CH_2Br$	$Ph.(CH_2)_3NH_2$ (a)	51

(a) Après hydrolyse en milieu acide.

passent de 20 à 60 %. Notons qu'en milieu THF/éther la condensation avec Ph_2CO ne fournit que 42 % d'adduct (5).



Le tableau III résume nos premiers essais.

Nous poursuivons actuellement ce travail qui fera ultérieurement l'objet d'un mémoire détaillé.

TABLEAU III.

$Ph_2C{=}NCH_3$.

N° de l'essai.	Amidure.	Température de métallation (°C).	Composé carbonylé.	Produit obtenu.	Rdt (%).
1...	Et_2NLi	—70	$(CH_3)_2CH.CHO$	$Ph_2C{=}NCH_2CHOHCH(CH_3)_2$	60
2...	»	—70	$Ph.CHO$	$Ph_2C{=}NCH_2CHOHPh$	63
3...	»	—60	Ph_2CO	$Ph_2C{=}NCH_2C(OH)Ph_2$ (*)	62

(*) Par hydrolyse acide de l'imino-alcool on isole 90 % d'aminoalcool $Ph_2C(OH)CH_2NH_2$.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) H. NORMANT, T. CUVIGNY et D. REISDORF, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.

(2) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3976; T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1380.

(3) LUI HEUNG CHANG et E. G. ROCHOW, *J. Organometal. chem.*, 9, 1967, p. 231.

(4) I. PATTISON, K. WADE et B. K. WYATT, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 838.

(5) T. KAUFFMANN, E. KÖPPELMANN et H. BERG, *Angew. Chem.*, Internat. Edit., 9, 1970, p. 163.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris-VI,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexe mixte or (I)-thiocyanate-cyanure.*

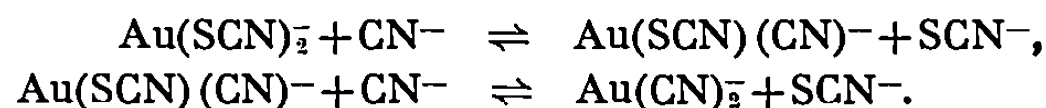
Note (*) de M. **Jacques Pouradier**, Mme **Anne de Cugnac-Pailliotet** et Mlle **Viviane Pontoreau**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les complexes de l'or (I) avec les ions cyanure étant beaucoup moins dissociés que ceux de ce même élément avec les ions thiocyanate [les potentiels standard à 25° sont respectivement — 600 et + 662 mV (1), (2)], l'addition ménagée d'un cyanure alcalin dans une solution d'aurodithiocyanate $Au(SCN)_2^-$ entraîne le déplacement des coordinats thiocyanate et leur remplacement par des ions cyanure.

En étudiant ce déplacement à l'aide de la pile :

Électrode d'or	Solution aqueuse contenant des quantités connues : d'or (I) de thiocyanate de cyanure	Électrode de référence au calomel

on a constaté que la substitution a lieu par étapes et que l'on a successivement :

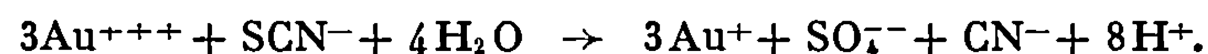


$$Au(SCN)_2^- + CN^- \rightleftharpoons Au(SCN)(CN)^- + SCN^-,$$
$$Au(SCN)(CN)^- + CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + SCN^-.$$

L'équilibre entre les trois complexes impose la relation suivante entre leurs activités :

$$\frac{[Au(SCN)_2^-]\,[Au(CN)_2^-]}{[Au(SCN)(CN)^-]^2} = K.$$

Pour les besoins d'une étude en cours, et malgré les difficultés d'interprétation que ce mode opératoire entraînait, la plupart des mesures ont porté sur des solutions d'or (I) obtenues par réduction d'un sel d'or (III) par du thiocyanate en excès :



$$3Au^{+++} + SCN^- + 4H_2O \rightarrow 3Au^+ + SO_4^{--} + CN^- + 8H^+.$$

A la solution ainsi préparée, qui contient un ion cyanure pour trois ions aureux, on ajoute progressivement une solution titrée de cyanure alcalin (en l'occurrence du cyanure de potassium) et après chaque addition on suit l'évolution du potentiel de l'électrode d'or jusqu'à ce qu'il se stabilise, ce qui demande parfois plusieurs heures. Afin de protéger le cyanure et le thiocyanate de toute oxydation, l'ensemble est maintenu sous atmosphère inerte par barbotage d'azote R.

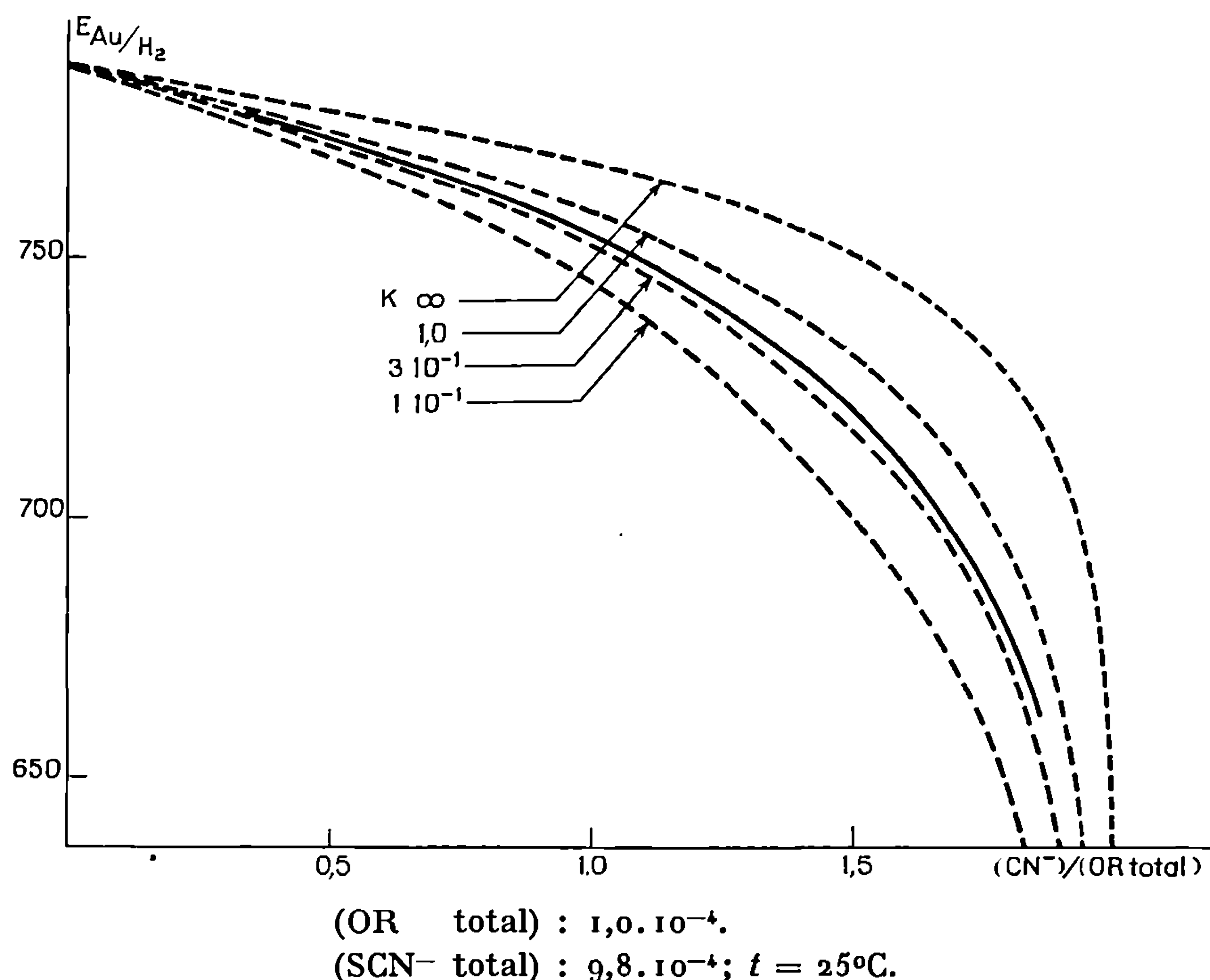
Disposant pour chaque addition de cyanure de trois équations à trois inconnues :

$$(\text{or total}) = (Au(SCN)_2^-) + (Au(SCN)(CN)^-) + (Au(CN)_2^-),$$

$$(\text{cyanure total}) = (Au(SCN)(CN)^-) + 2(Au(CN)_2^-),$$

$$E_{Au} = E^0_{0-1\atop Au/Au(SCN)_2^-} + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{[Au(SCN)_2^-]}{[SCN^-]^2},$$

il semblerait, *a priori*, possible, aux difficultés d'évaluation des coefficients d'activité près, de calculer la répartition de l'or entre les trois complexes et d'en déduire le paramètre K.



(OR total) : 1,0.10⁻⁴.
(SCN⁻ total) : 9,8.10⁻⁴; t = 25°C.

En fait, le potentiel E_{Au} pris par l'électrode d'or dépend de son état de surface ([3]) et, d'après des mesures antérieures ([2]), l'écart type caractérisant les fluctuations dans les conditions opératoires où nous travaillons est de l'ordre de 7 mV. La détermination de la concentration du complexe $Au(SCN)_2^-$ par comparaison du potentiel E_{Au} mesuré, avec le potentiel standard E^0_{0-1} déterminé par ailleurs serait donc très imprécise et il a été jugé préférable de considérer les variations du potentiel de l'électrode d'or, plutôt que les valeurs intrinsèques de ce potentiel.

On a recherché pour chaque solution expérimentée la valeur de K qui rend le mieux compte de la courbe potentiométrique $E_{Au} = \varphi$ (cyanure ajouté) et on s'est assuré que la valeur retenue est, à la précision des mesures, compatible avec tous les points de la courbe. Les calculs ont été opérés tout d'abord par interpolation graphique en attribuant des valeurs arbitraires au paramètre K et, à titre d'exemple, on a reporté sur la figure

une courbe expérimentale (trait plein) et des courbes théoriques (pointillé) calculées pour différentes valeurs de K ($K \rightarrow \infty$ impliquant la non-existence du complexe mixte). Ces calculs ont ensuite été repris à l'aide d'une machine électronique dans laquelle on introduisait simultanément toutes les données relatives aux additions successives faites sur une même solution. Les résultats en sont consignés dans le tableau en regard des conditions expérimentales.

TABLEAU.

Concentration totale en or (I).	Concentration totale en thiocyanate.	Température (°C).	pH.	log K ± 0,15.
$3,6.10^{-5}$	$1,5.10^{-3}$	25	3,0	$\bar{1},5_7$
$1,0.10^{-4}$	$9,8.10^{-4}$	25	4,7	$\bar{1},3_7$
$1,0.10^{-4}$	$9,8.10^{-4}$	25	4,6	$\bar{1},5_5$
$1,0.10^{-4}$	$9,8.10^{-4}$	25	4,9	$\bar{1},5_3$
$1,0.10^{-4}$	$9,8.10^{-3}$	25	5,0	$\bar{1},6_7$
$1,0.10^{-4}$	$9,8.10^{-3}$	25	5,0	$\bar{1},3_9$
$3,5.10^{-5}$	$4,3.10^{-4}$	63	5,5	$\bar{1},1_0$

Dans la limite des erreurs expérimentales, les données du tableau confirment l'indépendance du paramètre K vis-à-vis de la concentration en or et en thiocyanate. Elles montrent que l'on obtient bien une valeur caractéristique du système étudié et à 25°C :

$$\log K = \bar{1},5.$$

En explicitant K en fonction des potentiels standard des trois complexes $Au(SCN)(CN)^-$, $Au(SCN)_2^-$ et $Au(CN)_2^-$ on obtient la relation

$$E^0_{0-1\ Au/Au(SCN)(CN)-} = \frac{E^0_{0-1\ Au/Au(SCN)_2^-} + E^0_{0-1\ Au/Au(CN)_2^-}}{2} + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,K$$

soit, à 25°C, exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$$E^0_{0-1\ Au/Au(SCN)(CN)-} = +16\ \mathrm{mV}.$$

Le nombre d'expériences à 63° est trop faible pour que l'on puisse déterminer la variation d'enthalpie de formation du complexe mixte à partir des deux complexes homogènes, mais il apparaît clairement que celle-ci est petite et probablement endothermique.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. Pouradier et M. C. Gadet, *Sci. Ind. phot.*, [2], 39, 1968, p. 85-90; *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 124-127.
(2) J. Pouradier et M. C. Gadet, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1467-1473.
(3) Ch. Tschappat et E. Robert, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 333-344.

(*Centre de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons,*
94-*Vincennes, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractère divalent de l'ytterbium dans l'oxyde mixte* $Yb_{1-x}Ca_xO$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Achard**, **Ouri Gorochov**, **Fernando Gonzalez** et **Pierre Imbert**, présentée par M. Georges Chaudron.

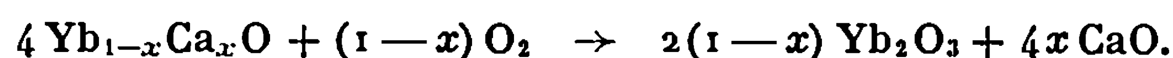
L'existence d'une solution solide $Yb_{1-x}Ca_xO$ cristallisant dans le système cubique à faces centrées a été mise en évidence. Les propriétés magnétiques et l'étude du spectre Mössbauer confirment le caractère divalent de l'ytterbium dans cet oxyde.

Plusieurs oxydes et systèmes d'oxydes dans lesquels l'europium adopte la valence deux ont été décrits. L'ytterbium, dont le comportement est souvent analogue à celui de l'europium, paraît au contraire, adopter toujours la valence trois lorsqu'il est combiné à l'oxygène. On a pourtant plusieurs fois mentionné l'existence du protoxyde YbO, mais celle-ci est encore discutée. Me Carthy et White [1], qui ont fait récemment une étude des différentes méthodes de préparation de ce composé et des données thermodynamiques définissant son domaine d'existence, en déduisent que le protoxyde ne peut être stable qu'à basse température.

Cependant, nous avons pu préparer [2], à 800°C, un oxyde mixte, $Yb_{1-x}Ca_xO$. La structure cristalline de cette solution solide met en évidence le caractère divalent de l'ytterbium. Les propriétés magnétiques et le spectre Mössbauer de l'un de ces oxydes ($x = 0{,}78$) confirment ce caractère. La formation d'oxyde mixte paraît être un moyen efficace de stabiliser l'ytterbium divalent en combinaison avec l'oxygène.

L'ytterbium (99,9 %) et la chaux (99,5 %) sont placés dans une nacelle de tantale. Celle-ci est scellée sous vide puis portée lentement à 800°C, maintenue à cette température pendant 600 h, puis trempée. L'ytterbium déplace une partie du calcium et on obtient deux phases bien séparées : un lingot d'alliage ytterbium-calcium et l'oxyde mixte $Yb_{1-x}Ca_xO$.

La proportion de calcium et d'ytterbium est déterminée par fluorescence X. Chaque élément est dosé dans l'échantillon calciné à l'air et dissous dans le borax. La teneur en oxygène est contrôlée par la mesure de l'augmentation de poids de l'échantillon au cours de la calcination à l'air, elle est en général un peu supérieure (6 % environ) à la valeur calculée d'après la réaction



$$4\,Yb_{1-x}Ca_xO + (1-x)\,O_2 \rightarrow 2(1-x)\,Yb_2O_3 + 4x\,CaO.$$

La formule ainsi attribuée à l'oxyde étudié est $Yb_{0,218}Ca_{0,782}O$.

Le diagramme de poudre de l'oxyde mixte est celui d'un composé monophasique, cristallisant dans le système cubique à faces centrées, $a = 4{,}828 \pm 0{,}003$ Å. Le paramètre de l'oxyde mixte est légèrement plus grand que celui de la chaux. Ce phénomène doit être la conséquence

de la substitution d'une partie des ions Ca^{2+} (r = 0,99 Å) par des ions plus gros Yb^{2+} (r = 1,06 Å), la substitution par Yb^{3+} (r = 0,91 Å) devant avoir l'effet inverse. La valeur du paramètre est bien en accord avec celle que l'on peut déduire de la loi de Végard appliquée à une solution solide formée par CaO (4,81) et YbO (4,87).

Par calcination à l'air, à 800°C, cet oxyde se transforme en un mélange de deux phases : Yb_2O_3 et CaO, identifiées par diffraction X.

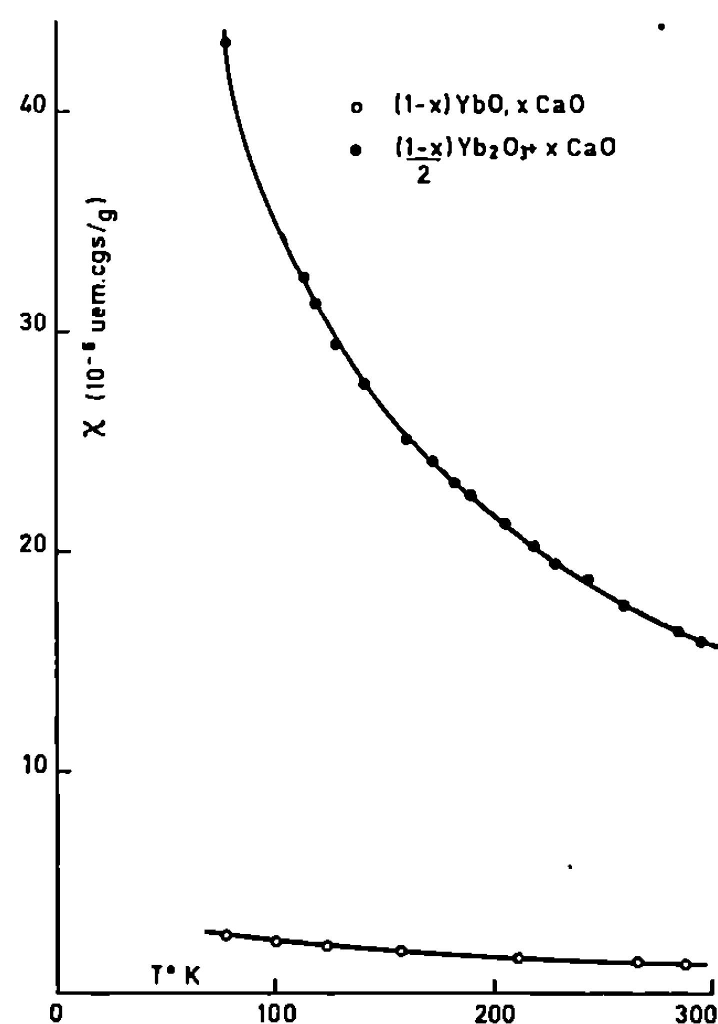


Fig. 1.

Le calcul théorique attribuant à l'ion Yb^{2+} un moment magnétique nul, l'oxyde YbO devrait présenter un caractère diamagnétique. La chaux étant elle aussi diamagnétique, la solution solide $Yb_{1-x}Ca_xO$ devrait, par conséquent, avoir la même propriété. L'oxyde Yb_2O_3 possède, par contre, un caractère paramagnétique, le moment de l'ytterbium étant, dans ce cas, voisin du moment calculé pour l'ion Yb^{3+} ($M_{mesuré} = 4,6\ \mu_B$; $M_{théorique} = 4,5\ \mu_B$).

TABLEAU I.

Température (°K)........	78,5	100,0	124,0	158,0	211,5	266,5	287,5
(10^{-6} C. G. S./g)..........	2,60	2,25	2,08	1,87	1,66	1,38	1,26

La mesure de la susceptibilité magnétique de la solution solide met en évidence un très faible paramagnétisme variable (tableau I et *fig.* 1).

Les mesures effectuées sur le produit de l'oxydation de la solution solide (0,109 Yb_2O_3, 0,782 CaO) mettent en évidence une susceptibilité paramagnétique beaucoup plus élevée. Cette susceptibilité correspond à la

quantité d'oxyde Yb_2O_3 déterminée par l'analyse, la chaux intervenant seulement comme diluant non magnétique.

Si l'on suppose, pour la solution solide, un comportement analogue, on peut évaluer à 0,1 environ la valeur du rapport $Yb^{3+}/(Yb^{2+} + Yb^{3+})$.

Mais la présence de traces d'impuretés magnétiques dans une matrice d'oxyde diamagnétique pourrait expliquer le faible paramagnétisme observé dans la solution solide. La valeur réelle du rapport $Yb^{3+}/(Yb^{2+} + Yb^{3+})$ pouvant alors être très inférieure à celle que nous avons indiqué.

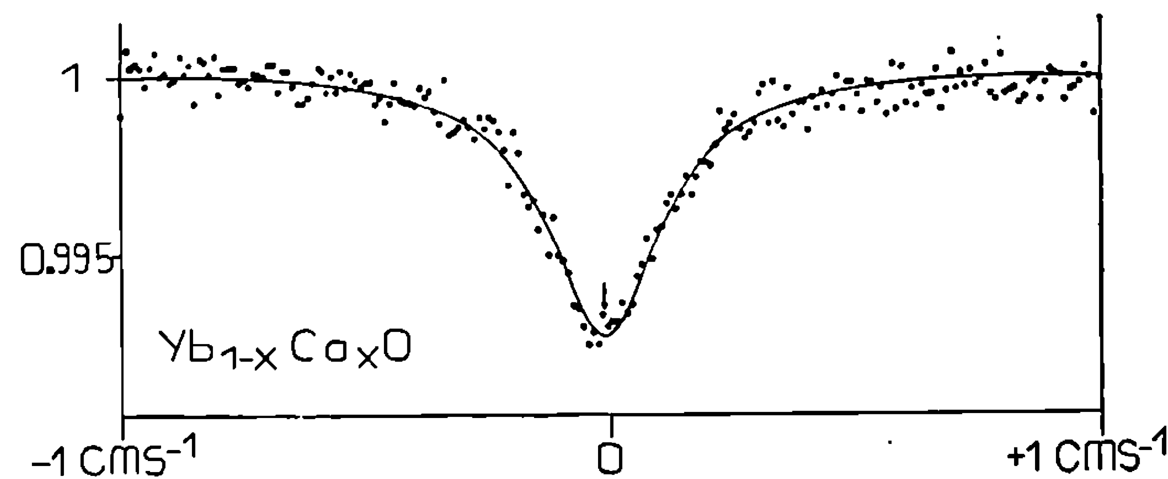


Fig. 2.

Le déplacement isomérique du spectre Mössbauer, qui est fonction de la densité électronique dans le noyau, peut généralement être utilisé pour étudier la valence de l'ion donnant lieu à l'effet Mossbauer.

TABLEAU II.

Composé.	Déplacement isomérique (mm/s).	Réf.	Composé.	Déplacement isomérique (mm/s).	Réf
$YbSO_4$	—0,39 ± 0,07	(3)	$YbSi_2$	+0,02 ± 0,07	(3)
$YbCl_2$	—0,25 ± 0,07	(3)	Yb_2O_2S	+0,07 ± 0,05	(6)
Yb mét........	—0,09 ± 0,05	(6)	$YbCl_3$	+0,11 ± 0,07	(3)
	—0,03 ± 0,07	(3)	Grenat..........	+0,24 ± 0,07	(3)
$YbAl_2$.........	0,00				

Bien que les déplacements isomériques sur ^{170}Yb soient assez petits devant la largeur de la raie Mössbauer, une étude systématique en a été faite par Atzmony et coll. (3), et le tableau II regroupe les principaux résultats connus (référence : $YbAl_2$; température : 4,2°K).

On peut classer ces déplacements isomériques en trois catégories : les plus négatifs concernent l'ion Yb^{2+} dans des sels tels que $YbSO_4$ (— 0,39 mm/s); les ions Yb^{2+}, dans des composés de type métallique, correspondent à des déplacements isomériques petits ou nuls et les ions Yb^{3+} à des déplacements nettement positifs (YbGa grenat : + 0,24 mm/s).

La figure 2 représente le spectre Mössbauer de ^{170}Yb que nous avons obtenu à 5°K avec une source de $TmAl_2$ irradiée aux neutrons et un absorbeur réalisé avec la solution solide $Yb_{0,218}Ca_{0,782}O$.

Ce spectre comporte une raie unique ajustée par une lorentzienne de largeur 2,75 mm/s; la largeur corrigée pour un absorbeur infiniment mince serait de l'ordre de 2,48 mm/s, ce qui correspond à un élargissement, par rapport à la largeur naturelle, de 20 % seulement, attribuable en partie à la source.

Le déplacement isomérique observé est de $-0{,}14 \pm 0{,}05$ mm/s par rapport à $YbAl_2$, valeur qui est intermédiaire entre les déplacements isomériques des sels divalents et ceux relatifs à l'ion Yb^{2+} dans les composés métalliques. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur ^{151}Eu dans le composé divalent semi-conducteur EuO, dont le déplacement isomérique est également compris entre ceux des sels divalents et de l'europium métallique [4]. Ceci prouve sans ambiguïté que l'état de valence de l'ytterbium dans la solution solide $Yb_{0,218}Ca_{0,782}O$ est bien 2^+.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) G. J. Mc Carthy et W. B. White, *J. Less Common Metals*, 22, 1970, p. 409-417.
(2) J. C. Achard et O. de Pous, *Proc. Eighth Rare Earth Research Conf. Reno*, Nevada, U. S. A., 1970.
(3) U. Atzmony, E. R. Bauminger, J. Hess, A Mustachi et S. Ofer, *Phys. Rev. Let.* 18, 1967, p. 1061.
(4) P. Brix, S. Hüfner, P. Kienle et D. Quitmann, *Phys. Let.*, 13, 1964, p. 140.
(5) F. Gonzalez et P. Imbert (à paraître).

(*Laboratoire des Terres Rares du Centre National de la Recherche Scientifique,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine;
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e
et *Service de Physique des Solides et de Résonance magnétique,*
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'électroadsorption à l'interface entre une solution de picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium dans le nitrobenzène et une solution aqueuse de chlorure de potassium.* Note (*) de MM. Claude Gavach et Bertrand d'Epenoux, présentée par M. Georges Champetier.

Mesure de la tension interfaciale d'une solution de picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium 10^{-2} M dans le nitrobenzène, en contact avec une solution aqueuse de chlorure de potassium 1 M, lorsqu'un courant d'intensité constante traverse le système, le pôle + étant du côté du nitrobenzène. La relation de Sand permet d'interpréter quantitativement les variations observées de la tension interfaciale dans les 15 premières minutes de passage du courant.

Lorsqu'un courant électrique traverse l'interface entre deux solutions électrolytiques non miscibles, dont l'une au moins contient une espèce tensioactive, il provoque une variation de la tension interfaciale. Cet effet, appelé électroadsorption par Guastalla (1) qui l'observa le premier, fut étudié, ensuite, par un certain nombre d'auteurs [(2), (3), (4)] qui considèrent, en général, des systèmes formés d'une solution aqueuse et d'une solution organique contenant un ou plusieurs ions communs.

Le système étudié ici est constitué d'une solution dans le nitrobenzène de picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium ($R^+Pi^- 10^{-2}$ M), électrolyte très peu soluble dans l'eau, et d'une solution aqueuse de KCl 1 M, sel insoluble dans le nitrobenzène. A l'équilibre de distribution les deux solutions ne possèdent pratiquement aucun ion commun.

Ce système est traversé par un courant électrique normal à l'interface, de densité constante, et tel que le pôle positif se trouve dans la solution organique. Les tensions interfaciales sont mesurées au moyen d'un étrier paraffiné. La figure 1 représente les variations avec le temps de la tension interfaciale pour différentes valeurs de la densité du courant qui traverse l'interface.

Le champ électrique ainsi imposé va provoquer, au niveau de l'interface, un passage des ions Cl^- de l'eau vers le nitrobenzène et un passage en sens inverse des ions R^+ du nitrobenzène vers l'eau. Comme les densités du courant imposées i sont inférieures à 1 $\mu A/cm^2$ et comme les deux solutions sont relativement concentrées, on peut admettre que le flux des ions Cl^- et R^+ $(\vec{J}_{Cl^-}$ et $\vec{J}_{R^+})$ qui traversent l'interface sont constants et ont pour expression

$$\vec{J}_{Cl^-} = -F\nu^-\vec{i} \quad (1\,a)$$

et

$$\vec{J}_{R^+} = F\nu^+\vec{i} \quad (1\,b)$$

avec

$$\nu^+ + \nu^- = 1. \quad (2)$$

ν^+ et ν^- représentent les fractions du courant portées, à travers l'interface, respectivement par les ions R^+ et Cl^-.

Après avoir franchi l'interface, les ions R^+ et Cl^- vont se trouver chacun dans un milieu contenant deux ions de signe contraire, à des concentrations assez élevées. R Pi joue en quelque sorte, dans le nitrobenzène, le rôle d'électrolyte indifférent par rapport aux ions Cl^- qui traversent l'interface.

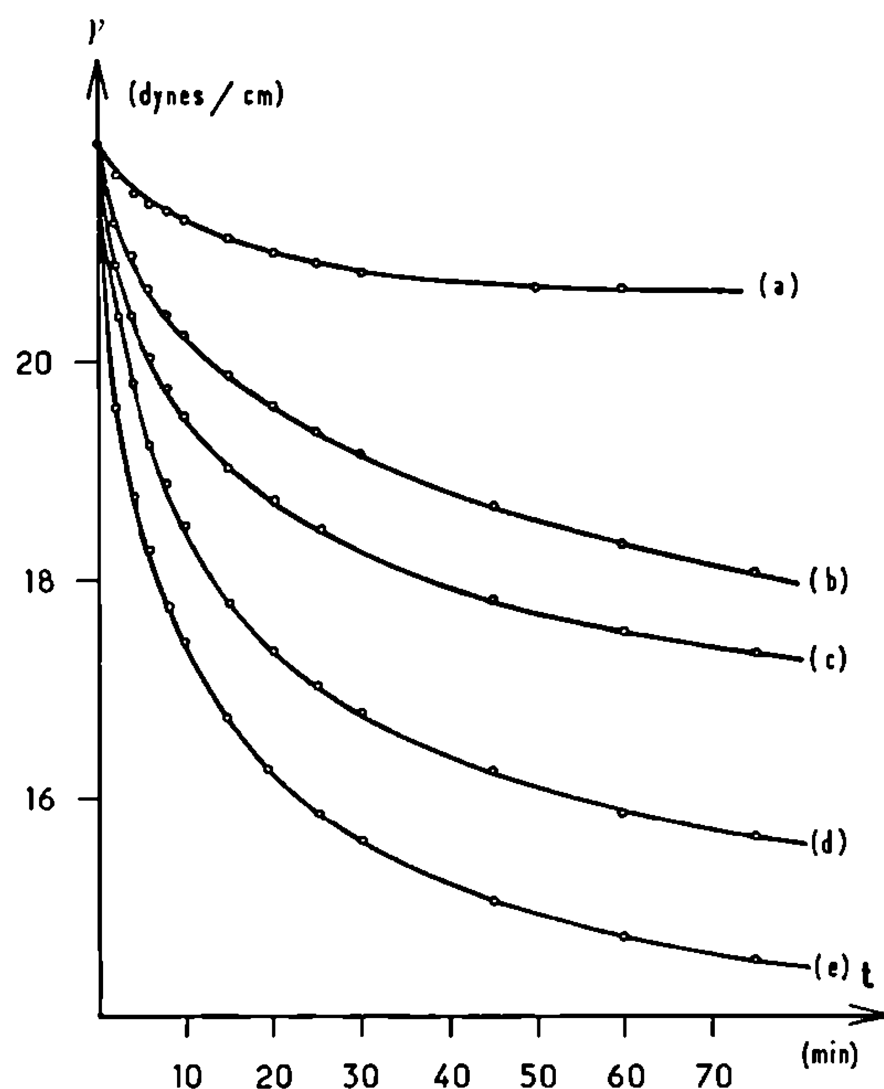


Fig. 1.

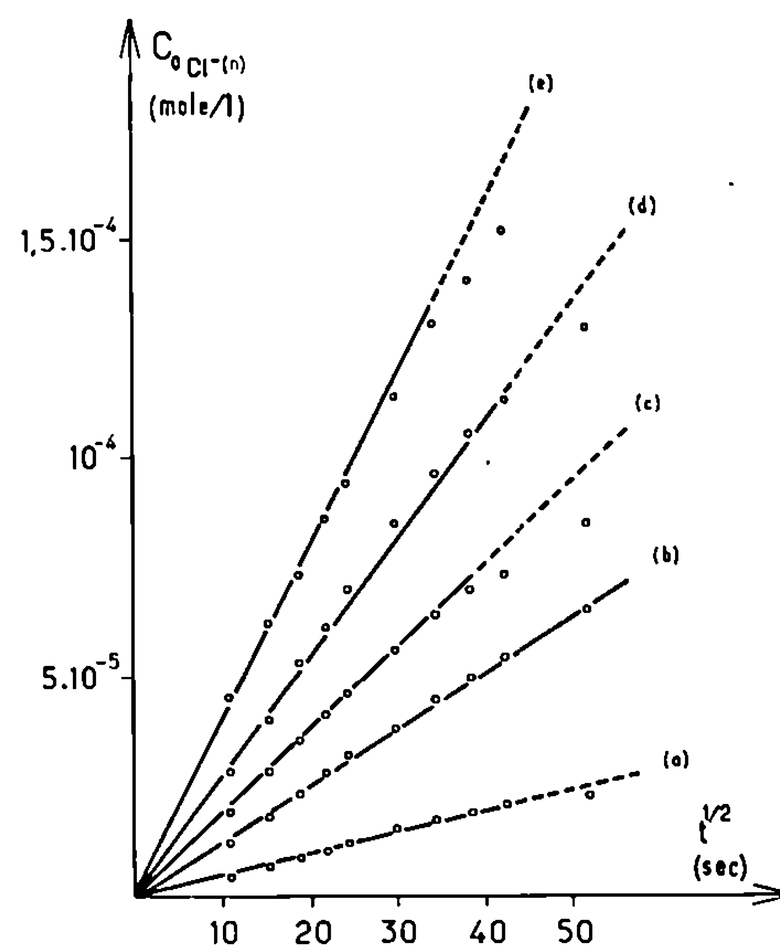


Fig. 3.

Fig. 1. — Variations de la tension interfaciale en fonction du temps de passage du courant électrique à intensité constante. Système : solution de picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium 10^{-2} M dans le nitrobenzène, solution aqueuse de KCl 1 M; pôle + dans le nitrobenzène; densités de courant en $\mu A/cm^2$: *a*, 0,12; *b*, 0,32; *c*, 0,47; *d*, 0,64; *e*, 0,99.

Fig. 3. — Variations, en fonction de $t^{1/2}$, de $C^0_{Cl^-(n)}$ déduite des courbes (1) et (2).
(*Voir* dans le texte la définition de $C^0_{Cl^-(n)}$).

Inversement, KCl joue le rôle d'électrolyte indifférent en solution aqueuse par rapport aux ions R^+ qui passent du nitrobenzène à l'eau. Désignons par $C^0_{R^+(e)}$ et $C^0_{Cl^-(n)}$, les concentrations des ions R^+ et Cl^- respectivement dans l'eau et dans le nitrobenzène au sein des couches immédiatement adjacentes à l'interface. D'après Sand [5], au bout d'un certain temps *t* de passage du courant, $C^0_{R^+(e)}$ et $C^0_{Cl^-(n)}$ ont pour expression

$$C^0_{R^+(e)} = \frac{2\,J_{R^+}}{F\sqrt{\pi\,D^e_{R^+}}}\sqrt{t}, \qquad (3\,a)$$

$$C^0_{Cl^-(n)} = \frac{2\,J_{Cl^-}}{F\sqrt{\pi\,D^n_{Cl^-}}}\sqrt{t}, \qquad (3\,b)$$

où $D^{e}_{R^+}$ et $D^{n}_{Cl^-}$ sont les coefficients de diffusion de l'ion R^+ dans la solution aqueuse de KCl et de Cl^- dans la solution organique de R Pi. Le concept de la continuité du potentiel électrochimique des ions de part et d'autre de l'interface, au cours du passage du courant électrique, permet d'appliquer la loi d'équilibre de distribution entre l'eau et le nitrobenzène au couple d'ions Cl^- et R^+ présents dans les deux couches immédiatement adjacentes à l'interface :

$$(4) \qquad \frac{f^{\pm 2}_{(n)}\, C^0_{R^+(n)}\, C^0_{Cl^-(n)}}{f^{\pm 2}_{(e)}\, C^0_{R^+(e)}\, C^0_{Cl^-(e)}} = P^2.$$

$f^{\pm}$, coefficient d'activité moyen;

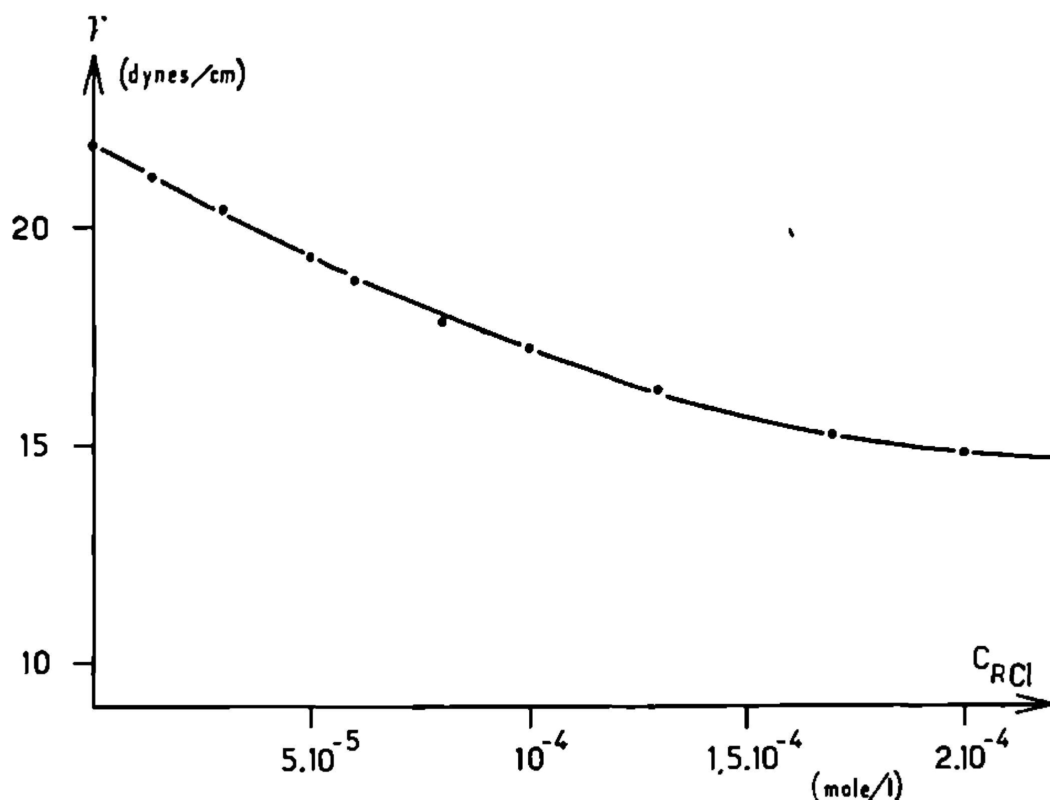


Fig. 2.

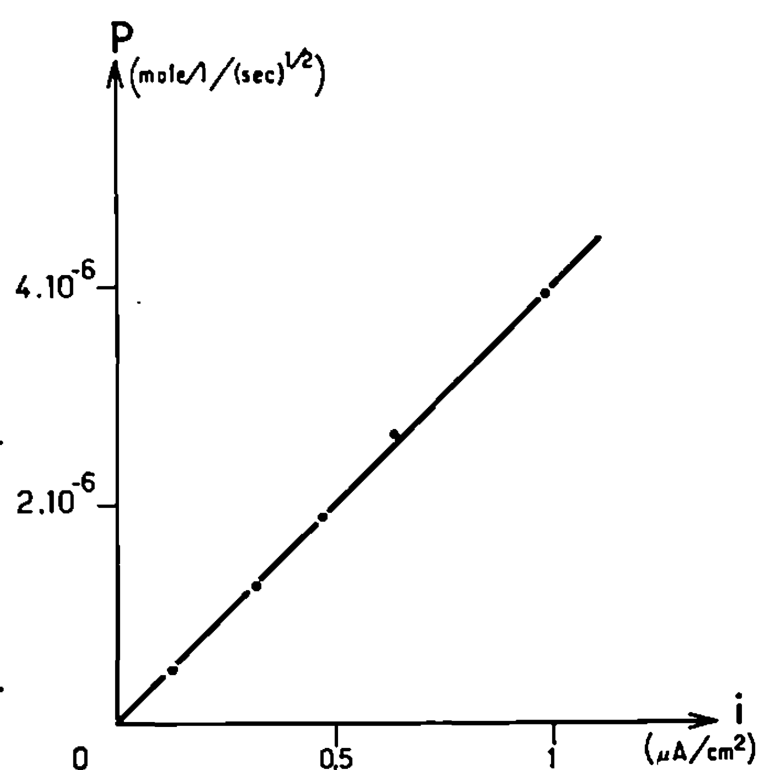


Fig. 4.

Fig. 2. — Tensions interfaciales, à l'équilibre, du système formé par une solution aqueuse de KCl 1M et une solution contenant simultanément du picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium (R^+Pi^-), 10^{-2} M et du chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium (R^+Cl^-), à concentration variable, dans le nitrobenzène.

P, coefficient de partage limite de R Cl entre l'eau et le nitrobenzène. Pour le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium, P est de l'ordre de 2.

Si la densité de courant n'est pas très élevée, $C^0_{R^+(n)}$ et $C^0_{Cl^-(e)}$ ont des valeurs sensiblement égales à leurs valeurs initiales; des relations ci-dessus on tire

$$\nu^- \simeq 0{,}997 \quad \text{et} \quad \nu^+ \simeq 0{,}003.$$

Donc à l'interface, la quasi-totalité du courant électrique sera transportée par les ions Cl^-.

D'autre part on a mesuré, à l'état d'équilibre thermodynamique, la tension interfaciale des systèmes formés d'une solution aqueuse de KCl 1 M en contact avec une solution dans le nitrobenzène contenant simultanément R Pi à la concentration fixe de 10^{-2} M et R Cl à des concentrations variables (*fig.* 2). Ces mesures montrent que l'addition, à la solution organique, de R Cl à faible concentration abaisse notablement la tension inter-

faciale du système. C'est pourquoi l'arrivée des ions Cl^- en solution organique sous l'effet du courant électrique se traduit par l'apparition de R^+Cl^- dans ce milieu et provoque un abaissement de la tension interfaciale.

Le concept de la continuité du potentiel électrochimique des ions de part et d'autre de l'interface permet d'appliquer la loi d'adsorption de R Cl en présence de R Pi 10^{-2} M, établie pour des systèmes à l'équilibre, aux systèmes traversés par un courant électrique. C'est pourquoi, en utilisant la courbe de la figure 2 comme un abaque, il est possible de déterminer, à partir des valeurs de la tension interfaciale mesurées au cours du passage du courant, les valeurs de $C^0_{Cl^-(n)}$ correspondantes.

On constate (*fig.* 3) que les valeurs de $C^0_{Cl^-(n)}$ ainsi déterminées sont proportionnelles à $\sqrt{t}$, en accord avec la relation (3 *b*). De plus, si on désigne par P les pentes des droites de la figure 3, on remarque que ces pentes P sont proportionnelles à la densité du courant *i* (*fig.* 4), ce qui est également conforme avec la relation (3 *b*).

Le coefficient de diffusion de Cl^- dans le nitrobenzène est de l'ordre de $0{,}95 . 10^{-5}$ cm^2/s. La valeur calculée de la pente P exprimée en $mole . s^{1/2} . cm^{-1} . Cb^{-1}$ est $3{,}7 . 10^{-3}$ alors que la valeur expérimentale (*fig.* 4) est $4{,}0 . 10^{-3}$. Cette concordance confirme l'hypothèse du mécanisme proposé.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) J. GUASTALLA, *Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity*, 3, 1957, p. 112.
(2) M. DUPEYRAT et J. MICHEL, *J. of Colloid and Interface Science*, 29, 1969, p. 605.
(3) M. BLANK, *J. of Colloid and Interface Science*, 22, 1966, p. 51.
(4) A. WATANABE, M. MATSUMOTO, H. TAMAI et R. GOTOH, *Kolloid-Z., Z. Polymere*, 220, 1967, p. 152; 221, 1967, p. 47; 228, 1968, p. 58.
(5) H. J. S. SAND, *Phil. Mag.*, 1, 1900, p. 45; *Z. Physik Chem.*, 35, 1900, p. 641.

(*Département de Physico-chimie colloïdale du C. N. R. S.*,
B. P. no 1018, *route de Mende*,
34-*Montpellier*,
Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur la conductivité de gels mésomorphes de systèmes savon-eau.* Note (*) de Mme **Jeanne François**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons effectué une étude thermique de la conductivité électrique d'un certain nombre de systèmes savon-eau présentant une structure mésomorphe du type cylindrique. Ce travail est essentiellement destiné à vérifier, dans ses grandes lignes, l'interprétation des phénomènes de transports ioniques que nous avons proposée [(1), (2)] et dont les conclusions se résument aux deux points suivants :

— Il est possible de comprendre le comportement particulier de ces systèmes, en l'attribuant à la ségrégation dans l'espace des parties paraffiniques isolantes d'une part, et des parties conductrices aqueuses d'autre part. On peut calculer la conductivité réelle, celle de la phase aqueuse, à partir de la conductivité mesurée.

— La comparaison des résultats obtenus en utilisant des modèles de calcul différents nous a permis de conclure que la conductivité ionique peut s'interpréter par deux mécanismes : tant que la distance la plus faible entre les surfaces des cylindres reste inférieure au double diamètre des contre-ions hydratés, on peut considérer la partie aqueuse comme un étroit conduit de solution électrolytique dans lequel toutes les directions de l'espace sont permises pour le déplacement du contre-ion; si la même distance devient supérieure à ce seuil approximatif, les effets de barrière de potentiel créés par les charges localisées à la surface des cylindres commencent à intervenir et, au mécanisme précédent, se superpose un mécanisme de conductivité de surface. Nous pensons que, dans ce type de mécanisme, les contre-ions migrent le long de la surface des cylindres et passent d'un site chargé à l'autre.

Certains auteurs (3), étudiant l'autodiffusion de contre-ions dans des membranes ioniques, ont montré que les deux types de mécanismes de phénomènes de transports existent et correspondent à des énergies d'activation différentes. Par comparaison avec les solutions d'électrolytes ordinaires, le mécanisme de conductivité de surface est caractérisé par des énergies d'activation supérieures et l'autre mécanisme par des énergies d'activation du même ordre de grandeur. C'est pourquoi nous avons pensé qu'une étude thermique de la conductivité électrique des systèmes savon-eau nous fournirait de la même manière, des indications sur le mécanisme.

Nous avons préparé les échantillons de savon et les gels aqueux suivant des méthodes précédemment décrites (4). Pour les mesures électriques, nous avons utilisé un pont « Wayne Kerr B 601 » et une cellule spécialement conçue pour cette étude. Dans le domaine de température s'étendant de 90 à 130°C, l'apparition de bulles perturbe les mesures et nous avons

TABLEAU.

Systèmes savon-eau.			Solutions d'électrolytes.		
Savon.	Concentration (%) savon.	Énergie d'activation kcal/mole conductivité.	Électrolyse.	Concentration molaire.	Énergie d'activation kcal/mole conductivité.
Laurate de sodium	50,0	2,75	Na^+	0	2,98 (*)
			Na Cl	2 M	3,21
				4 M	3,38
Laurate de potassium	50,8	2,82	K^+	0	2,85 (*)
	52,5	2,53	K Cl	0,1 M	2,92
	55,4	2,56	KCH_3COO	0,2 M	3,67
	57,5	2,51			
Myristate de potassium	45,0	2,90			
Palmitate de potassium	54,6	2,71			
Stéarate de potassium	42,6	6,20			
	59,9	5,91			
Laurate de rubidium	55,0	2,13	Rb^+	0	3,01 (*)
Palmitate de rubidium	61,1	2,38			
Palmitate de césium	52,6	2,80	Cs^+	0	3,02 (*)
		Autodiffusion Cs^+.			Autodiffusion Cs^+.
Stéarate de césium	50,0	4,20	Cs Cl	0	4,50

(*) Énergies d'activation de la conductivité équivalente limite des ions.

évité ceci en appliquant sur le gel une pression d'azote ou d'autre gaz inerte. La cellule est constituée par un tube de verre de 6 cm de long pour un diamètre intérieur de 2,3 mm, auquel sont collés, à chacune de ses extrémités, des embouts en laiton doré servant d'électrodes circulaires; la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un de ces embouts, tandis que l'autre comporte une fermeture étanche. A chaque température, nous avons augmenté la pression de manière à dissoudre entièrement les bulles dans le gel et jusqu'à ce que la valeur de la résistance ait cessé de diminuer. La cellule est plongée dans un bain d'huile thermostaté au 1/100 de degré centigrade. Nous avons mesuré les conductivités dans

des domaines de température qui correspondent à l'existence de la structure mésomorphe cylindrique. Dans la plupart des cas, nous sommes allés de 50 à 130°C; pour les systèmes laurate et myristate de potassium, nous avons pu commencer à 20°C.

Les énergies d'activation ont été calculées à partir de la droite d'Arrhénius. Nous avons utilisé directement les valeurs de la conductivité mesurée. Il eut fallu, en toute rigueur, effectuer ce calcul sur les valeurs de la conductivité réelle, mais le rapport entre les deux conductivités, que nous avons appelé par ailleurs facteur stérique, dépend des volumes relatifs de la partie aqueuse et de la partie paraffinique qui ne varient pas de plus de 1 % dans tout le domaine de température que nous avons étudié. Par conséquent, les énergies d'activation calculées à partir de la conductivité mesurée sont identiques et nos résultats sont significatifs.

Nous avons porté sur le tableau les valeurs que nous avons obtenues pour divers systèmes savon-eau en même temps que certaines valeurs correspondant à des solutions ordinaires d'électrolytes. Comme il a été prouvé, dans le cas des membranes ioniques aussi bien que dans celui des gels de savon, que l'autodiffusion des ions s'effectue par le même processus que la conductivité, nous avons ajouté l'énergie d'activation de l'autodiffusion de l'ion césium dans un système stéarate de césium-eau, résultat d'une étude antérieure (5).

Nous constatons que, pour la plupart des systèmes étudiés, les énergies sont du même ordre de grandeur que celles que l'on détermine pour les solutions ordinaires. Nous avons émis, dans le cas de ces systèmes, l'hypothèse d'un mécanisme de conductivité classique et ce résultat en donne une bonne confirmation.

Un seul parmi les mélanges étudiés correspond à une énergie supérieure, il s'agit du système stéarate de potassium-eau. La différence est suffisamment significative pour que l'on puisse l'attribuer à un mécanisme de transport différent. Nous avons montré que quand le nombre d'atomes de carbone des savons de potassium et de sodium dépasse 16, le mécanisme de surface commence à intervenir et l'on comprend ainsi que l'énergie d'activation soit plus élevée.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) J. François, *J. Phys.*, 30, 1969, p. C 4-84.
(2) J. François, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* (sous presse).
(3) D. Richman et H. C. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 237; G. E. Boyd et B. A. Soldano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6091.
(4) J. François, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 219, 1967, p. 144.
(5) J. François et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 517.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application d'une nouvelle équation des isothermes d'adsorption sur corps microporeux.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Ginoux** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

La sorption de C_2H_4, CO_2 et N_2 sur des zéolites synthétiques au-dessus et au-dessous de la température critique de ces gaz, est représentée de façon plus satisfaisante par une nouvelle équation récemment proposée par deux auteurs que par l'équation de Dubinin. Les valeurs des quantités adsorbées à saturation, obtenues par extrapolation de l'une ou l'autre formule, sont très proches.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré comment l'équation de Dubinin (2) relative aux corps microporeux peut être employée à des températures supérieures à la température critique T_c grâce à la méthode d'extrapolation de la pression de vapeur saturante de l'adsorbat due à W. K. Lewis (3). La concordance de cette équation avec nos expériences se limitait cependant au domaine des fortes quantités adsorbées (au mieux au-delà de 65 % de la saturation), fait généralement observé avec l'équation de Dubinin.

Récemment, Cohen (4) et puis indépendamment Kisarov (5) ont proposé une nouvelle équation semi-empirique de l'isotherme d'adsorption dans les corps microporeux, vérifiée tant sur des zéolites que sur des charbons actifs, dont le domaine de validité paraît nettement plus étendu. L'objet de la présente Note est de montrer que l'équation de Cohen s'applique à nos réseaux d'isothermes expérimentales dans un plus large domaine que l'équation de Dubinin.

Ces auteurs proposent de relier le volume W de la phase adsorbée sous la pression p et à la température T, au volume maximal W_0 offert à l'adsorption, et à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat p_S de la façon suivante :

$$(1) \qquad \theta = \frac{W}{W_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{A}\right)}, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = RT \operatorname{Log} \frac{p_S}{p},$$

où les grandeurs ε_M et A sont des constantes ne dépendant que du couple adsorbat-adsorbant, donc indépendantes de T. Cette formule peut encore se mettre sous la forme :

$$(2) \qquad \theta = \frac{Kp^n}{1 + Kp^n},$$

avec

$$n = \frac{RT}{A} \qquad \text{et} \qquad K = \exp\left(\frac{\varepsilon_M - RT \operatorname{Log} p_S}{A}\right),$$

équation connue depuis longtemps (6), et appliquée avec succès sur de faibles écarts de température, avec n constant [(7), (8)].

Suivant la méthode de W. K. Lewis, p_S a été extrapolé linéairement en coordonnées $\text{Log}\,p_S = f(T^{-1})$ au-delà de T_c et remplacé par sa fugacité dans les expressions précédentes.

D'autre part, l'hypothèse classique selon laquelle la masse volumique de la phase adsorbée ne dépend que de la température, et non de la quantité adsorbée q, permet d'écrire : $W/W_0 = q/q_m$, où q_m représente la valeur

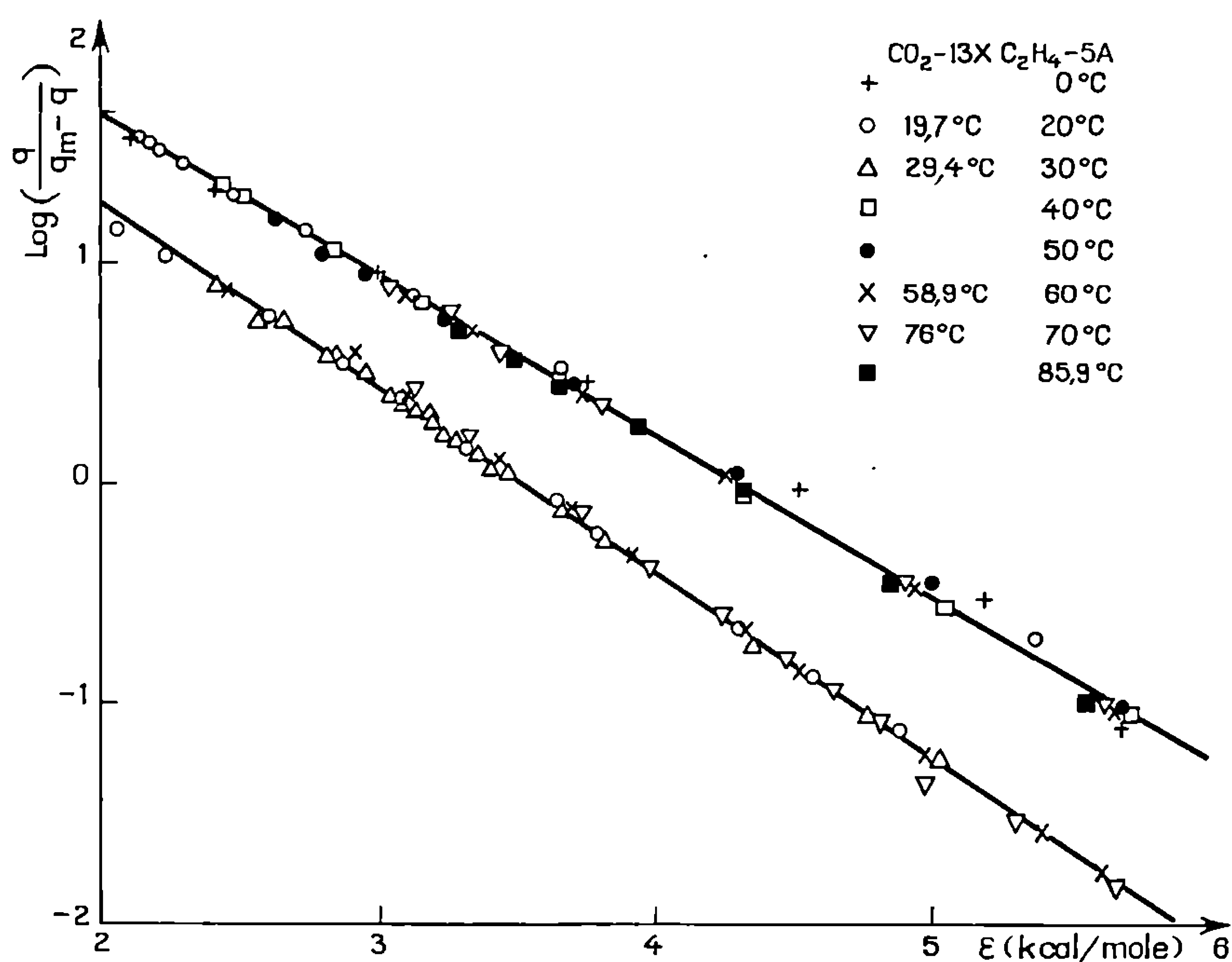


Fig. 1. — Vérification de l'équation (3) pour deux réseaux d'isothermes expérimentales.

limite de q atteinte pour $W = W_0$. On peut alors mettre l'équation (1) sous la forme pratique :

$$\text{(3)} \qquad \text{Log}\,\frac{q}{q_m - q} = \frac{\varepsilon_M - \varepsilon}{A}.$$

Si l'équation (1) s'applique, on doit trouver pour chaque isotherme d'adsorption une valeur de q_m telle que l'ensemble des points expérimentaux d'un réseau d'isothermes relatives à un couple adsorbat-adsorbant donné se placent sur une droite unique en coordonnées $\text{Log}[q/(q_m - q)] = f(\varepsilon)$ [d'après la relation (3)].

Par une méthode d'approximations successives et de moindres carrés, nous avons déterminé ces valeurs de q_m pour des réseaux d'isothermes d'adsorption d'éthylène sur les zéolites 4 A et 5 A granulés, de dioxyde de carbone sur le zéolite 13 X granulé, dans des domaines de températures réduites $T_R = T/T_c$ allant de 1,035 à 1,25, 0,965 à 1,27, 0,965 à 1,15

respectivement, et pour une isotherme d'azote sur 4 A à — 78°C ($T_R = 1{,}55$). La figure 1 montre que nos points expérimentaux s'alignent sensiblement sur une droite unique pour chaque couple adsorbat-adsorbant dans l'ensemble du domaine étudié, à l'exception de l'isotherme d'adsorption de C_2H_4 sur zéolite 4 A à 20°C, où une vitesse d'adsorption assez lente paraît avoir conduit à l'observation de pseudo-équilibres d'adsorption.

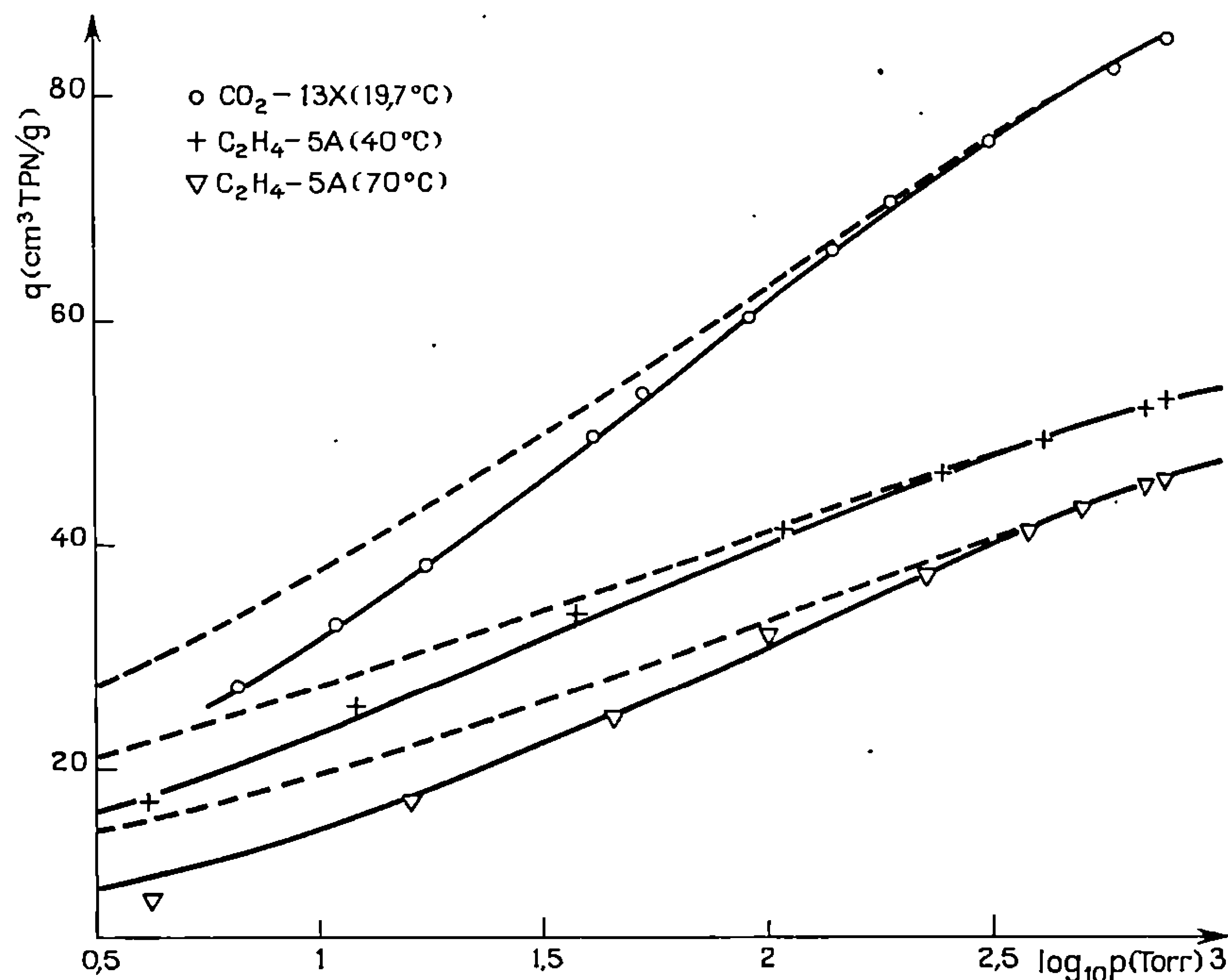


Fig. 2. — Confrontation entre les vapeurs expérimentales et les valeurs calculées par les équations de Cohen (traits pleins) ou de Dubinin (tirets) pour quelques isothermes.

La pente de cette droite nous permet de calculer n, qui est de l'ordre de grandeur de 0,5 à 0,6, 0,4 à 0,5, 0,95 à 1,15 et 0,95 respectivement pour les couples CO_2-13 X, C_2H_4-5 A, C_2H_4-4 A et N_2-4 A dans le domaine de températures étudiées. Or, la valeur $n = 1$ portée dans la relation (2) conduit à l'équation de Langmuir. En portant en coordonnées $p/q = f(p)$ les isothermes expérimentales d'adsorption d'azote et d'éthylène sur le zéolite 4 A, on obtient très sensiblement des droites prouvant la validité de l'équation de Langmuir et permettant de calculer une valeur de q_m très peu différente de celle que l'on trouvait précédemment. Par contre, les autres isothermes ne présentent pas du tout cette propriété. En conséquence, l'équation de Cohen apparaît comme une équation très générale, dont celle de Langmuir est un cas particulier, valable dans un certain domaine de température; elle présente l'avantage d'être compatible

avec la théorie de Polanyi ([9]) : la courbe $W = f(\varepsilon)$ est en effet invariante avec la température.

Sur le tableau qui rassemble les valeurs de q_m (exprimées en cm^3 TPN/g) déterminées par les équations de Dubinin ([1]), de Cohen et de Langmuir, on observe une décroissance nette et systématique de ces valeurs avec la température, les secondes étant généralement supérieures de quelques pour-cent aux premières.

Couple gaz-zéolite....	C_2H_4-5 A.							
Température (°C).....	0.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	85,9.
q_m (Dubinin)....	68,8	65,9	64,9	63,7	62,6	61,9	60,7	
q_m (Cohen)......	71,6	68,7	67,6	66,5	65,5	64,8	63,6	61,8

Couple gaz-zéolite....	C_2H_4-4 A.				N_2-4 A.	CO_2-13 X.			
Température (°C)....	20.	60.	70.	80.	— 78.	19,7.	29,4.	58,9.	76.
q_m (Dubinin)....	60,0	–	–	–	–	105,8	105,0	1–	–
q_m (Cohen)......	60,0	55,8	54,6	53,6	72,4	111,2	110,2	102,0	98,0
q_m (Langmuir)...	59,8	55,7	54,8	53,9	74,8	–	–	–	–

Si l'on considère la figure 2, il s'avère que nos isothermes d'adsorption, situées de part et d'autre de la température critique, sont représentées de façon beaucoup plus satisfaisante par l'équation de Cohen que par celle de Dubinin, toutes deux étant utilisées avec la méthode d'extrapolation de Lewis et l'hypothèse d'indépendance de la masse volumique de la phase adsorbée par rapport à la quantité adsorbée.

En conclusion, l'équation analytique de la courbe caractéristique de Polanyi proposée par Cohen fournit en général un meilleur accord avec l'expérience que l'expression gaussienne proposée par Dubinin, qui, jusqu'à maintenant, était pratiquement la seule employée dans le domaine des corps microporeux.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) J. L. Ginoux, L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1484.

([2]) M. M. Dubinin, E. D. Zaverina et L. V. Radushkevitch, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1947, p. 1351.

([3]) W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow et W. P. Cadogan, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1326.

([4]) G. Cohen, *Thèse*, Grenoble, 1967.

([5]) V. M. Kisarov, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1969, p. 1037; *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1969, p. 197.

([6]) J. H. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, Oxford University Press, 1953.

([7]) R. A. Koble et T. E. Corrigan, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 383.

([8]) W. L. S. Laukhuf et C. A. Plank, *J. Chem. Eng. Data*, 14, 1969, p. 48.

([9]) M. Polanyi, *Verh. Deut. Phys. Ges.*, 16, 1914, p. 1012.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
L.E.R.C.E.M.,
associé au C. N. R. S.,
39-41, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'hydrogène atomique piégé dans les zéolites* NH_4Y *et* HY *irradiées*. Note (*) de MM. **Antoine Abou-Kaïs, Jacques C. Védrine, Jean Massardier,** Mme **Gisèle Dalmai-Imelik** et M. **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'hydrogène atomique H^0 stabilisé dans des zéolites NH_4Y et HY irradiées à 77°K a été étudié par résonance paramagnétique électronique (RPE). La largeur des raies attribuables à H^0 et leur séparation hyperfine varient en fonction de la température de traitement préalable de l'échantillon. Trois séries de valeur dues à trois types de sites piégeants ont été observées. Une corrélation entre l'un de ces sites et ceux responsables de l'acidité de Brönsted a été établie.

L'action stabilisatrice de certains catalyseurs vis-à-vis de l'hydrogène atomique et des radicaux libres créés par irradiation a fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (4)]. Trois d'entre nous ont pu mettre ainsi en évidence l'existence d'hydrogène atomique piégé dans des silices-alumines irradiées à 77°K (4).

Nous avons poursuivi ces travaux sur des zéolites NH_4Y et HY, solides cristallisés et possédant une structure définie. Ces échantillons ont été préparés à partir d'une zéolite NaY commerciale, fournie par « Linde Union Carbide », échangée à 90 ou 70 % par les ions ammonium et calcinée sous vide à différentes températures.

Le spectre RPE obtenu à 77°K sur les solides ainsi traités puis irradiés, à la température de l'azote liquide, par les rayons γ, apparaît comme un doublet hyperfin encadrant un signal complexe appelé « signal central ». L'échange des atomes d'hydrogène du solide par le deutérium conduit, après irradiation, à un triplet de séparation hyperfine égale à 78 Gs, dû au deutérium atomique, ce qui montre que le doublet précédent est attribuable à l'hydrogène atomique H^0.

La largeur des raies du doublet et leur séparation hyperfine évoluent en fonction du traitement thermique préalable de l'échantillon et trois séries de valeurs caractéristiques ont été observées :

— pour les échantillons chauffés à des températures inférieures à 150°C : $2\,\Delta p = 3{,}15$ Gs, $A = 499{,}40 \pm 0{,}30$ Gs et $g = 2{,}00243 \pm 0{,}00005$;

— pour les solides traités entre 200 et 500°C : $2\,\Delta p = 1{,}25$ Gs, $A = 501{,}80 \pm 0{,}30$ Gs et $g = 2{,}00246 \pm 0{,}00005$;

— pour les zéolites chauffées au-dessus de 500°C : $2\,\Delta p = 0{,}85$ Gs, $2\,\Delta p$ est la largeur totale de la raie mesurée entre les extrémums du signal, A la constante de couplage hyperfin et g le facteur spectroscopique.

Une étude de forme de raie, analogue à celle effectuée sur silice-alumine (4) a montré que ces raies, bien que de largeurs différentes, sont toutes de forme essentiellement lorentzienne. Le signal obtenu pour des températures

de calcination comprises entre 150 et 200°C est la superposition d'une raie large (3,15 Gs) et d'une raie fine (1,25 Gs). En utilisant un klystron de fréquence 34 500 MHz, nous avons effectivement constaté que dans ce dernier cas l'asymétrie du signal n'est pas due à l'anisotropie du facteur spectroscopique *g*, mais à l'existence de deux sites piégeants distincts.

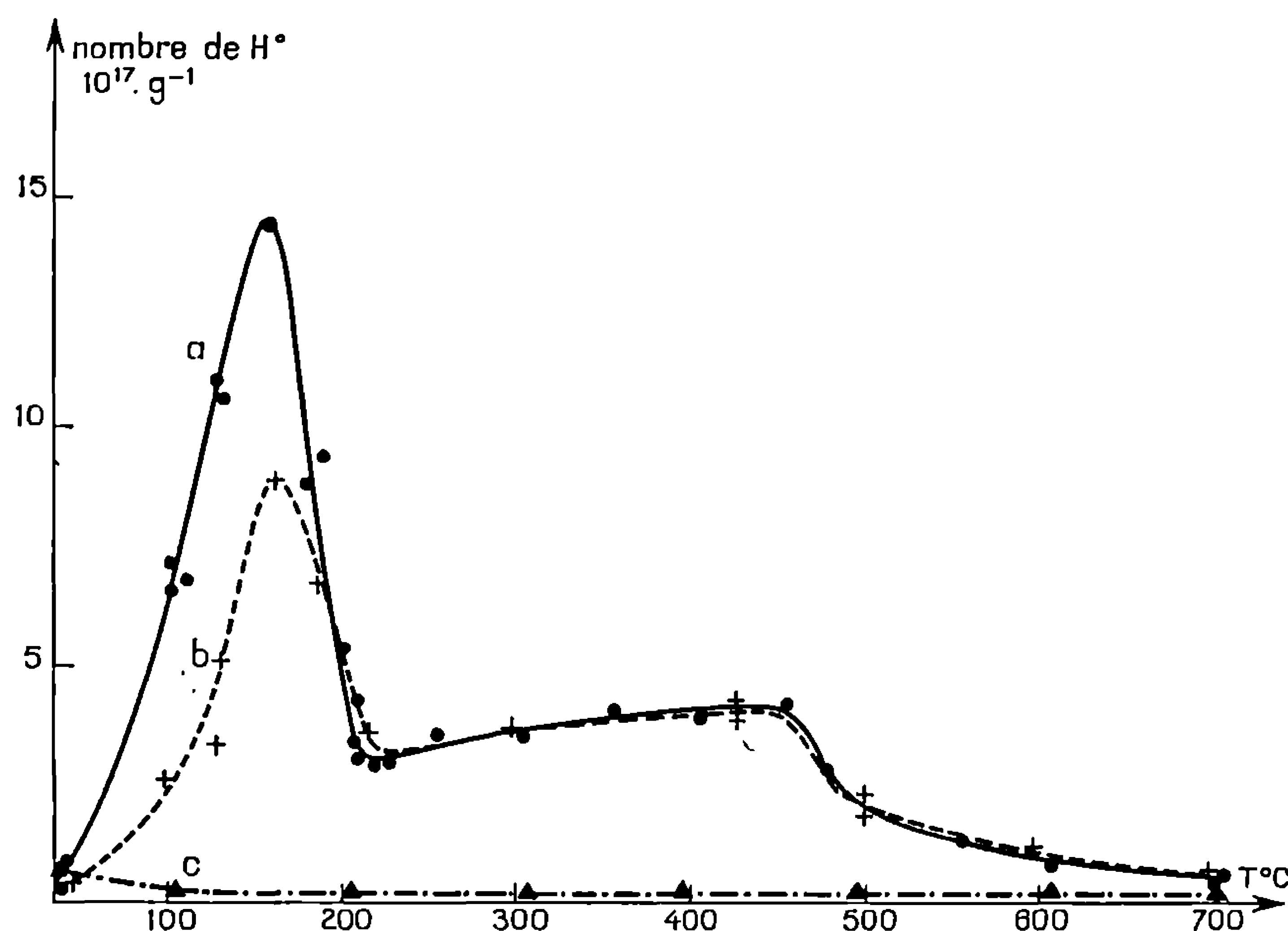
Nous observons que la source d'hydrogène atomique aussi bien que le nombre de sites piégeants limite le rendement en H^0. En effet, nous constatons que la quantité de H^0 n'est pas augmentée si l'irradiation a lieu en présence d'hydrogène, ce qui montre que le nombre de sites piégeants limite le rendement. De plus, si on irradie le solide en présence de CO, à la différence de ce qui est obtenu sur silice-alumine, nous n'observons pas le radical $HCO^{\cdot}$, dû à la réaction entre H^0, libéré et non piégé, et CO. Tout l'hydrogène atomique formé au cours de l'irradiation doit donc être piégé. Il existe un lien étroit entre source d'hydrogène atomique et sites piégeants, H^0 étant stabilisé près de la source qui lui a donné naissance. En augmentant la dose d'irradiation, le rendement de H^0 croît et atteint un palier pour une dose de 5,2 Mrad.

Lorsque l'on augmente la puissance microonde envoyée sur l'échantillon, nous observons le phénomène de saturation de type essentiellement homogène ainsi qu'une levée de saturation par introduction d'oxygène pour les raies de largeurs 3,15 et 1,25 Gs. Ce résultat montre que pour une zéolite chauffée à des températures préalables inférieures à 500°C, H^0 doit être piégé sur des sites facilement accessibles à O_2. Avec la raie de largeur 0,85 Gs, nous n'observons pas une levée de saturation, les sites piégeants correspondants devant alors être moins accessibles sur le solide chauffé au-dessus de 500°C.

De chaque côté des raies du doublet de H^0, on observe des raies satellites, comme pour les silices-alumines, lorsque la température du traitement thermique des zéolites est inférieure à 500°C. L'existence de ces raies satellites, dues au basculement du spin nucléaire de protons voisins accompagnant le basculement du spin électronique, prouve que H^0 est en interaction dipolaire avec d'autres protons.

La quantité de H^0 piégé dépend de la température de traitement préalable de l'échantillon. Nous observons sur la figure que la concentration de H^0 est maximale pour le solide chauffé à 150°C, sensiblement constante lorsque les températures de traitement restent comprises entre 200 et 450°C, puis diminue brutalement pour des échantillons traités à 450°C et plus. Lors de ce traitement thermique, l'eau physisorbée est éliminée à basse température. Le départ de NH_3 dû à la décomposition des ions NH_4^+ commence vers 150°C et se poursuit jusqu'à 200°C, alors que la déshydroxylation débute vers 450°C, comme nous l'avons vérifié par analyse, au spectrographe de masse, des produits libérés au cours de la calcination.

Le nombre de H^0 piégés et la nature des sites piégeants caractérisés par le signal de largeur 3,15 Gs sur le solide traité à des températures inférieures à 200°C semblent liés aux ions NH_4^+, en accord avec les expériences de réhydratation et de réammoniation, à 25°C, de solides préalablement chauffés à 400°C. En effet, sur le solide simplement réhydraté, donc ne contenant plus d'ions NH_4^+, le maximum à 150°C n'est plus observé alors qu'il apparaît sur le solide réammonié. De plus, seule la raie de



Variation de la quantité de H^0 piégé
en fonction de la température de traitement préalable.
(*a*) zéolite NH_4Y 90 %; (*b*) zéolite NH_4Y 70 %; (*c*) zéolite NaY.

largeur 1,25 Gs est enregistrée après réhydratation alors que celle de 3,15 Gs a pu être observée sur le solide réammonié. Également, le rendement en H^0 sur les échantillons traités vers 150°C est proportionnel au taux d'échange. L'augmentation de la concentration de H^0 piégé entre 25 et 150°C serait due à l'élimination de H_2O ou NH_3 physisorbés, ce qui rend les ions NH_4^+ accessibles.

Sur les solides chauffés à des températures supérieures à 200°C, le rendement en H^0 et les sites piégeants seraient liés à l'existence d'autres centres qui doivent être des groupes OH.

Les sites piégeants caractérisés par le signal de largeur 1,25 Gs sont en liaison avec les sites responsables de l'acidité de Brönsted de la zéolite HY. En effet, le nombre d'hydrogène atomique piégé caractérisé par cette raie et apparaissant sur le solide traité dès 150°C, augmente entre 150 et 200°C, reste constant entre 200 et 450°C, puis diminue. Cette

évolution est tout à fait identique à celle de l'acidité de Brönsted du solide créée au cours de la décomposition des ions NH_4^+ en NH_3 et H^+ [(5), (6)].

L'étude cinétique de la disparition de H^0 au cours du réchauffement des échantillons a montré que l'ordre global était égal à 2 et l'énergie d'activation de 1 à 2 kcal.mole^{-1}.

Ainsi, ce travail a permis de mettre en évidence l'influence des effets de matrice sur les spectres d'hydrogène atomique piégé. Ces effets peuvent modifier le spectre RPE en faisant varier, en particulier, les valeurs de la constante de couplage hyperfin A et celles du facteur spectroscopique g. De plus, les largeurs et les formes de raies peuvent être perturbées par la nature du site piégeant d'une manière complexe. Trois types de sites liés aux ions NH_4^+ et aux groupes OH ont été caractérisés. L'hydrogène atomique serait stabilisé sur ces sites par une liaison faible de l'ordre de 1 à 2 kcal.mole^{-1} et une corrélation entre un des sites piégeants et l'acidité de Brönsted du solide a pu être établie.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) V.B. Kazansky, G.B. Pariisky et A.V. Voevodsky, *Discuss. Faraday Soc.*, 31, 1961, p. 203.
(2) V.B. Kazansky, G.B. Pariisky et A.I. Burshtein, *Opt. i Spektr.*, 13, 1962, p. 83.
(3) P.H. Emmett, R. Livingston, H. Zeldes et R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 921.
(4) J.C. Vedrine, G. Dalmai et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1780.
(5) J.W. Ward, *J. of Catalysis*, 9, 1967, p. 225.
(6) J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner et W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2117.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Enthalpie de formation des mélanges fondus nitrate de potassium-nitrate de baryum à différentes températures.* Note (*) de Mme Marcelle Gaune-Escard et M. Yves Doucet, transmise par M. Pierre Rouard.

Des mesures directes de l'enthalpie de formation de mélanges fondus de nitrate de potassium et de nitrate de baryum ont été effectuées à 350, 450 et 500°C.

Les résultats obtenus permettent l'évaluation de l'enthalpie de mélange des deux sels à l'état liquide. La variation de cette enthalpie de mélange avec la température est mise en évidence, ainsi que la possibilité d'existence du composé $2KNO_3$-$Ba(NO_3)_2$.

Nous avons, à l'aide d'un microcalorimètre du type Calvet haute température, mesuré l'enthalpie de formation de mélanges de nitrate de potassium et de nitrate de baryum. La technique de mesure a été décrite dans une Note précédente (1).

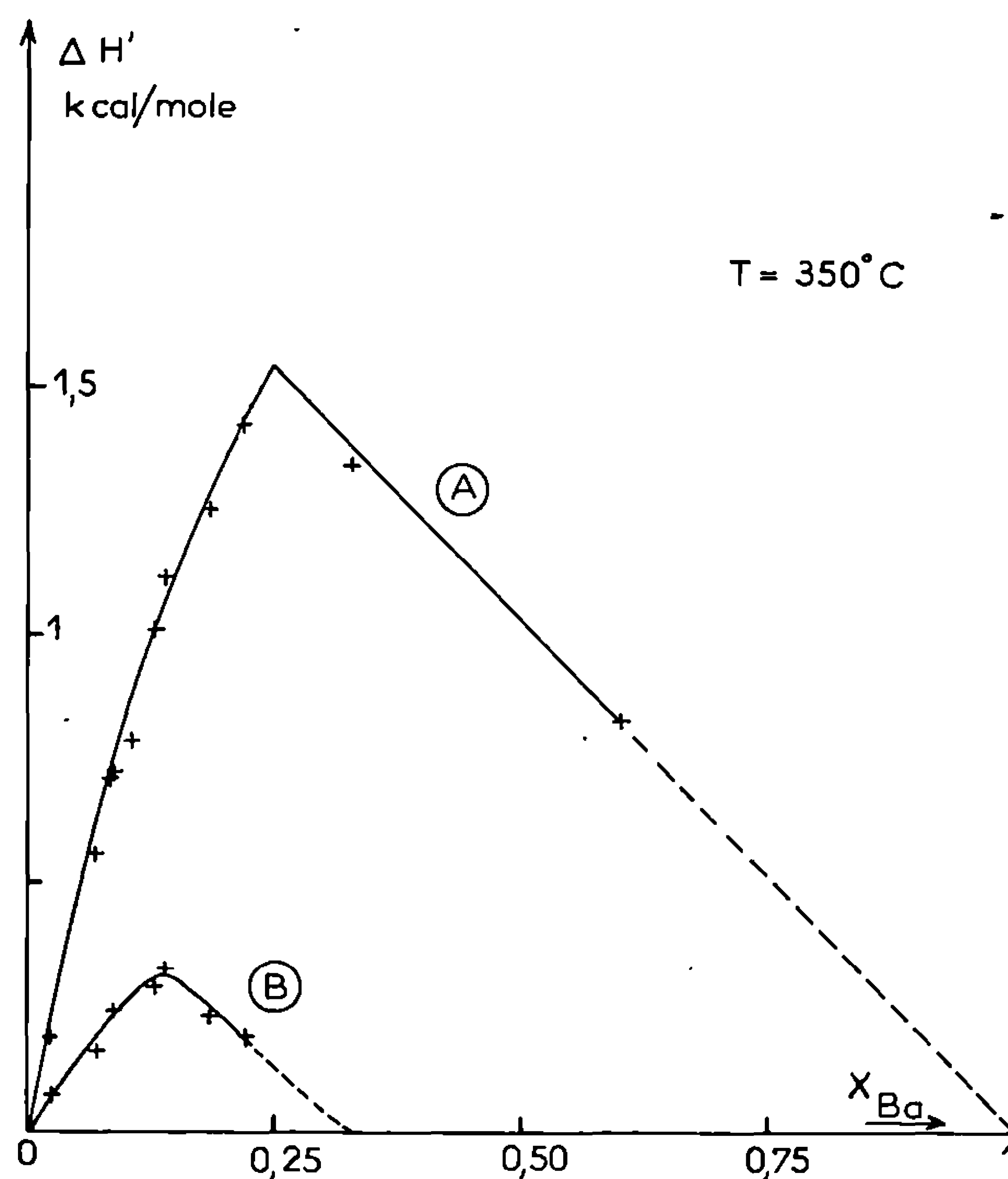


Fig. 1.

Les mesures ont été effectuées pour les températures 350, 450 et 500°C. A ces températures le nitrate de potassium est liquide et le nitrate de baryum solide. Le diagramme de phase du système (2) est du type simple à eutectique, sans solutions solides.

Les résultats obtenus pour chaque température correspondent donc, suivant la zone de concentration où l'on se trouve, soit à un mélange monophasé liquide, soit à un mélange diphasé liquide-solide.

L'intersection des deux portions de courbe correspondant à la limite de phase, permet pour chaque température un recoupement avec la valeur de la fraction molaire correspondant au liquidus.

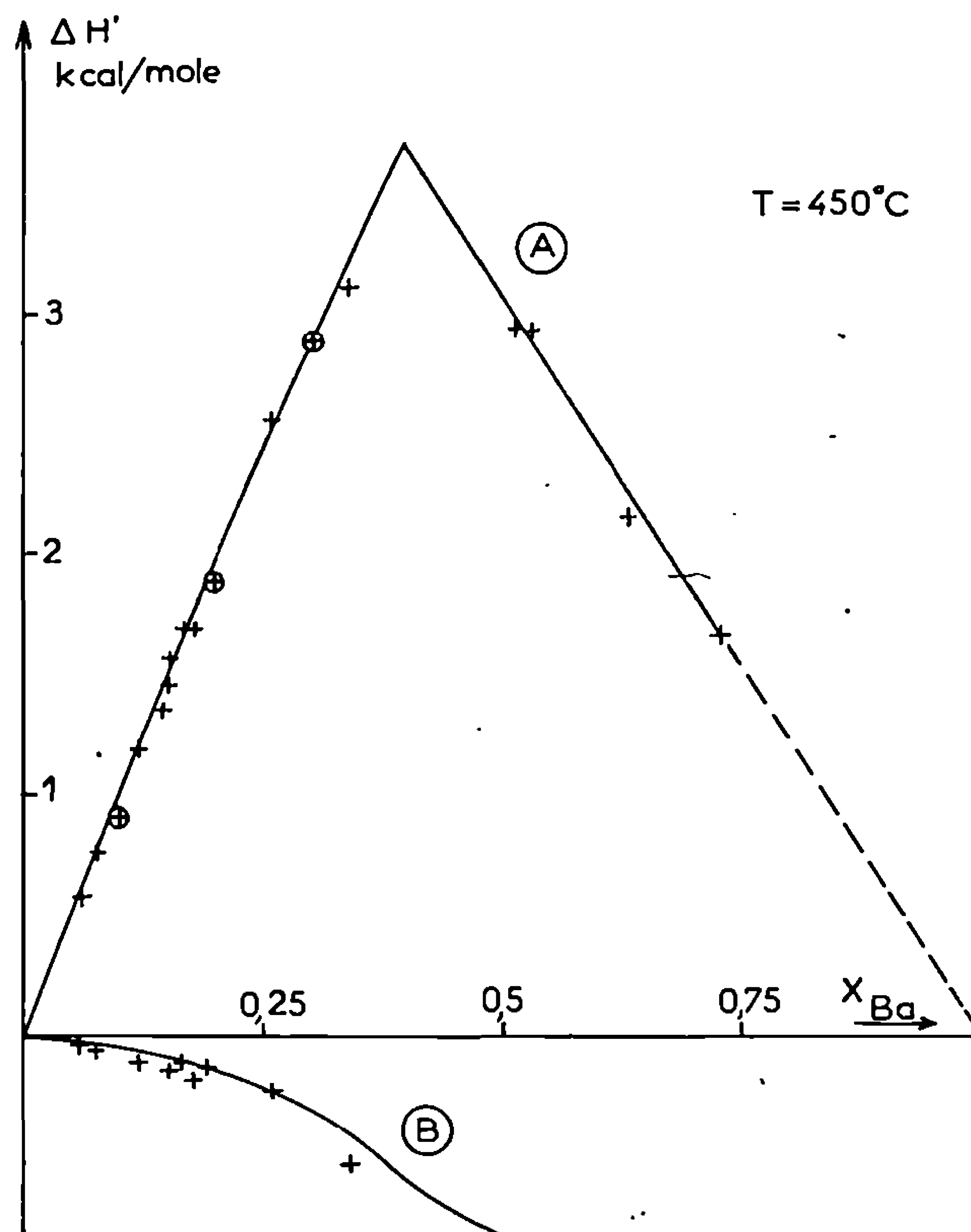
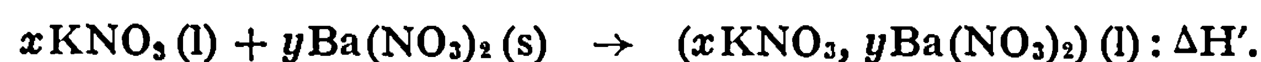


Fig. 2.

+ Nos résultats à 450°C.

⊕ D'après Kleppa à 450°C.

Lorsque, pour une température donnée, la fraction molaire en nitrate de baryum est inférieure à la valeur X^0_{Ba} correspondant au liquidus, les résultats obtenus correspondent à l'enthalpie de la réaction



$$x\mathrm{KNO_3\,(l)} + y\mathrm{Ba(NO_3)_2\,(s)} \rightarrow (x\mathrm{KNO_3},\, y\mathrm{Ba(NO_3)_2})\,\mathrm{(l)} : \Delta H'.$$

L'enthalpie de mélange liquide-liquide ΔH_M du nitrate de baryum sous-refroidi avec le nitrate de potassium peut être évaluée, à partir de $\Delta H'$ et de l'enthalpie de fusion ΔH_f du nitrate de baryum à la température considérée, par la relation

$$\Delta H_M = \Delta H' - X_{Ba}\,\Delta H_f,$$

où X_{Ba} est la fraction molaire en nitrate de baryum. Les enthalpies de fusion du nitrate de baryum pour les températures 350, 450 et 500°C ont été déterminées précédemment ([3]). Les valeurs trouvées sont respectivement 5, 6, 10,7 et 11,2 kcal/mole.

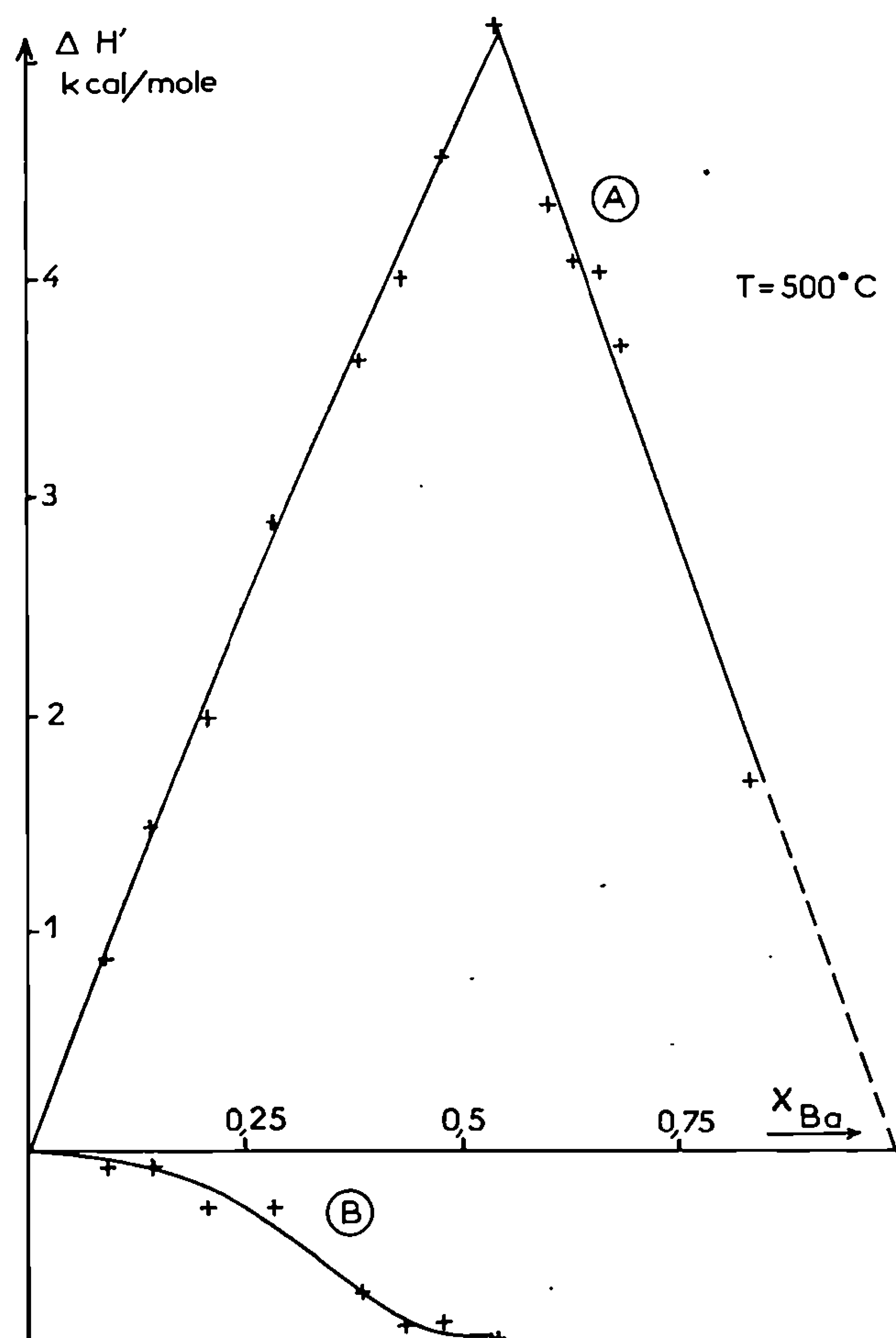


Fig. 3.

Résultats. — Tous les thermogrammes obtenus au cours de cette étude sont endothermiques.

Sur chacune des figures 1, 2 et 3, se rapportant respectivement aux températures 350, 450 et 500°C, la courbe A représente la variation de l'enthalpie de formation ΔH' en fonction de la fraction molaire en nitrate de baryum X_{Ba} ; la courbe B représente l'enthalpie de mélange ΔH_M des deux sels à l'état liquide.

Nos résultats à 450°C sont en bon accord avec ceux de Kleppa ([4]) qui a effectué des mesures d'enthalpie de formation de ces mélanges à cette seule température (*fig.* 2).

Sur les figures 1, 2 et 3 la portion située à droite du sommet de la courbe A est relative aux mélanges diphasés liquide-solide ; l'enthalpie de formation de ces mélanges est linéaire en fonction de la fraction molaire de nitrate de baryum (phase solide) ; le système nitrate de baryum-nitrate de potassium ne comporte donc pas de solutions solides.

Discussion. — L'enthalpie de mélange du système nitrate de potassium-nitrate de baryum est positive pour la température 350°C ; le mélange est endothermique et semble devenir athermique pour une fraction molaire en nitrate de baryum voisine de 0,33. Pour les températures 450 et 500°C, les enthalpies de mélange sont négatives, le mélange des deux sels liquides est exothermique. Cependant les courbes représentant la variation de l'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire en nitrate de baryum semblent présenter un point d'inflexion au voisinage de la fraction molaire en nitrate de baryum $X_{Ba} = 0{,}33$.

Ce comportement particulier au voisinage de $X_{Ba} = 0{,}33$ pourrait confirmer le diagramme de phase de Ricci ([5]) qui signale l'existence du composé métastable $Ba(NO_3)_2$-2 KNO_3 à fusion non congruente dont le point de fusion se situerait au voisinage de 375°C.

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) M. Gaune-Escard, J. P. Bros et Y. Doucet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 509.

([2]) C. Vallet, *Thèse de Doctorat*, Marseille, 1970.

([3]) M. Gaune-Escard et Y. Doucet, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 595.

([4]) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, U. S. A., 66, n° 9, 1962, p. 1668-1671.

([5]) J. Ricci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1762.

(*Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

POLAROGRAPHIE. — *Superposition des vagues de la décharge catalytique de l'hydrogène.* Note (*) de M. **Aurelian Călușaru**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La hauteur des vagues de la décharge catalytique de l'hydrogène en présence de cobalt et de catalyseur, découvertes par Brdička en 1933, ne varie pas lorsque la hauteur du réservoir de mercure est changée. Dans le cas du système cobalt-cyclosérine, étudié dans la présente Note, ce comportement n'est pas dû aux effets cinétiques, mais à un phénomène de superposition de deux vagues : une vague de diffusion et une vague de type « presodium wave ».

Afin d'établir le mécanisme d'un processus en Polarographie il est essentiel de connaître le caractère de la vague qui lui correspond. En ce qui concerne les courants catalytiques les systèmes les plus étudiés (cystéine, cystine, etc.) en présence de cobalt forment des vagues dont la hauteur reste inchangée lorsque la hauteur du réservoir de mercure est variée. Ce comportement, bien caractéristique des courants cinétiques, peut conduire à la conclusion que ce sont également les effets cinétiques qui limitent la valeur des courants catalytiques. Cependant le système cobalt-ion nitrohydroxylaminate forme une vague catalytique contrôlée par la diffusion ([1]). C'est un cas limite et cette circonstance favorable a permis une interprétation complète et certaine du processus de décharge catalytique de l'hydrogène ([1]) et l'élaboration des équations des vagues catalytiques correspondant à ce processus ([2]). Dans le cas des substances organiques à molécules complexes les vagues catalytiques ont un caractère complexe. Les données expérimentales ne fournissent pas habituellement les éléments pour formuler un mécanisme plus général, bien que le mécanisme correspondant à l'ion nitrohydroxylaminate explique une partie des processus qui dirigent les vagues en présence de molécules organiques.

Afin de pouvoir progresser dans la connaissance du mécanisme de la décharge catalytique de l'hydrogène dans sa totalité, il est nécessaire de trouver des systèmes adéquats (les plus simples), capables d'élucider chaque aspect de ce processus compliqué.

L'étude du système cobalt-cyclosérine ($C_3H_6O_2N_2$) a mis en évidence un effet inattendu, caractérisant les vagues de la décharge catalytique de l'hydrogène : la superposition d'une vague de type « presodium wave » sur la vague formée en présence d'ions de cobalt [les définitions et la bibliographie détaillée sur la catalyse en présence de cobalt sont données en ([3])]. Les vagues de la décharge catalytique de l'hydrogène à différentes concentrations en cobalt et à une concentration de la cyclosérine de 3.10^{-4} sont montrées sur la figure 1. En l'absence d'ions de cobalt (courbe 1) la cyclosérine forme une vague de décharge catalytique de l'hydrogène de type « presodium wave ». Si l'on ajoute de faibles traces de cobalt

(3.10^{-6} M, courbe 2) une vague catalytique de l'hydrogène se forme à des potentiels plus positifs que la « presodium wave ». Cette vague croît lorsque la concentration des ions de cobalt est augmentée jusqu'à 10^{-5} M (courbe 3). Au-dessus de cette valeur les deux vagues catalytiques se confondent dans une seule vague (courbe 4) qui ensuite croît lentement avec la concentration du cobalt (courbe 5).

La transition entre les courbes 3 et 4 (*fig.* 1) est montrée en détail (*fig.* 2). De cette figure il résulte que la vague de type « presodium wave » se déplace

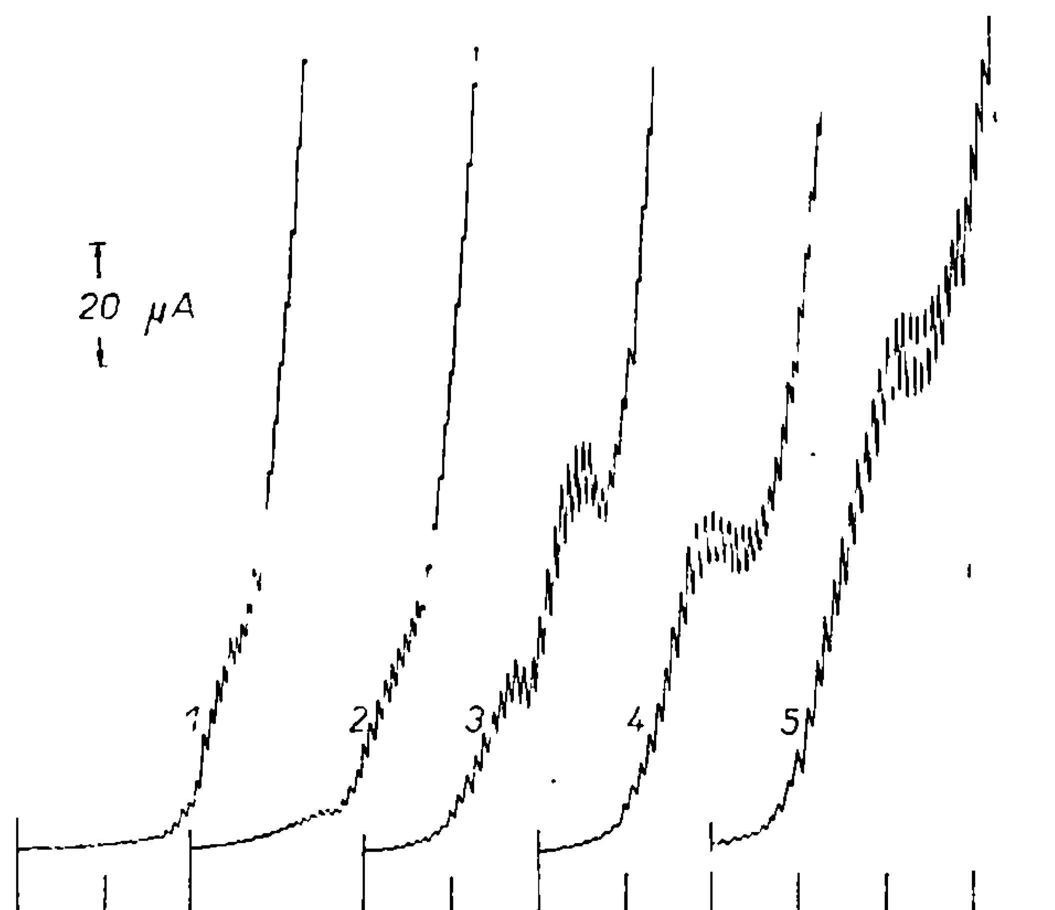


Fig. 1. — Vagues catalytiques de l'hydrogène à différentes concentrations en cobalt. NH_4Cl, 0,1 M; NH_4OH, 0,1 M; cyclosérine, 3.10^{-4} M; Co^{2+}, 10^5M : 1, 0; 2, 0,3; 3, 1; 4, 2; 5, 30. Potentiel de départ, — 1,4 V; la distance entre deux divisions sur l'axe des abscisses correspond à 200 mV; anode, E. C. S.; capillaire : $m = 2{,}18$ mg.s^{-1}, $t_1 = 3{,}74$ s.

progressivement à des potentiels plus positifs lorsque la concentration des ions de cobalt est augmentée, tandis que la position de la première vague reste inchangée. C'est un phénomène de superposition de deux vagues catalytiques. Pour l'explication de ce processus on peut considérer les deux états de la cyclosérine : (1) et (2) ligand. En état libre elle donne la vague de type « presodium wave ». En état de ligand la cyclosérine forme le complexe qui produit la décharge de l'hydrogène (première vague, *fig.* 1), mais ce même complexe peut former lui-même une vague « presodium » dans la même région.

La question qui se pose est de savoir quelle est l'importance de cet effet pour la décharge catalytique de l'hydrogène.

Les concentrations très faibles en cobalt ne sont pas en général utilisées dans les études concernant la décharge catalytique de l'hydrogène. La concentration couramment utilisée est d'environ 10^{-3} M Co^{2+} ou Ni^{2+}. A cette concentration la cyclosérine, ainsi que beaucoup d'autres substances

organiques, forment une vague catalytique dont la hauteur ne dépend pas de la hauteur du réservoir de mercure. Ce comportement, caractéristique pour les courants cinétiques, n'a pas reçu jusqu'à présent une explication pour les courants catalytiques. Dans le cas de la cyclosérine pour une concentration du cobalt de 10^{-5} M l'influence de la variation de la hauteur du réservoir de mercure sur la hauteur de deux vagues

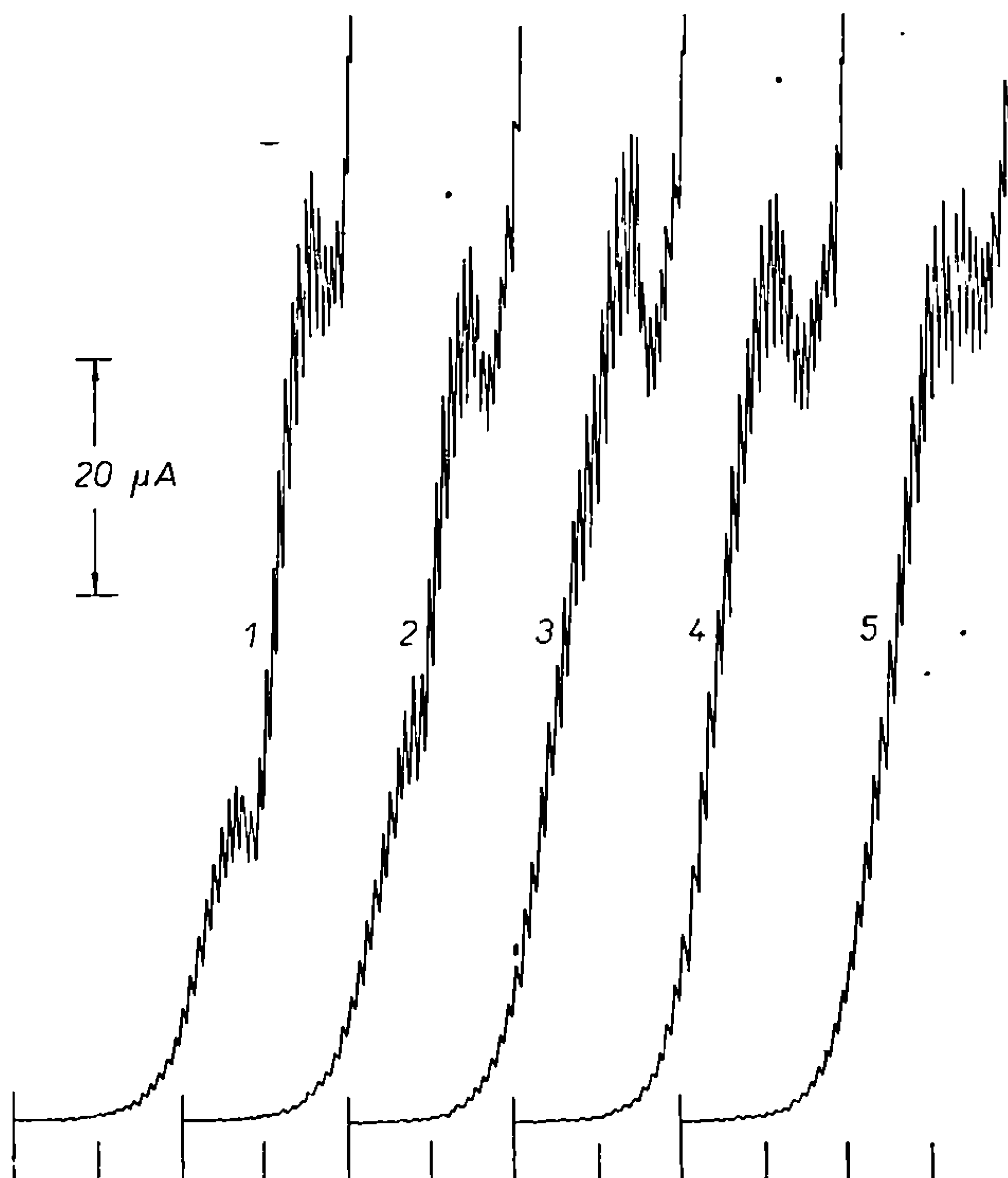


Fig. 2. — Superposition des vagues catalytiques. NH_4Cl, 0,1 M; NH_4OH, 0,1 M; cyclosérine, 3.10^{-4} M; Co^{2+}, 10^{5} M : 1, 1; 2, 1,25; 3, 1,5; 4, 2; 5, 2,5 M. Potentiel de départ, — 1,2 V; la distance entre deux divisions sur l'axe des abscisses correspond à 200 mV; anode, E. C. S.; même capillaire, *fig.* 1.

catalytiques est montrée sur la figure 3. La première vague catalytique engendrée par la présence d'ions de cobalt est une vague contrôlée par la diffusion sans autre composante, comme dans le cas de l'ion nitrohydroxylaminate. En effet, l'extrapolation de la droite 1 (*fig.* 4) passe par l'origine des axes des coordonnées. La seconde vague catalytique se comporte comme une vague de type « presodium wave » : la hauteur de la vague diminue lorsque la hauteur du réservoir augmente (courbe 2, *fig.* 4). La somme des hauteurs des deux vagues (courbe 3, *fig.* 4) tend vers une droite parallèle à l'axe des abscisses, comme c'est le cas des courbes formées à 10^{-3} M Co^{2+} (droite 4, *fig.* 4).

La conclusion de ces résultats est donc que l'indépendance de la vague catalytique de l'hydrogène, en présence de cyclosérine, lors de la varia-

tion de la hauteur du réservoir de mercure n'est pas la conséquence d'un effet cinétique, mais de la superposition des vagues catalytiques. La composante de diffusion compense la composante de la vague de type « presodium

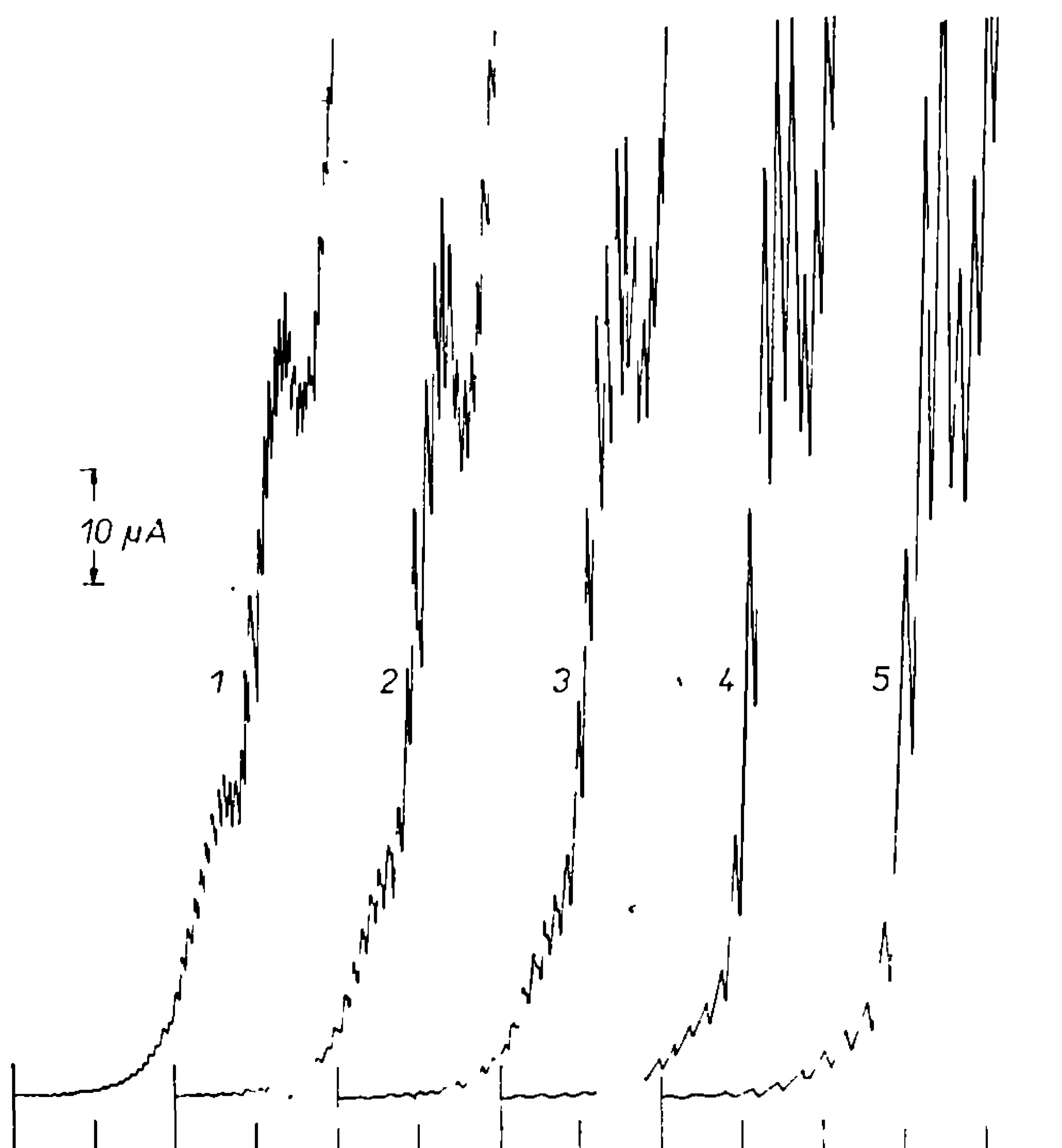


Fig. 3.

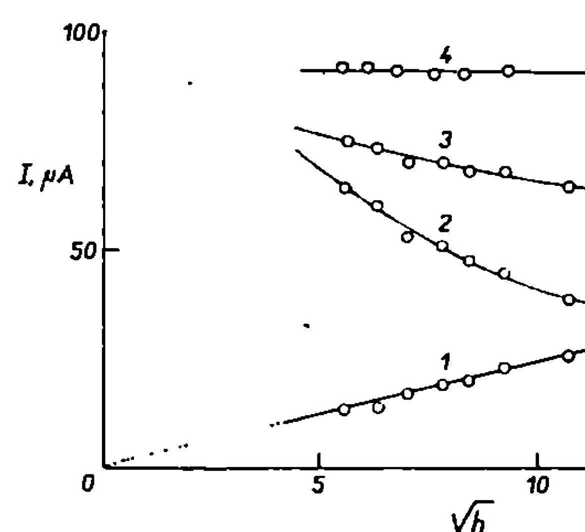


Fig. 4.

Fig. 3. — Influence de la hauteur du réservoir de mercure (h) sur les deux vagues catalytiques de l'hydrogène. NH_4Cl, 0,1 M; NH_4OH, 0,1 M; Co^{2+}, 10^{-5}M; cyclosérine, 3.10^{-4}M. h, cm : 1, 106,5; 2, 71; 3, 59; 4, 40; 5, 31 cm. Potentiel de départ, — 1,2 V; la distance entre deux divisions sur l'axe des abscisses correspond à 200 mV; anode, E. C. S.; même capillaire, *fig.* 1.

Fig. 4. — Variation de la hauteur des vagues en fonction de la racine carrée de la hauteur du réservoir de mercure. 1, première vague; 2, seconde vague (« presodium wave »); 3, somme des vagues (1) + (2); 4, vagues en présence de 10^{-3}M Co^{2+}.

wave », ce qui conduit finalement à une indépendance apparente sur la hauteur de réservoir.

(*) Séance du 11 janvier 1971.

(1) A. Călușaru et J. Kůta, *Nature*, 207, 1965, p. 750; *Collection Czechoslov. Chem. Communications*, 31, 1966, p. 814.
(2) A. Călușaru, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 4.
(3) A. Călușaru, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 1967, p. 269.

(*Institut de Physique atomique*,
B. P. n° 35, *Bucarest*,
République Socialiste de Roumanie.)

CHIMIE DES SOLIDES. — *Application du modèle de Borghese au calcul de la répartition des ions dans les hexaferrites substituées.* Note (*) de M. **Jacques P. Suchet** [1], présentée par M. Georges Champetier.

L'application du modèle de Borghese (*J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 2225) à la substitution d'aluminium au fer dans l'hexaferrite $BaFe_{12}O_{19}$ indique au début une forte préférence pour les sites $4f_{IV}$ et $2a$ et donne à mi-substitution 3,2 Al en $12k$, 1,8 en $4f_{IV}$ et 1 en $2a$.

Borghese [2] a récemment proposé un modèle rendant compte de l'équilibre des transferts de cations dans les oxydes à sous-réseaux multiples et l'a appliqué avec succès aux solutions solides de grenats et de ferrites. Un tel modèle présente l'avantage de permettre, à un stade intermédiaire d'une étude, une prévision des sites occupés au fur et à mesure de la substitution. Cela peut suffire à orienter les derniers stades de l'étude et son interprétation.

Les hexaferrites cristallisent dans des structures complexes où certains sites présentent pourtant une grande analogie avec ceux des grenats et des ferrites [3]. La structure M, qui est la plus simple, comporte cinq sous-réseaux décrits par le tableau I (spins supposés colinéaires [4]). La réaction à l'état solide du carbonate de baryum sur l'hématite, avec formation intermédiaire du ferrite $BaFe_2O_4$, conduit à son principal représentant, de forme globale $BaFe_{12}O_{19}$ [5].

Tableau I.

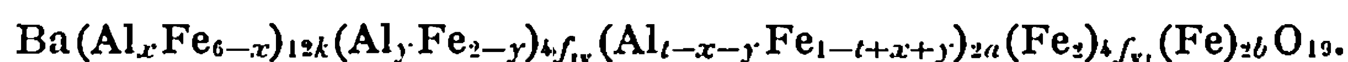
Site.	Coordination.	Nombre d'atomes Fe par formule.	Direction des moments Fe.
$12k$	Octaédrique	6	Haut
$4f_{IV}$	Tétraédrique	2	Bas
$4f_{VI}$	Octaédrique	2	»
$2a$	»	1	Haut
$2b$	Pentacoordonné	1	»

Albanese et coll. [6] avaient utilisé la résonance Mössbauer pour étudier la substitution d'aluminium jusqu'à 6 atomes par formule, soit la moitié des atomes de fer. Bien que la préférence de site ait alors été déterminée sans ambiguïté, aucune conclusion quantitative n'avait pu être tirée. C'est la raison pour laquelle nous avons fait appel au modèle de Borghese qui, en introduisant dans le problème des relations d'ordre thermodynamique et des analogies avec des ferrites substituées, permet sa solution approchée. Appelons, comme dans le travail [2], x et y les nombres d'atomes Al par formule substitués respectivement dans les sites $12k$ et $4f_{IV}$, et t le nombre total d'atomes Al substitués par formule [7]. Les auteurs [6] avaient montré

TABLEAU II.

Substitution par formule (atomes Al)				Rapports d'intensité	
totale	$12\,k$	$4\,f_{IV}$	$2\,a$		
(t).	(x).	(y).	($t-x-y$).	calculé.	expérimental.
0	0	0	0	1,20	1,45
1	0,14	0,36	0,50	–	–
2	0,43	0,82	0,75	–	–
2,5	0,64	1,03	0,83	1,70	1,62
3	0,90	1,22	0,88	–	–
4	1,59	1,52	0,935	1,70	1,80
5	2,34	1,70	0,963	–	–
6	3,20	1,82	0,98	1,27	1,50

que les sites 2 b étaient exclus de la substitution et avaient en outre expliqué pourquoi les sites $4\,f_{VI}$ ne pouvaient pas intervenir. Le problème est donc restreint aux sites de trois sous-réseaux seulement :



$$Ba(Al_x Fe_{6-x})_{12k}(Al_y Fe_{2-y})_{4f_{IV}}(Al_{t-x-y} Fe_{1-t+x+y})_{2a}(Fe_2)_{4f_{VI}}(Fe)_{2b}O_{19}.$$

Les relations de Borghese s'écrivent ici :

$$(1) \qquad \frac{6-x}{Ax} = \frac{1-t+x+y}{t-x-y},$$

$$(2) \qquad \frac{2-y}{By} = \frac{1-t+x+y}{t-x-y}$$

avec $A = \alpha_{13}\alpha_{21}/\alpha_{23}\alpha_{11}$ et $B = \alpha_{13}\alpha_{22}/\alpha_{23}\alpha_{12}$. B a même signification que le terme de même symbole utilisé dans le travail [2] pour le ferrite $NiAl_tFe_{2-t}O_4$. Il correspond en effet aux sites tétraédriques $4\,f_{IV}$ et octaédriques $2\,a$, contenus tous deux dans les blocs S de la structure M, et ayant donc même environnement local que dans le ferrite mixte. La même valeur numérique 4,5 peut être adoptée dans les deux cas en raison de l'analogie des paramètres cristallins : $a = 8{,}34$ Å dans le ferrite mixte et $a\sqrt{2} = 8{,}21$ Å dans les blocs S de l'hexaferrite. Par ailleurs, les rapports ρ d'intensité de deux pics Mössbauer avaient été évalués dans le travail [6] pour différentes valeurs de t. R désignait le rapport du nombre d'atomes de fer du sous-réseau substitué à celui du cristal non substitué par formule $Ba\,Fe_{12}O_{19}$:

$$(3) \qquad \rho = \frac{6\,R_{12k}}{R_{2a}+R_{4f_{IV}}+2} = \frac{6-x}{5-t+x}.$$

Nous avons utilisé successivement les relations (3) pour calculer des valeurs approchées de x, (2) pour celles de y et (1) pour celle de A. Nous avons ensuite fait varier systématiquement A autour de cette valeur approchée pour obtenir le meilleur accord avec les valeurs expérimentales de ρ. Celles-ci étaient peu précises pour $t = 0$ (recouvrement de deux pics) et

$t = 6$ (bruit de fond élevé). En outre, le modèle ne nous a pas permis de trouver des valeurs distinctes de ρ pour $t = 2,5$ et $t = 4$, de sorte que nous avons adopté la valeur moyenne 0,70. Ce manque de précision est toutefois de peu d'importance car la valeur élevée $d\rho/dA = 0,8$ permet d'être certain que $30 < A < 50$. Le tableau II donne les taux de remplissage des différents sites pour $A = 40$ et $B = 4,5$.

Il nous a été impossible de rendre compte de la courbe d'aimantation à saturation en tenant compte de l'affaiblissement des interactions ferrimagnétiques à l'aide des coefficients proposés par Borghese. Ainsi qu'il a déjà été mentionné, la valeur anormalement basse de l'aimantation suggère, soit des moments non colinéaires, soit une modification fondamentale des couplages entre les différents blocs de la structure M.

Le tableau II indique une forte préférence de l'aluminium pour les sites $4 f_{IV}$ et $2 a$. L'hypothèse faite par Bertaut et coll. [8] pour la demi-substitution (4,5 Al en $12 k$, 0,5 en $4 f_{IV}$ et 1 en $2 a$) n'est pas confirmée.

Ce travail a bénéficié des conseils du Docteur G. Asti.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) Adresse actuelle : Institut für anorganische Chemie, Universität Stuttgart, R. F. A.

(2) C. Borghese, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 2225.

(3) J. Smit et H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips Tech. Library, Eindhoven, Pays-Bas, 1959.

(4) P. B. Braun, *Philips Res. Rep.*, 12, 1957, p. 491.

(5) J. P. Suchet, *Bull. Soc. franç. Céram.* (Paris), 33, 1957, p. 33.

(6) G. Albanese, G. Asti et P. Batti, *Nuovo Cimento*, 58 B, 1968, p. 480.

(7) Appelé x dans l'article (6).

(8) E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet et S. Pickart, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 404.

(Laboratorio MASPEC del C. N. R.,
85, *via Massimo D'Azeglio,*
43100 *Parma,*
Italie.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le carbure mixte de fer et d'aluminium formé dans des alliages de type* Fe_3Al *contenant jusqu'à* 6,43 % *de carbone*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Kuchly** et **Lucien Rimlinger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un carbure double de fer et d'aluminium de type pérovskite se forme au cours de la solidification des alliages $(Fe_3Al)_{1-x}C_x$. C'est un composé non stœchiométrique dont la composition limite réelle est $Fe_3AlC_{0,6}$ au lieu de Fe_3AlC pour une pérovskite idéale. Il a une dureté élevée et une grande stabilité thermique.

L'élaboration d'alliages de fer et d'aluminium de composition voisine de Fe_3Al s'est longtemps heurtée à des difficultés par suite de la formation d'un composé étranger au diagramme d'équilibre binaire ([1]). C'est ainsi que de nombreux auteurs ont signalé une « phase supplémentaire cubique à faces centrées » qu'ils ont supposé être le carbure double Fe_3AlC. Ils donnent pour le paramètre cristallin de cette phase des valeurs comprises entre 3,72 et 3,78 Å. Nous avons montré ([2]) qu'il pourrait s'agir aussi bien du carbure double de groupe spatial P m 3 m que du nitrure Fe_4N de groupe spatial $P\bar{4}3m$ ([3]). Les valeurs des paramètres cristallins de ces deux composés sont en effet très voisines.

Dans la présente Note, nous étudions la formation du carbure obtenu par fusion au four à arc, sous une pression d'argon de 500 Torr, de mélanges de Fe_3Al et de graphite. Les analyses chimiques sont faites après homogénéisation des lingots : les teneurs en carbone sont données à $\pm$ 0,01 % près pour les alliages titrant moins de 1 % C et à $\pm$ 0,02 % près pour les alliages plus riches. Les dosages d'aluminium indiquent un écart à la stœchiométrie Fe_3Al inférieur à 0,2 at. Al %.

La limite de solubilité du carbone dans Fe_3Al est très faible : Gengnagel ([4]) la donne inférieure à 0,007 % à la température ambiante et Molotilov ([5]) à 0,02 % à 590°C. Dans la matrice ordonnée Fe_3Al de nos alliages, nous mettons en évidence une deuxième phase qui s'identifie au carbure mixte de fer et d'aluminium, isomorphe de Mn_3AlC et référencié $E2_1$ dans le Strükturbericht. Ce carbure paraît correspondre à la phase K du diagramme de transformation Fe-Al-C de Lohberg et Schmidt ([6]). Aux faibles teneurs en carbone, il se présente préférentiellement sous la forme de longues aiguilles intergranulaires (*fig.* 1 *a*). Pour les teneurs comprises entre 1 et 2,5 % C, il donne, avec la matrice, une texture de type eutectique (*fig.* 1 *b*). Au voisinage de la teneur de 4 % C, l'alliage est constitué uniquement par le carbure et dès que l'on dépasse cette valeur, du graphite très déchiqueté apparaît (*fig.* 1 *c*).

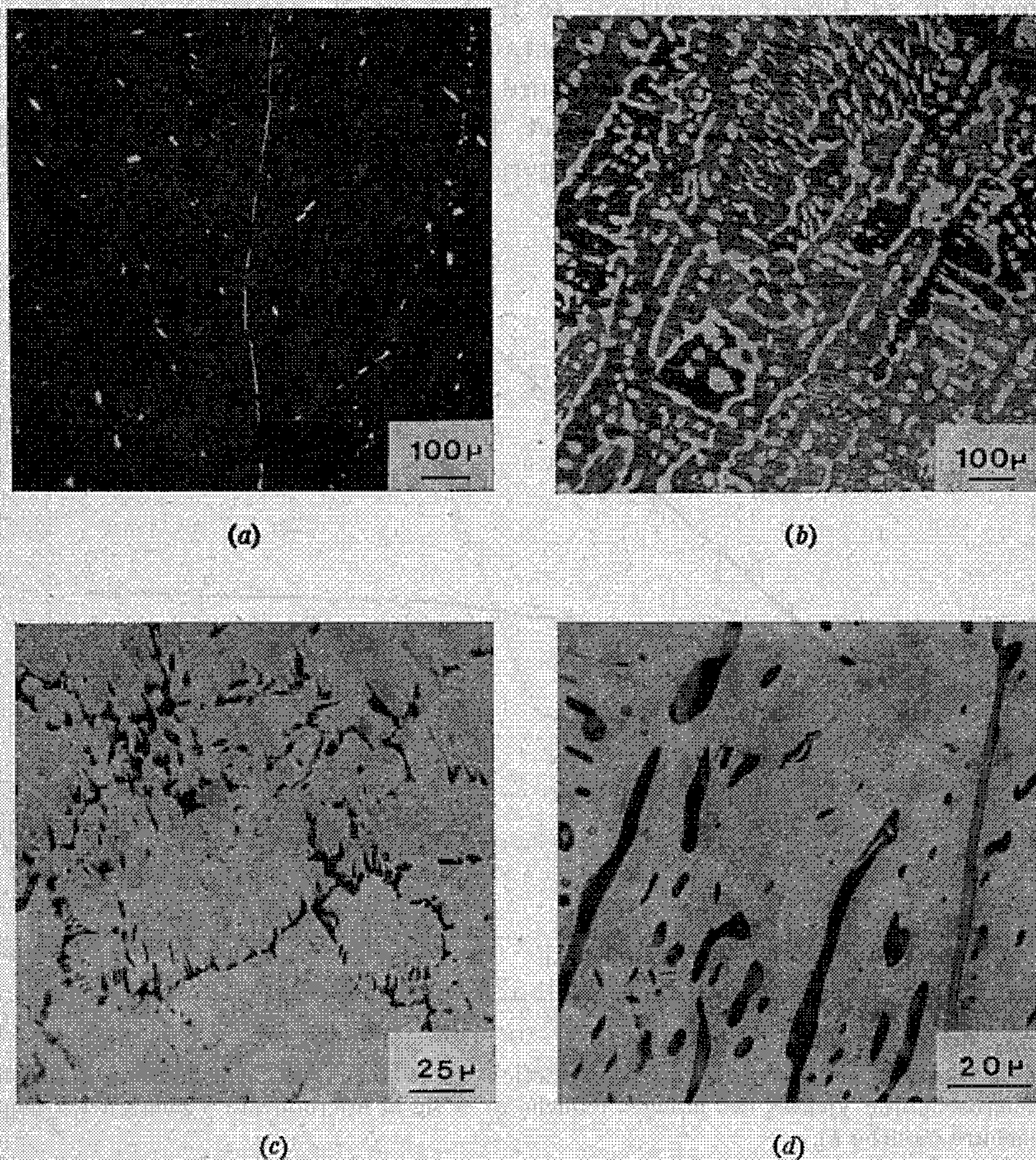


Fig. 1. — Micrographies optiques (attaque au réactif de Rosenhain).

(a) Alliage à 0,17 % C. La phase carbure apparaît en clair. Dans un alliage à 0,04 % C, le carbure se localise seulement aux joints de grains de la matrice.

(b) Alliage à 1,27 % C. Phase carbure en clair.

(c) Alliage à 4,49 % C. Sans attaque. Amas de graphite en noir.

(d) Alliage à 2,67 % C, trempé depuis 1000°C. Phase carbure en clair.

Les spectres de diffraction X confirment cette évolution micrographique des alliages (²).

On retrouve ces faits en interprétant la courbe de variations de la dureté macroscopique avec la teneur en carbone (*fig.* 2 *a*). L'accroissement rapide de la dureté s'explique par l'augmentation de la proportion de carbure dans l'alliage. Dès que tout l'alliage est formé de carbure et que l'accrois-

sement de sa teneur en carbone se traduit par l'apparition de graphite, la dureté reste pratiquement constante. La contribution de l'accroissement de la dureté propre au carbure aux variations de la dureté globale de l'alliage est négligeable. En effet, la courbe *b* de la figure 2 montre que la dureté du carbure croît légèrement jusqu'à une teneur approxi-

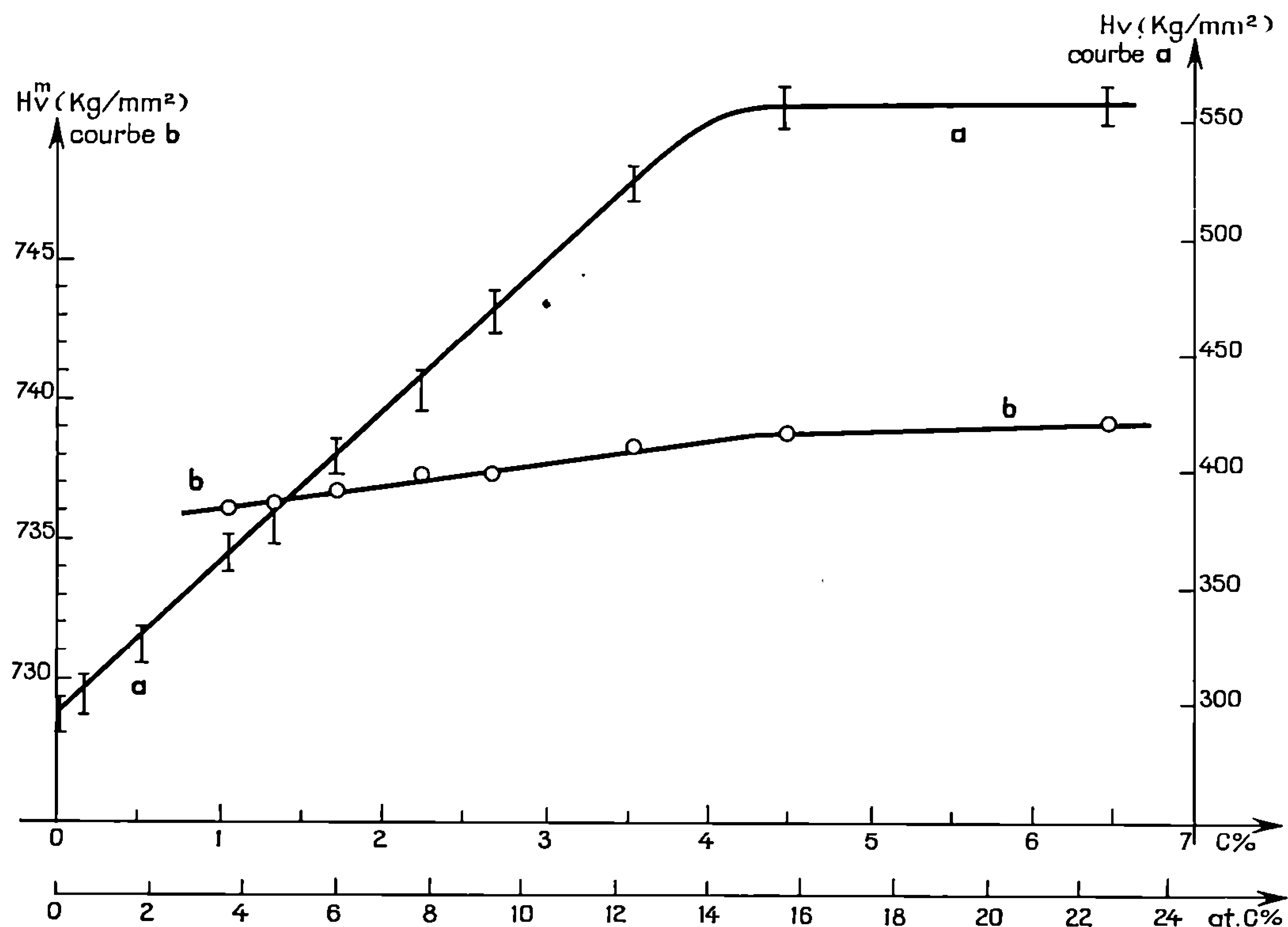


Fig. 2. — Courbes de variations, en fonction de la teneur en carbone, de la dureté macroscopique Vickers des alliages (courbe *a*) et de la microdureté Vickers de la phase carbure (courbe *b*).

mative de 4 % C. Le maximum de microdureté correspond alors à 739 kg/mm²; elle est le double de celle de la matrice ordonnée Fe_3Al.

Les variations du paramètre cristallin du carbure en fonction de la teneur en carbone montrent que la valeur limite de 3,731 Å est atteinte pour une teneur voisine de 4 % C (*fig.* 3), ce qui signifie que la composition limite de la phase carbure est $(Fe_3Al)\,C_{0,6}$. Cette valeur est en accord avec celle qu'Herzog et coll. [7] avaient donnée et que Maslenkov et Molotilov [8] avaient vérifiée. Elle confirme d'ailleurs la première description de Morral [9] et infirme celle de Lange et coll. [10] qui suggéraient la formule $(Fe_3Al)\,C$. Il faut noter que le point de la figure 3 correspondant à une teneur globale de 6,43 % de carbone n'est pas très significatif car, après élaboration des alliages aussi riches, on observe de nombreuses ségrégations de carbone.

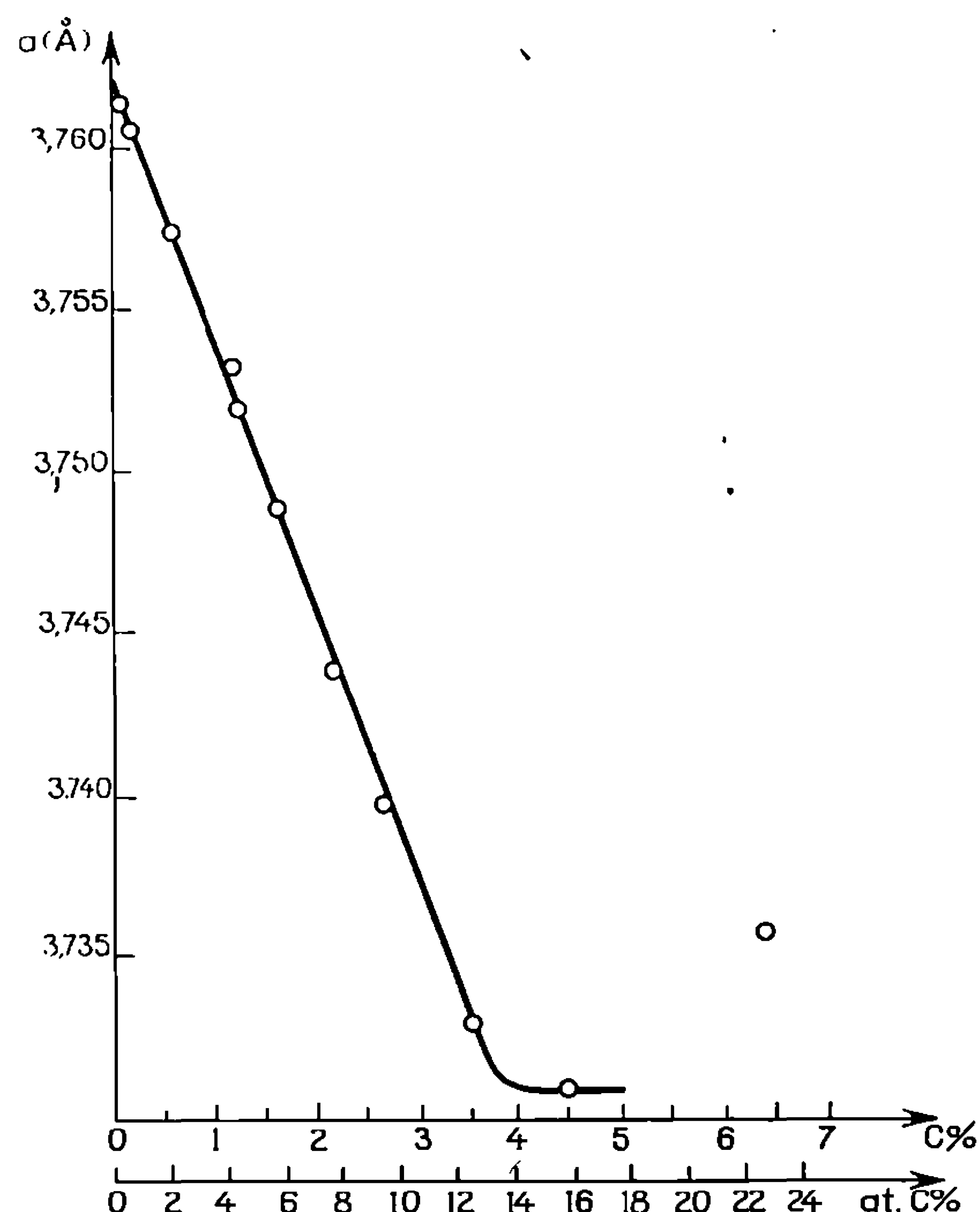


Fig. 3. — Courbe de variations, en fonction de la teneur en carbone, du paramètre cristallin de la phase carbure. Entre 4 et 4,5 % C, le paramètre reste pratiquement constant.

Nous n'avons pu déceler aucun indice de décomposition thermique du carbure double de fer et d'aluminium aussi bien par microscopie optique (*fig.* 1 *d*) que par diffraction des rayons X au cours d'essais allant jusqu'à 1000°C.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) L. Rimlinger, *Thèse*, Nancy, 1965.
(2) J. P. Kuchly, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1968.
(3) H. Gengnagel, *Ber. Arbeit. Ferro. Riederer*, Verlag, 1959.
(4) H. Gengnagel, *Z. angew. Phys.*, 13, n° 3, 1961, p. 569.
(5) B. V. Molotilov, *Fiz. metal. metallov.*, 13, n° 3, 1962, p. 132.
(6) K. Lohberg et W. Schmidt, *Arch. Eisenhüt.*, 12, 1938, p. 607.
(7) J. M. Henry, L. Backer, J. Bellôt, R. Bigot et E. Herzog, *Revue de Métallurgie*, 1961, p. 117.
(8) S. B. Maslenkov et B. V. Molotilov, *Phys. Metals. Met.*, 14, 1962, p. 141.
(9) F. R. Morral, *J. Iron Steel Inst.*, 130, 1934, p. 419.
(10) H. Lange, H. Haetz et H. Moller, *F. I. A. T. Rev. Germ. Sci.*, 1948; *Inorg. Chem.*, 46, 1939, p. 40.

(*Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. n° 159, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structures de solidification orientée de l'eutectique* Ti-Ti_5Si_3. Note (*) de MM. **Marc Prud'homme**, **Bernard Pieraggi** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La croissance unidirectionnelle de l'eutectique Ti-Ti_5Si_3 est fortement liée aux facteurs cristallographiques. Les fibres de siliciure, à facettes, se développent dans la solution solide de titane. Leur axe [0001] est parallèle à la direction de solidification. Par microscopie et diffraction électroniques par transmission, on met en évidence le dédoublement de certaines fibres dont on détermine la désorientation par mesure du déplacement des lignes de Kikuchi.

Dans le cadre de l'étude d'alliages légers utilisables comme matériaux de structure sous forme de composites fibreux, nous avons identifié les structures de cristallisation obtenues par solidification unidirectionnelle de l'eutectique formé entre la solution solide de silicium dans le titane β et le composé Ti_5Si_3 [1]. Cet eutectique, dont le point de fusion est égal à 1330°C a une composition pondérale de 8,5 % de silicium, ce qui correspond à une fraction en volume de siliciure voisine de 24 % à cette température.

Méthodes expérimentales. — Des barreaux d'alliage de composition eutectique, élaborés à partir de titane et de silicium de pureté commerciale, ont été placés dans des creusets tubulaires en carbone vitreux (diamètre : 9 mm; longueur : 150 mm); ces derniers reposent verticalement sur une sole refroidie par circulation d'un liquide réfrigérant maintenu à température constante (20 ± 0,5°C). La solidification unidirectionnelle est réalisée sous un vide de $1{,}5.10^{-6}$ Torr par le passage d'une zone fondue à partir d'une position située à 3 cm de l'extrémité inférieure du barreau. Cette zone fondue, de longueur 1 cm, est obtenue par la translation à vitesse constante d'un système inducteur-concentrateur de champ. Le montage utilisé sera décrit, de façon plus détaillée, ultérieurement.

La présente Note décrit quelques aspects des structures obtenues pour des vitesses de solidification égales à 2,53 et 5,27 cm/h.

Les observations en microscopie électronique par transmission ont été réalisées sur des lames minces préparées selon une méthode dérivée de celle proposée par Blackburn et Williams [2].

Observations en microscopie optique. — L'eutectique se solidifie sous forme de fibres de Ti_5Si_3, alignées suivant la direction de solidification dans la matrice constituée par la solution solide de titane (*fig.* 1 et 2).

La section normale des fibres, hexagonale, est limitée par des facettes inégalement développées, faisant entre elles des angles de 120°. Les facettes homologues sont toutes parallèles entre elles (*fig.* 1). La répartition et la taille des fibres ne sont pas toujours régulières.

On note la présence de quelques cristaux primaires de siliciure (*fig.* 3). Leur section transverse souvent imparfaite est cependant limitée par des facettes qui demeurent parallèles à celles des fibres voisines. Un halo, formé par la zone appauvrie en silicium entoure ces cristaux primaires. Des mesures de micro dureté, avec un pénétrateur Vickers sous une charge de 50 g, conduisent à une valeur voisine de 1000 kg/mm² pour le siliciure. La présence de fissures au voisinage des empreintes de microdureté traduit la fragilité de cette phase.

Observations en microscopie électronique. — Les mesures effectuées sur des micrographies électroniques permettent de vérifier la constance

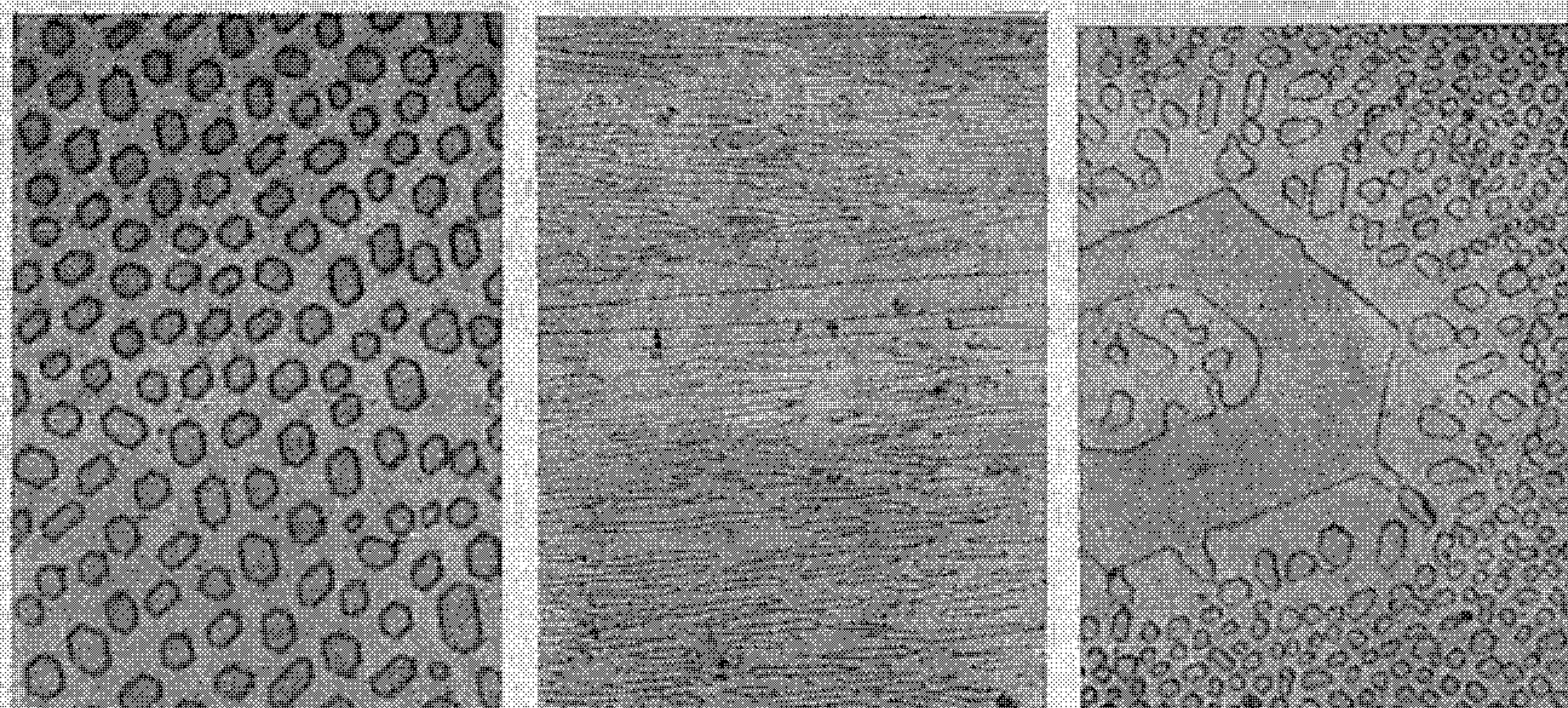




Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Coupe transversale. V = 2,53 cm/h (G × 1875).

Fig. 2. — Coupe longitudinale. V = 2,53 cm/h (G × 475). Solidification de droite à gauche.

Fig. 3. — Coupe transversale. V = 5,27 cm/h (G × 945).

de l'angle de 120° entre facettes et le parallélisme rigoureux des facettes homologues. Le diamètre moyen des fibres est de 1,3 μm et la distance moyenne les séparant demeure voisine de 2,4 μm. Ces valeurs correspondent à une fraction en volume de siliciure de 24,5 %. Par diffraction électronique, nous avons vérifié que la structure des fibres était hexagonale. L'axe [0001] est parallèle à la direction de solidification et les facettes latérales correspondent aux plans de type $\{10\bar{1}0\}$ (*fig.* 4 et 5). La figure 5 suggère, en outre, l'existence de facettes peu développées du type $\{11\bar{2}0\}$.

D'autre part, on observe parfois un phénomène de dédoublement des fibres (*fig.* 6), dont on peut apprécier l'évolution sur les trois micrographies correspondantes. Ce processus se manifeste lorsque deux facettes d'une fibre se développent de façon exagérée. Des marches se forment (*fig.* 6 *a*);


Fig. 4.


Fig. 5.

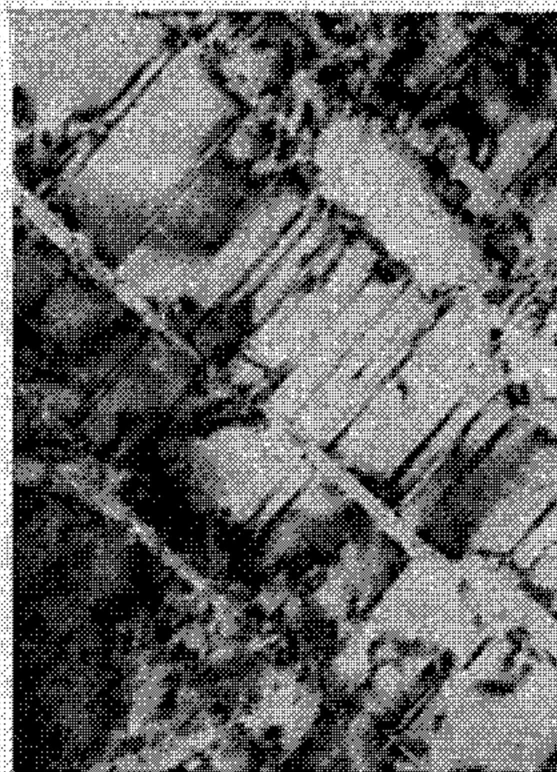

Fig. 7.

Fig. 4. — Coupe transversale. V = 2,53 cm/h (G × 9 000).

Fig. 5. — Coupe transversale. V = 2,53 cm/h (G × 25 000).

Fig. 7. — Coupe transversale. V = 2,53 cm/h (G × 70 000).


(*a*)


(*b*)


(*c*)

Fig. 6.

V = 2,53 cm/h; (*a*) : G × 15 000; (*b*) et (*c*) : G × 30 000.

leur croissance conduit à la constitution de nouvelles facettes suivant les plans $\{10\bar{1}0\}$ (*fig.* 6 *b*). Finalement, les deux fibres se séparent (*fig.* 6 *c*) et peuvent, à leur tour, se dédoubler ultérieurement. Ce processus est différent d'un phénomène de coalescence des fibres qui pourrait éventuellement se produire par diffusion à l'état solide, au cours du refroidissement suivant la solidification (*fig.* 2).

Les excroissances qui se forment sur les faces latérales des cristaux primaires de siliciure peuvent être interprétées selon un mécanisme analogue (*fig.* 3).

Les diagrammes de diffraction électronique sur les fibres font apparaître un grand nombre de lignes de Kikuchi, preuve de leur perfection cristalline. Le déplacement des lignes de Kikuchi observé pour des fibres dédoublées traduit une désorientation relative de ces dernières, de l'ordre de 20′ d'angle.

En ce qui concerne la matrice de titane, la présence de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ vers 860°C (1) rend délicate l'étude directe des relations d'orientation initiales entre les constituants de l'eutectique. On observe une structure aciculaire caractéristique, selon toute vraisemblance, d'une transformation par cisaillement (*fig.* 4, 5 et 6), comme le suggère en outre la figure 7 relative à la solution solide où de nombreuses macles sont visibles. Nous n'avons décelé aucune précipitation de Ti_5Si_3 dont le diagramme d'équilibre permet cependant d'envisager le rejet de la solution β, entre 1330 et 860°C.

Conclusions. — Les observations précédentes permettent de constater le nombre limité de relations d'orientation entre les constituants de l'eutectique Ti-Ti_5Si_3 (3). Le rôle des facteurs cristallographiques apparaît également dans le phénomène de dédoublement des fibres, une très faible désorientation semblant suffisante pour en assurer la manifestation. La présence d'un halo de solutions solide de Si dans le titane, autour des cristaux primaires à facettes est en contradiction avec la théorie de Sundquist, Bruscato et Mondolfo (4), récemment controversée par Gigliotti, Colligan et Powell (5).

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1958, p. 1197.

(2) M. J. Blackburn et J. C. Williams, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 287.

(3) A. S. Yue et F. W. Crossman, *Met. Trans. A. I. M. E.*, 1, 1970, p. 322.

(4) B. E. Sundquist, R. Bruscato et L. F. Mondolfo, *J. Inst. Metals*, 91, 1962-1963, p. 204.

(5) M. Gigliotti Jr, G. Colligan et G. Powell, *Met. Trans. A. I. M. E.*, 1, 1970, p. 891.

(Laboratoire de Métallurgie physique de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Comportement à la recristallisation après écrouissage par compression d'un agrégat polycristallin de fer électrolytique dont la taille des grains est sensiblement uniforme. Influence du diamètre des grains.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Hilger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le processus de recristallisation par migration des joints disparaît lorsque le diamètre moyen des grains $\overline{D}_0$ dépasse 300 μ. Au-dessous de cette valeur de $\overline{D}_0$ il intervient dans un domaine de taux de compression d'autant plus large que $\overline{D}_0$ est plus faible. Pour $\overline{D}_0$ inférieur à 50 μ les deux taux de compression critique sont de 8 et 80 %; alors la recristallisation secondaire accélérée remplace la polygonisation.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré sur des échantillons polycristallins de fer de pureté électrolytique dont le diamètre moyen des grains $\overline{D}_0$ était rendu sensiblement uniforme à la valeur de 110 μ grâce à des cycles de laminage suivi de recuit [2], que la recristallisation par maintien de 30 mn à 700°C après écrouissage par compression procède par migration des joints pour des taux de déformation compris entre 10 et 50 % et par germination pour des taux supérieurs à 55 %.

Ces deux écrouissages critiques déjà mentionnés par G. Chaudron en conclusion du 7e Colloque de Métallurgie de Saclay [3] dépendent essentiellement, comme le montrent les figures 1 et 2, du diamètre moyen initial $\overline{D}_0$ des grains constituant l'agrégat.

On voit que, pour une taille initiale du grain $\overline{D}_0$ comprise entre 110 et 240 μ (*fig.* 1), le premier écrouissage critique qui sépare le domaine de polygonisation du domaine de migration des joints est relativement net et passe de 12 à 15 %. La recristallisation par migration des joints entraîne effectivement un grossissement du grain qui est très important immédiatement au-delà de l'écrouissage critique et s'amenuise au fur et à mesure qu'on s'en écarte.

Le second écrouissage critique qui sépare le domaine de migration des joints du domaine de germination situé vers 50 % pour la taille initiale de 110 μ s'abaisse jusqu'à 18 % pour $\overline{D}_0 = 240$ μ.

Lorsque la taille initiale du grain dépasse 300 μ (*fig.* 2) on n'observe plus qu'un seul écrouissage critique qui fait passer de la polygonisation, au cours de laquelle la taille du grain ne varie pas, à un processus que l'examen micrographique prouve être un processus de germination. Finalement, la recristallisation se traduit par un affinement du grain.

L'extrême sensibilité des variations de $\overline{D}$ aux variations du taux de compression pourrait faire penser que la transition de la polygonisation à la recristallisation par germination est brutale (*fig.* 1). Il n'en est rien comme le montre l'examen micrographique qui révèle au contraire un passage continu.

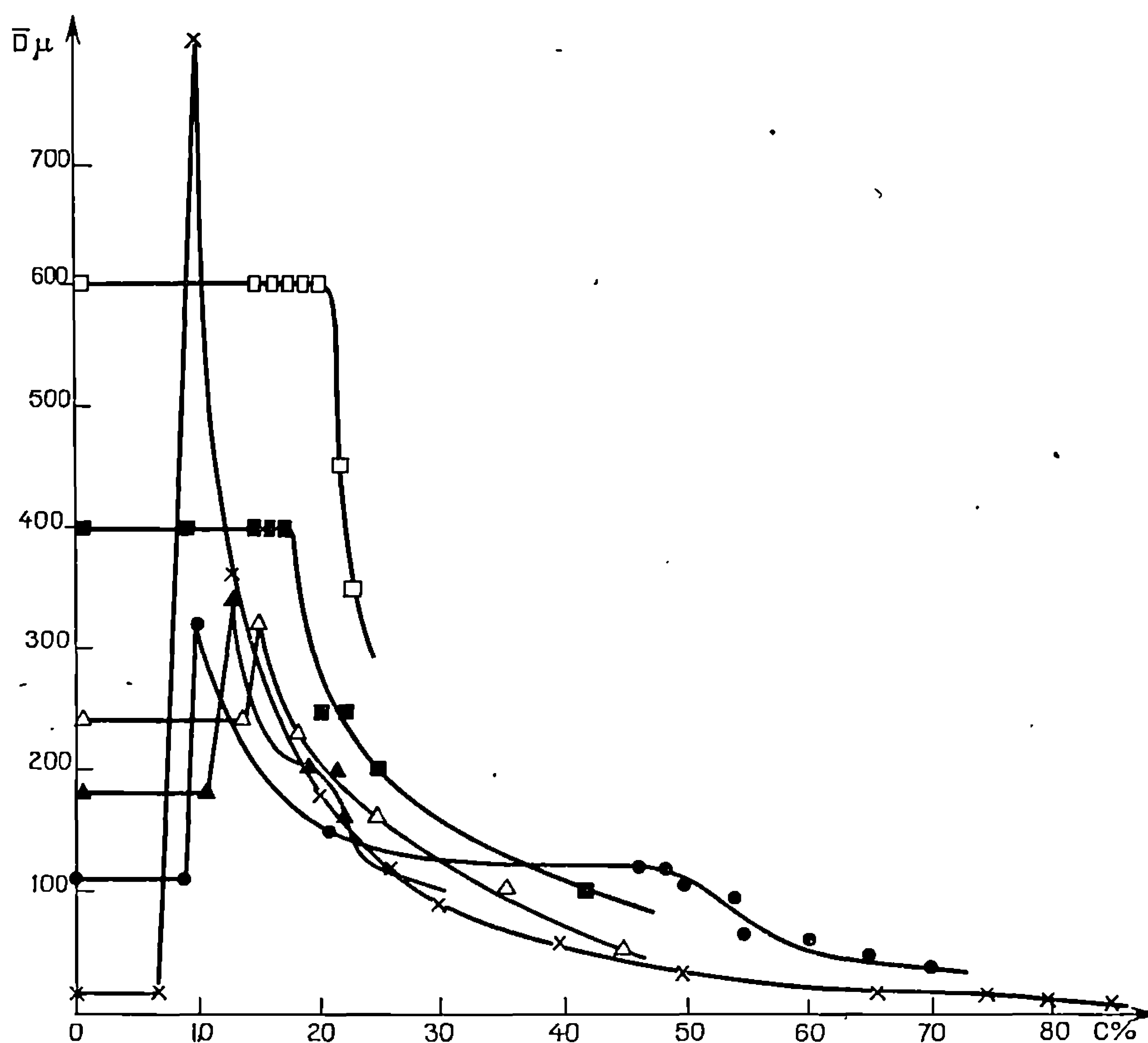


Fig. 1.

Variations, en fonction du taux de compression préalable *c*, du diamètre $\overline{D}$ des grains au cours d'un recuit de 5 mn à 850°C pour des agrégats polycristallins de tailles de grains sensiblement uniformes ayant les valeurs suivantes : $\overline{D}_0 = 15$, 110, 180, 240, 400 et 600 μ.

$\theta = 850°C$; $t = 5$ mn.

× $\overline{D}_0 = 15\,\mu$; ● $\overline{D}_0 = 110\,\mu$; ▲ $\overline{D}_0 = 180\,\mu$; △ $\overline{D}_0 = 240\,\mu$; ■ $\overline{D}_0 = 400\,\mu$; □ $\overline{D}_0 = 600\,\mu$.

L'ensemble des résultats relatifs aux agrégats dont la taille des grains est supérieure à 100 μ est condensé sur la figure 2. On voit que le phénomène de recristallisation par migration des joints disparaît dès que la taille initiale des grains est supérieure à 300 μ.

La courbe 2 est en parfait accord avec l'observation de J. Talbot selon laquelle le fer de zone fondue à grains de l'ordre de 1 mm² ne subit aucun

phénomène de recristallisation par recuit après écrouissage par traction jusqu'à la rupture qui se produit pour un allongement de 25 % environ (4).

Les agrégats polycristallins constitués de grains de taille inférieure à 50 μ se comportent de façon très particulière dans le domaine des faibles taux d'écrouissage. Ils subissent le phénomène de recristallisation secondaire

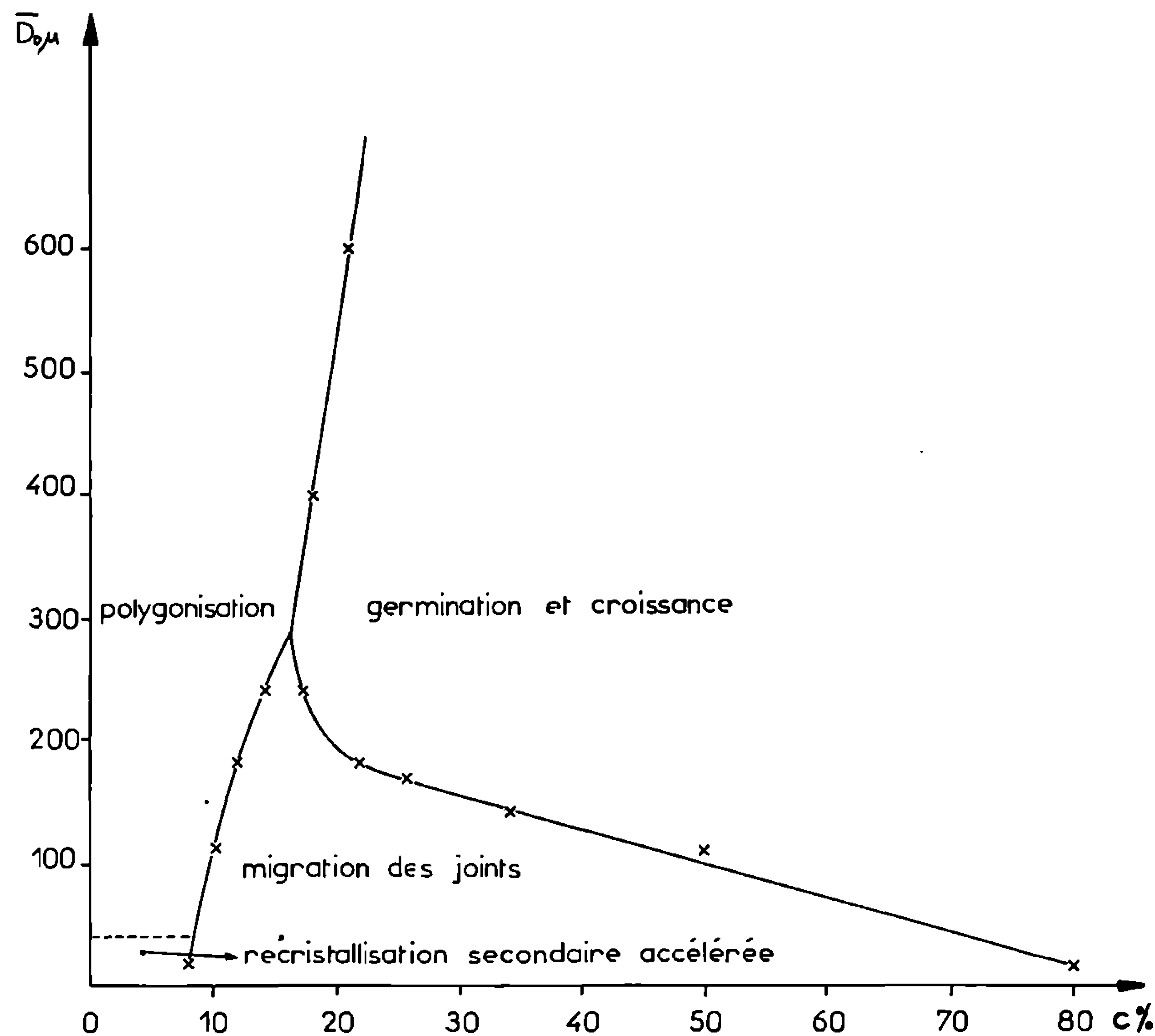


Fig. 2.

Courbes de variations des écrouissages critiques de migration des joints et de germination en fonction du diamètre initial des grains $\overline{D}_0$. Limites des domaines représentant les différents processus d'évolution du grain.

accélérée déjà observé et décrit par P. Lacombe et coll. [(5), (6), (7)]. Cette constatation repose sur l'examen d'échantillons de taille de grain comprise entre 110 et 15 μ (2). Le passage de la polygonisation à la recristallisation secondaire accélérée, situé vers 50 μ, est relativement continu puisqu'entre 40 et 60 μ on observe une superposition des deux phénomènes.

La variation de l'écrouissage critique de migration avec la taille du grain initial $\overline{D}_0$ a été déjà expliquée par P. Morgand (8) et J. Rzepski (9) qui ont insisté tout particulièrement sur le fait qu'il ne faut pas identifier les notions d'écrouissage et de déformation. Dans une Note ultérieure,

nous confirmerons les variations de l'écrouissage critique de germination avec $\overline{D}_0$ et nous en donnerons une interprétation grâce à des examens de microscopie électronique sur lames ultra-minces.

(*) Séance du 25 janvier 1971.

(1) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 560.
(2) J. P. Hilger, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 21 avril 1970.
(3) G. Chaudron, 7e *Colloque de Métallurgie*, Presses Universitaires de France, 1963, p. 201.
(4) J. Talbot, *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté* (*Coll. int. C. N. R. S.*, Paris, 1959, p. 161).
(5) N. A. de Libanati (Mme), D. Calais et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 10, 1963, p. 23.
(6) R. Penelle, D. Pollnov et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, numéro spécial S 351.
(7) P. Poeydomenge, G. Cizeron et P. Lacombe, 6e *Colloque de Métallurgie*, Presses Universitaires de France, 1962, p. 61.
(8) P. Morgand, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 271 et 361.
(9) J. Rzepski, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, numéro spécial S 291.

(*Laboratoire*
de Métallurgie et Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 26,
Groupe de Métallurgie,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Variation de la composition à l'intérieur des lamelles de l'eutectique* Al-Al_2Cu. Note (*) de MM. **Georges Pflieger** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des analyses ponctuelles à la microsonde ont été effectuées à l'intérieur de lamelles de l'eutectique Al-Al_2Cu. Elles montrent qu'à l'interface, la composition de chaque lamelle est celle de l'équilibre, même si la concentration moyenne change de ± 4 %. Dans les lamelles Al, la concentration en Cu diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'interface.

L'eutectique Al-Al_2Cu a une structure lamellaire qui convient à l'étude par solidification unidirectionnelle. Dans une Note précédente [1], nous avons montré que, pour des valeurs suffisamment élevées du gradient thermique et des valeurs suffisamment faibles de la vitesse de croissance, il est possible de maintenir cette structure lamellaire pour des compositions qui s'écartent de la composition eutectique de 5 % en plus ou en moins : en effet, ces conditions rendent la croissance de l'eutectique suffisamment stable pour éviter la formation des dendrites de Al ou de Al_2Cu.

A ce niveau une question se pose : la variation de composition du liquide provoque-t-elle une variation de composition des phases formant la structure lamellaire ? Une série de mesures que nous avons réalisées au microanalyseur à sonde électronique (« Microsonde ») permet d'y répondre; elle révèle également que la composition d'une lamelle évolue en fonction du profil de température à partir de l'interface.

Nous avons préparé nos échantillons par solidification unidirectionnelle sous un gradient $G = 220°C/cm$ avec une vitesse $V = 0{,}36$ cm/h; ces conditions donnent aux lamelles une largeur d'environ 3 μm. Pour notre alliage, dans de bonnes conditions de mesure, le diamètre du faisceau de la microsonde ne peut être inférieur à 2 μm. La mesure est donc à la limite des possibilités de l'appareillage. Afin de la rendre plus commode, nous avons agrandi la plage à analyser en réalisant une coupe en biseau (*fig.* 1), la surface de l'échantillon faisant un angle de 10° environ avec le plan moyen des lamelles. Ceci est obtenu en tronçonnant le barreau eutectique à la scie de bijoutier, puis en ajustant l'angle de polissage. Ainsi, la largeur apparente des lamelles peut atteindre 80 μm.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'une « Microsonde Cameca ». La tension d'accélération des électrons a été choisie légèrement supérieure à la tension d'excitation de l'élément à analyser. Ainsi le cuivre a été analysé avec une tension de 15 kV et l'aluminium avec une tension de 10 kV. L'intensité du faisceau électronique est respectivement de 100 et 50 nA.

Les lamelles étant coupées en biseau très incliné, la profondeur de pénétration est un paramètre important de la mesure. En effet, si les électrons incidents touchent la lamelle du dessous, la mesure est faussée. Ainsi par

exemple, l'intensité du rayonnement X mesurée pour le cuivre dans la lamelle d'aluminium serait nettement excédentaire si les électrons incidents pénétraient dans la lamelle Al_2Cu. Une valeur théorique de la profondeur de pénétration peut être calculée à l'aide de la loi de ralentissement des électrons de Bethe, intégrée entre la tension d'accélération et la tension limite d'excitation de l'élément considéré. Pour le cuivre et l'aluminium, elle atteint respectivement :

$$z_{Cu} = 0,2\ \mu m, \qquad z_{Al} = 0,3\ \mu m.$$

Elle semble suffisamment faible pour permettre d'analyser une grande plage des lamelles. Malheureusement, celles-ci ne sont pas parfaites. Leur épaisseur est variable. C'est pourquoi nous procédons de la façon suivante : pour déterminer la plage optimale dans les lamelles d'aluminium, par exemple, nous recherchons la zone qui donne le minimum d'intensité du rayonnement X pour le cuivre et le maximum pour l'aluminium, en

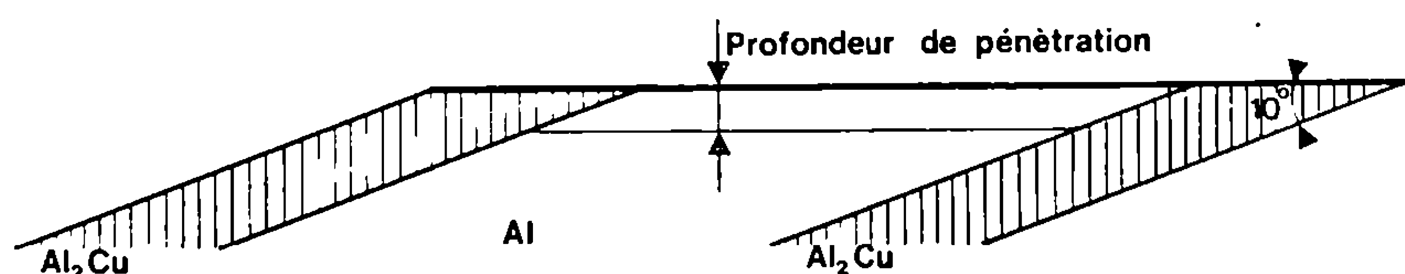


Fig. 1. — Lamelles coupées en biseau pour l'étude à la microsonde.

soumettant l'échantillon à une translation lente perpendiculaire à la direction des lamelles. Nous avons remarqué qu'il est plus facile de trouver le minimum d'intensité pour le cuivre que le maximum pour l'aluminium.

La position de l'échantillon a beaucoup d'importance. La direction de croissance des lamelles doit être contenue dans le plan formé par le faisceau d'électrons incidents et le faisceau de rayons X émis. Pour une orientation différente, une partie du rayonnement émis est absorbée par la lamelle voisine.

L'échantillon étalon était un duralumin à 4 % de cuivre. Les corrections d'absorption et de fluorescence ont été faites numériquement.

Composition des lamelles à l'interface. — Nous avons réalisé quatre échantillons dont la composition globale est comprise entre $C_E - 4\ \%$ et $C_E + 4\ \%$. Sur chacun, une position de l'interface a été matérialisée par une trempe. Nous avons mesuré la concentration du cuivre et de l'aluminium dans 40 lamelles d'aluminium et un certain nombre de lamelles Al_2Cu, juste en arrière de l'interface trempée. Il n'y a aucune variation de concentration d'un échantillon à l'autre; la dispersion des 40 mesures à l'interface ne dépasse pas 0,4 % et ce malgré la difficulté technique. Ceci montre que l'écart de concentration globale ne modifie pas la composition des phases solides eutectiques; elles gardent pratiquement la composition d'équilibre.

L'écart de composition doit donc être accommodé par une modification des fractions volumiques des deux phases. Toutefois cette dernière n'est pas décelable dans la fourchette de concentration que nous analysons; elle est très faible, et inférieure aux incertitudes d'une mesure métallographique.

Ce résultat corrobore un point de la discussion que nous avons faite ([2]) sur la stabilité de la croissance lamellaire pour Al-Al_2Cu : en appliquant le traitement de Cline, et le modèle de diffusion de Donnaghey et Tiller, nous avons montré que la concentration du liquide à l'interface reste

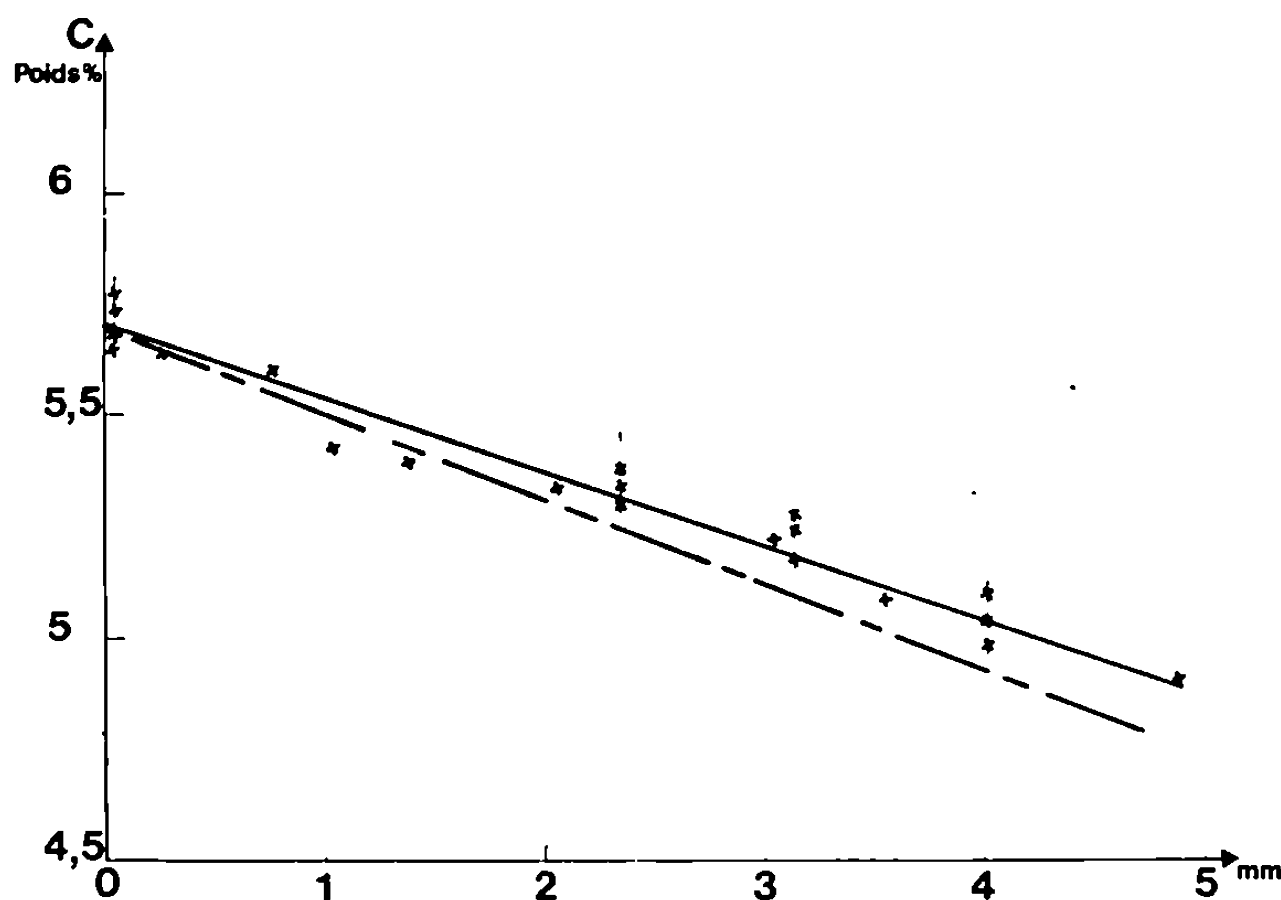


Fig. 2. — Variation de la concentration de cuivre dans la lamelle à base d'aluminium en fonction de la distance de l'interface.

——— Courbe expérimentale.

— — — Variation de solubilité limite.

voisine de la concentration eutectique à mieux que 0,1 % tant que la composition globale reste comprise entre $C_E - 7\ \%$ et $C_E + 7\ \%$.

Mesures en arrière de l'interface. — Avec les mêmes échantillons nous avons étudié l'évolution de la composition des lamelles en fonction de la distance à l'interface trempée : pour une distance donnée, nous avons réalisé quatre à cinq pointés dans plusieurs lamelles afin d'évaluer la dispersion des mesures; nous avons fait varier la distance entre 0 et 5 mm. Les valeurs expérimentales ont été rassemblées sur la figure 2. La concentration en cuivre diminue presque linéairement en fonction de la distance à l'interface. La dispersion est très faible : même si ce fait ne prouve pas que les mesures sont précises, à cause du risque de pénétration dans la lamelle sous-jacente, il manifeste au moins la bonne reproductibilité de l'expérience.

A l'intérieur de la lamelle de Al_2Cu nous n'avons pas décelé de variation de composition. Les concentrations en aluminium et en cuivre restent constantes.

Nous avons rapproché nos mesures de la variation de la solubilité limite dans chaque phase en fonction de la température telle qu'elle est indiquée dans le diagramme d'équilibre de phases [3]. Pour la température eutectique la concentration en cuivre de la phase riche en aluminium est égale à 5,6 %. La température lors de la trempe dépend de la distance à l'interface par l'intermédiaire du gradient thermique dans le solide $G_s = 150°C/cm$. Ainsi à 5 mm de l'interface la température est égale à 473°C et la concentration d'équilibre à 4,9 % de cuivre. Nous constatons que la concentration déterminée expérimentalement est toujours légèrement plus forte que celle de la courbe de solubilité, mais l'évolution est semblable. Donc en arrière de l'interface chaque lamelle subit un recuit à température décroissante qui produit une élimination du cuivre.

Ces mesures à la microsonde nous ont permis de constater que les concentrations en cuivre et en aluminium des deux phases à l'interface ne subissent aucune modification quand la concentration globale varie. D'autre part, nous avons mis en évidence une diminution de la concentration en cuivre dans les lamelles d'aluminium en arrière de l'interface, qui suit pratiquement la courbe de solubilité limite de cette phase.

M. J. Moriceau et le Groupe « Péchiney » nous ont apporté leur aide dans les mesures effectuées sur la microsonde du Centre de Recherche de Voreppe. La D. G. R. S. T. a également donné son soutien à ce travail, qui faisait partie du contrat 69-01654.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) G. Pflieger et F. Durand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1545.
(2) G. Pflieger et F. Durand, *Mém. Sci. Rev. Met.* (à paraître).
(3) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mac Graw Hill, 1958.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'obtention de revêtements électrolytiques d'alliages nickel-molybdène exempts de fissures.* Note (*) de Mme ÉLISABETH CHASSAING, MM. VU QUANG KINH et JEAN MONTUELLE, présentée par M. Georges Chaudron.

Certaines conditions expérimentales jouent un rôle primordial dans l'obtention des dépôts électrolytiques d'alliages Ni-Mo exempts de fissures. Pour un bain donné, il existe un seuil de densité de courant au-dessus duquel, les dépôts ne sont pas fissurés, l'épaisseur maximale sans écaillage est de 40 μ environ. On peut obtenir une épaisseur plus grande en réalisant le dépôt en deux temps, avec des densités de courant différentes. Ces revêtements peuvent être appliqués sur divers métaux et alliages moyennant des précautions de décapage appropriées à la nature du support.

Dans le cadre des recherches sur l'élaboration des revêtements résistant à la corrosion nous avons étudié des dépôts électrolytiques d'alliages nickel-molybdène. On connaît, en effet, la grande résistance chimique des alliages massifs Ni-Mo contenant de 20 à 30 % de molybdène [(1), (2), (3)], en particulier des « Hastelloy » dans les atmosphères réductrices et oxydantes aux températures élevées et dans les acides organiques et minéraux non oxydants tels que HCl, H_2SO_4, HF, etc.

Grâce à l'utilisation d'agents complexants appropriés, on a pu codéposer en milieu aqueux, le molybdène avec des métaux du groupe du fer [(4), (5), (6)]. Cependant, les propriétés de tels dépôts ont été peu étudiées. Ils sont souvent fissurés et poreux, et présentent, par conséquent, une mauvaise tenue à la corrosion.

Nous avons utilisé un bain à base de citrate trisodique contenant du molybdate de sodium, du sulfate et du chlorure de nickel. Le chlorure améliore sensiblement la conductibilité de l'électrolyte et favorise la dissolution de l'anode soluble utilisée, constituée par un alliage Ni-Mo coulé. La composition chimique du bain, et la concentration globale en sel ont été déterminées de façon à obtenir des dépôts contenant entre 20 et 30 % de molybdène. Nous avons donc choisi un bain ayant la composition suivante :

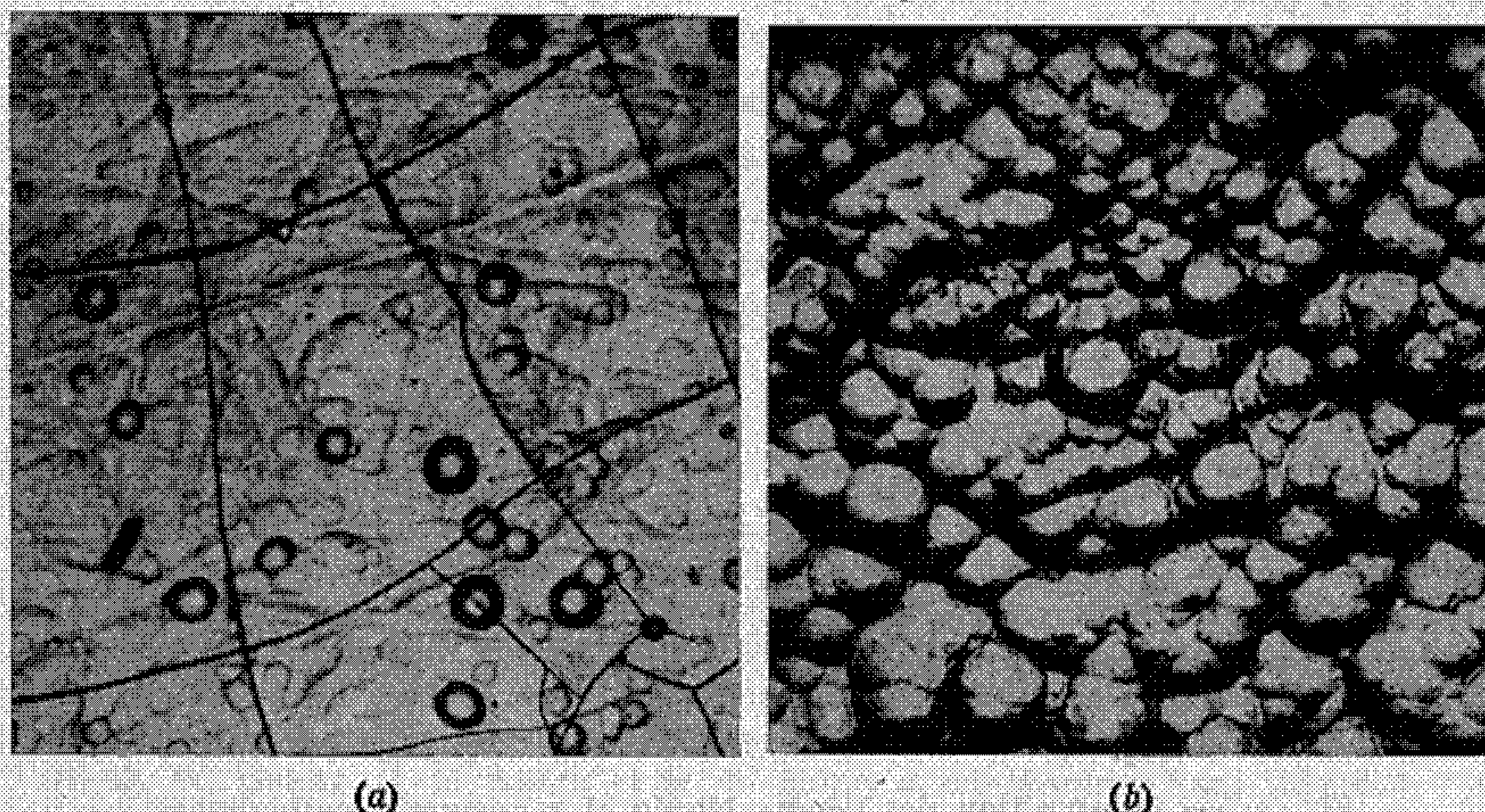
$Na_3C_6H_5O_7$, $5H_2O$	89	g/l	(0,25 M)
Na_2MoO_4, $2H_2O$	7,3	»	(0,03 M)
$NiSO_4$, $7H_2O$	28	»	(0,1 M)
$NiCl_2$, $6H_2O$	24	»	(0,1 M)

Les proportions en chlorure et en sulfate de nickel peuvent varier, pourvu que leur concentration molaire totale garde la valeur de 0,2 M.

Nous effectuons l'électrodéposition à 40°C, avec un pH de bain de 9,5 ajusté par addition d'ammoniaque. Il est nécessaire de maintenir constants les paramètres opératoires afin d'avoir une composition constante du

dépôt. La composition du bain est ainsi corrigée périodiquement par des additions convenables de constituants et d'eau.

Nous avons constaté que certains paramètres expérimentaux jouent un rôle primordial dans l'obtention des dépôts non fissurés. Pour une composition du bain et une concentration globale en sels données, il existe un seuil de la densité de courant cathodique au-dessus duquel les dépôts obtenus sont exempts de fissures (*fig.* 1). Avec le bain ci-dessus, ce seuil est de 5 A/dm² environ. Lorsque la densité de courant est supérieure



(*a*) (*b*)

Fig. 1. — (*a*) Dépôt Ni-Mo fissuré obtenu à 4 A/dm² (G × 330).
(*b*) Dépôt Ni-Mo exempt de fissures obtenu à 6 A/dm² (G × 330).

à 9 A/dm² la surface du dépôt prend un relief très accidenté comportant de nombreux trous microscopiques; il en résulte la formation possible de pores. L'épaisseur maximale atteinte par dépôt non fissuré sans que l'écaillage de celui-ci ne se produise, est de 40 μ environ. Mais nous pouvons réaliser les dépôts plus épais en effectuant l'électrolyse en deux temps : on dépose d'abord une couche fissurée de Ni-Mo avec une densité de courant de 4 A/dm² et ensuite une deuxième couche non fissurée à 6 A/dm². L'épaisseur totale de ce dépôt peut alors atteindre 80 μ. De tels dépôts en double couche présentent également l'avantage de supporter mieux les traitements thermiques ultérieurs sans se fissurer (⁷), car dans la première couche fissurée, les tensions internes sont en grande partie relâchées.

Les dépôts Ni-Mo peuvent être appliqués sur du fer, du cuivre, du nickel, des aciers et des alliages divers moyennant des précautions particulières.

Nous avons étudié l'influence du pH et de la composition du bain sur la composition des dépôts ainsi que sur le rendement cathodique. L'analyse

du nickel dans le dépôt a été effectuée par complexométrie à l'EDTA, la teneur en molybdène en a été déduite. Le rendement cathodique global ρ_G et les rendements partiels ρ_{Ni}, ρ_{Mo} ont été calculés par les formules suivantes en tenant compte des résultats des analyses :

$$\rho_G = \frac{P\mathcal{F}}{It(\tau_{Ni}+\tau_{Mo})}\left(\frac{\tau_{Ni}}{Q_{Ni}}+\frac{\tau_{Mo}}{Q_{Mo}}\right),$$

$$\rho_{Ni} = \frac{P\mathcal{F}}{It(\tau_{Ni}+\tau_{Mo})}\,\frac{\tau_{Ni}}{Q_{Ni}}$$

τ_{Ni} et τ_{Mo} sont les teneurs respectives du nickel et du molybdène dans l'alliage déposé; $\tau_{Ni}+\tau_{Mo}(=100)$; $Q_{Ni}(=29{,}35)$ et $Q_{Mo}(=15{,}99)$, sont les

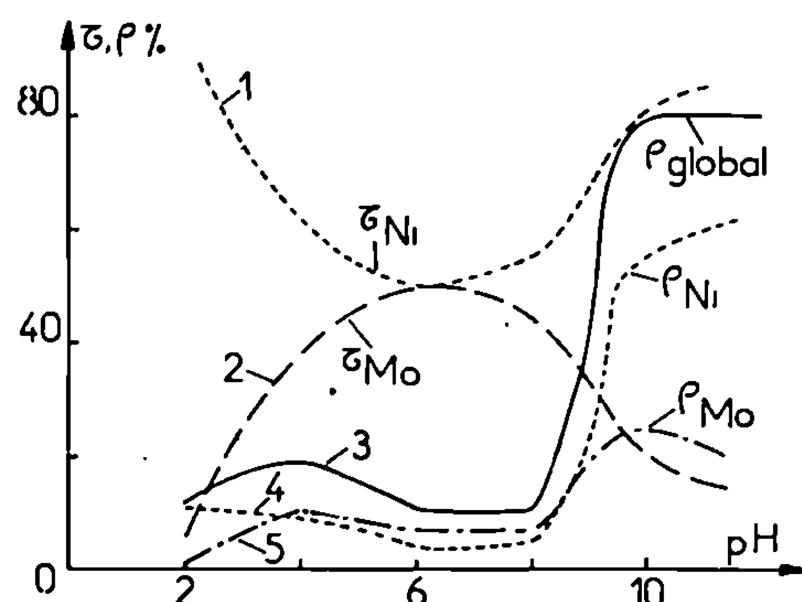


Fig. 2.

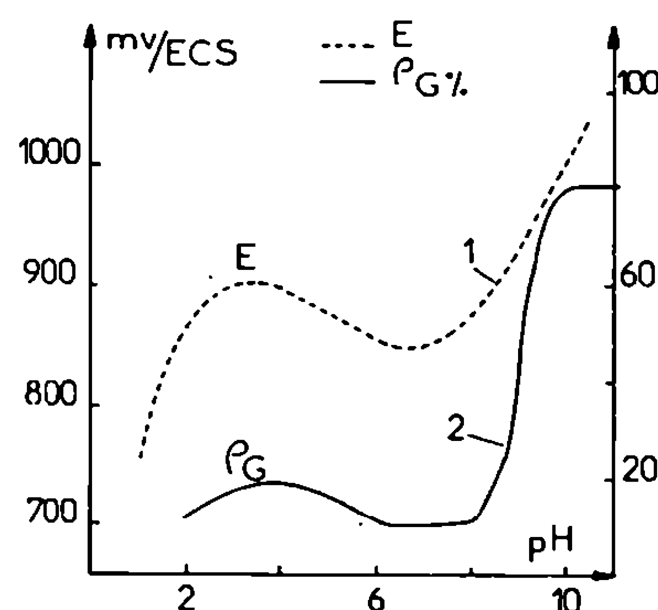


Fig. 3.

Fig. 2. — Composition des dépôts Ni-Mo et rendements cathodiques en fonction du pH du bain correspondant à une densité de courant de 5 A/dm².
Courbe 1 : teneur en nickel; courbe 2 : teneur en molybdène; courbe 3 : rendement global; courbes 4 et 5 : rendement partiel en nickel et en molybdène.

Fig. 3. — Potentiel cathodique à 1 A/dm² (courbe 1) et rendement cathodique (courbe 2) en fonction du pH du bain.

valences-grammes respectives du Ni (II) et du Mo (VI); P est le poids du dépôt et $\mathcal{F}$, le Faraday.

Les résultats sont présentés sur la figure 2. En milieu fortement acide (pH 2) la teneur en molybdène des dépôts est très faible (6 %), elle croît ensuite avec le pH et passe par un maximum de 50 % à pH 6 (courbe 2). Le rendement cathodique global est faible (inférieur à 20 %) jusqu'à pH 8. Il augmente ensuite rapidement; à pH 10, sa valeur atteint 80 % (courbe 3). Il est à remarquer que les variations des rendements partiels en nickel et en molybdène n'ont pas tout à fait la même allure que celles du rendement global (courbes 4 et 5).

En maintenant constant le pH à 9,5 et en faisant varier la concentration en molybdène dans le bain de 0,015 à 0,03 M, la teneur en molybdène dans le dépôt passe de 15 à 25 %. Enfin la similitude entre la variation du

rendement cathodique et celle du potentiel cathodique (*fig.* 3) fait apparaître le rôle de la nature des complexes et de leur stabilité liées au pH du bain.

Les dépôts Ni-Mo ont un aspect métallique gris clair brillant. Examinés au microscope, ils présentent une surface mamelonnée, non fissurée dans les conditions de déposition définies précédemment. Leur adhérence sur le support est moyenne, ils supportent le test de pliage à 90° sans se décoller mais se fissurent à l'angle de pliage. Leur dureté moyenne est de 450 Vickers sous une charge de 100 g. Quoiqu'ils soient exempts de fissures, ces dépôts n'ont pas une excellente tenue à la corrosion dans un milieu très agressif tel que l'acide chlorhydrique. Leur faible résistance chimique s'explique par le fait qu'ils sont très mal cristallisés, comme le montre leur diagramme de rayons X, et sont en outre sujets à des tensions internes importantes. Nous indiquons dans une prochaine publication, les conditions de traitements thermiques permettant d'améliorer considérablement la résistance à la corrosion de ces dépôts.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) H. H. Uhlig, P. Bond et H. Feller, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 650.

(2) G. N. Flint, *Metallurgia*, 62, 1960, p. 195-200.

(3) *Hastelloy Alloy B*, Union Carbide, Stellite Division, février 1967.

(4) I. N. Frantsevitch et coll., *Zhur. Priklad. Khim.*, 31, 1958, p. 234 et 36, 1963, p. 578-588.

(5) L. O. Case et A. Krohn, *J. Electrochem. Soc.*, 105, n° 9, 1958, p. 512.

(6) D. W. Ernst, R. F. Amlie et M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, 102, n° 8, 1955, p. 461.

(7) Vu Quang Kinh et J. Montuelle, Brevet d'invention D 2889, 70 42 950, déposé le 23 novembre 1970 par l'ANVAR.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Évolution, avec les traitements thermiques, de la composition des inclusions et de la matrice dans les aciers au soufre et au soufre-tellure.* Note (*) de MM. **Jacques Frey**, **Jean Bellot** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les alliages quaternaires Fe, Mn, S, Te, les inclusions de sulfure sont très riches en fer après la solidification et elles s'enrichissent en manganèse si on effectue des traitements thermiques ou thermomécaniques. On observe le même phénomène sur les inclusions de tellurure si la teneur en manganèse de l'alliage est suffisante. On interprète ces phénomènes.

Des analyses quantitatives et des images X effectuées à la microsonde sur des alliages ternaires ou quaternaires fer-manganèse-soufre-tellure ou des aciers industriels au soufre ou au soufre-tellure, nous ont permis de mettre en évidence les phénomènes suivants :

— La composition des inclusions de sulfure est très différente suivant que la solidification est suivie d'un refroidissement rapide, d'un refroidissement lent ou d'un traitement thermique à haute température. Après un refroidissement rapide, elles sont beaucoup plus riches en fer comme le montre le tableau ci-dessous :

	Mn %.	Fe %.	S %.
Refroidissement rapide	31	29	40
Refroidissement lent ou traitement thermique	56	3	41

Remarquons que ces compositions correspondent à la formule $(Mn, Fe)S_{1,20}$.

— L'évolution de la composition des inclusions au cours du traitement thermique s'accompagne d'un appauvrissement très important de la matrice en manganèse au voisinage de chaque inclusion.

Distance de l'interface matrice-inclusion (μm)	100	60	50	40	30	20	10
Concentration en manganèse de la matrice (%)	0,85	0,85	0,80	0,60	0,45	0,40	0,35

— Des observations semblables peuvent être effectuées dans les alliages contenant du tellure à la condition toutefois que la teneur en manganèse soit suffisante.

Les concentrations relatives en soufre et en tellure des alliages que nous avons étudiés sont telles qu'on observe toujours deux types d'inclusions : des inclusions de sulfure et des inclusions biphasées constituées d'une phase tellurure et d'une phase sulfure.

Ainsi dans les alliages contenant 0,04 % Te et moins de 0,3 % Mn, ces deux phases sont du sulfure de manganèse d'une part, et du tellurure de fer d'autre part, de formule $FeTe_{0,8}$. Un traitement thermique provoque la même évolution des sulfures que dans les aciers au soufre; par contre la composition du tellurure n'évolue pas.

Si la teneur en manganèse de l'alliage est supérieure à 0,4 %, la phase tellurure riche en fer à la fin de la solidification, évolue au cours du traitement thermique vers la composition : Mn, 29 %; Fe, 2,5 %; Te, 66 %; S, 2,5 %.

Cette évolution en phase solide s'accompagne aussi d'un appauvrissement de la matrice en manganèse au voisinage de l'inclusion.

La phase tellurure forme, dans la plupart des cas, un eutectique du type MnS-MnTe dont nous avons déterminé la température de fusion (840°C) [1] au microscope optique à platine chauffante.

Les données thermodynamiques de la littérature sur les systèmes Fe-S, Fe-Mn et Mn-S permettent d'analyser en détail les conditions de formation des sulfures. Il n'en est malheureusement pas de même pour les tellurures.

C'est ainsi que nous avons calculé l'affinité des réactions de formation des sulfures de fer et de manganèse dans un acier à 0,6 % de manganèse. A 1500°C l'affinité de MnS est supérieure de 2 kcal/mole à celle de FeS; par contre, à 1000°C, elle est supérieure de 13 kcal/mole. Si on considère que la solidification s'effectue vers 1500°C, il n'est pas étonnant que l'enthalpie libre de mélange de la réaction FeS + MnS → (Fe, Mn)S puisse contrebalancer l'introduction, en solution solide, du sulfure de fer légèrement moins stable, à cette température, que le sulfure de manganèse.

La valeur des potentiels chimiques du soufre dans le système Fe-S [2] et celle du manganèse dans le système Fe-Mn [2] montrent que vers 1500°C le liquide titrant 0,6 % de manganèse peut contenir en solution plus de 2 % de soufre et que le liquide contenant 2 % de manganèse peut dissoudre 1 % de soufre. Compte tenu de la composition de nos alliages, on peut en déduire que les sulfures précipitent lorsque la solidification est très avancée, ce qui est en accord avec l'observation, aux microscopes optique et électronique, d'alignements de particules de sulfure le long des joints de grains primaires.

A la fin de la solidification, la composition du liquide résiduel en soufre et en manganèse est conditionnée par les coefficients de partage de ces éléments entre la phase solide et la phase liquide. Les diagrammes binaires fer-soufre et fer-manganèse montrent que le liquide s'enrichit plus fortement en soufre qu'en manganèse de sorte que la teneur en manganèse est insuffisante pour satisfaire la stœchiométrie MnS. Le fer se substitue alors nécessairement au manganèse.

Lorsque la température baisse, la différence des affinités entre FeS et MnS s'accroît si bien qu'en présence d'une matrice contenant du manganèse, les sulfures s'enrichissent en cet élément et s'appauvrissent en fer. Cette évolution s'effectue en phase solide; l'équilibre n'étant pas atteint, un gradient de concentration en manganèse subsiste dans la matrice autour de chaque inclusion. Il est vraisemblable qu'un gradient de composition existe aussi dans les inclusions mais on ne peut pas le mettre en évidence de façon sûre.

Le calcul des affinités des tellurures de fer et de manganèse montre que le tellurure de fer est plus stable que le tellurure de manganèse quelle que soit la température, en dessous d'une teneur minimale en manganèse que nous avons déterminée expérimentalement : Mn, 0,3 %. Pour des concentrations supérieures en manganèse un phénomène analogue à celui que nous avons décrit dans le cas des sulfures peut être observé. Un traitement thermique est alors susceptible de faire évoluer la composition des inclusions vers la composition MnTe; cette évolution peut être accompagnée d'une modification de morphologie liée à un phénomène de coalescence (1).

La compréhension de ces phénomènes nous a permis de résoudre les difficultés de mise en forme, par déformation plastique à haute température, des aciers au tellure (1).

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) M. Hugo, J. Frey, M. Gantois et J. Bellot, Communication aux *Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie*, octobre 1970.

(2) J. R. Brown, *J. Iron Steel Inst.*, février 1967, p. 154.

(J. F. et M. G. : *Laboratoire de Métallurgie, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;*

J. B. : *Société Nouvelle des Aciéries de Pompey, Centre de Recherches, 54-Pompey, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Revenu isotherme de l'alliage* Al-Cu 4 % *déformé ou non après la trempe.* Note (*) de Mme ANNE-MARIE ZAHRA-KUBIK, MM. PIERRE VIGIER, MICHEL WINTENBERGER et MARC LAFFITTE, transmise par M. Albert Tian.

Des mesures microcalorimétriques montrant l'influence d'un écrouissage après trempe sur la formation des zones Guinier-Preston ont été effectuées à diverses températures dans un alliage Al-Cu 4 %. L'effet de l'écrouissage est de ralentir cette formation par disparition des lacunes de trempe sur les dislocations. L'influence de la température sur le développement initial des zones peut être interprétée par un effet de germination.

Nous avons mesuré au microcalorimètre Tian-Calvet le dégagement de chaleur qui accompagne le revenu isotherme d'un alliage Al-Cu à 4 % en masse de cuivre, écroui ou non après trempe. Les échantillons sont des barreaux cylindriques de 9 mm de diamètre et de 65 mm de longueur.

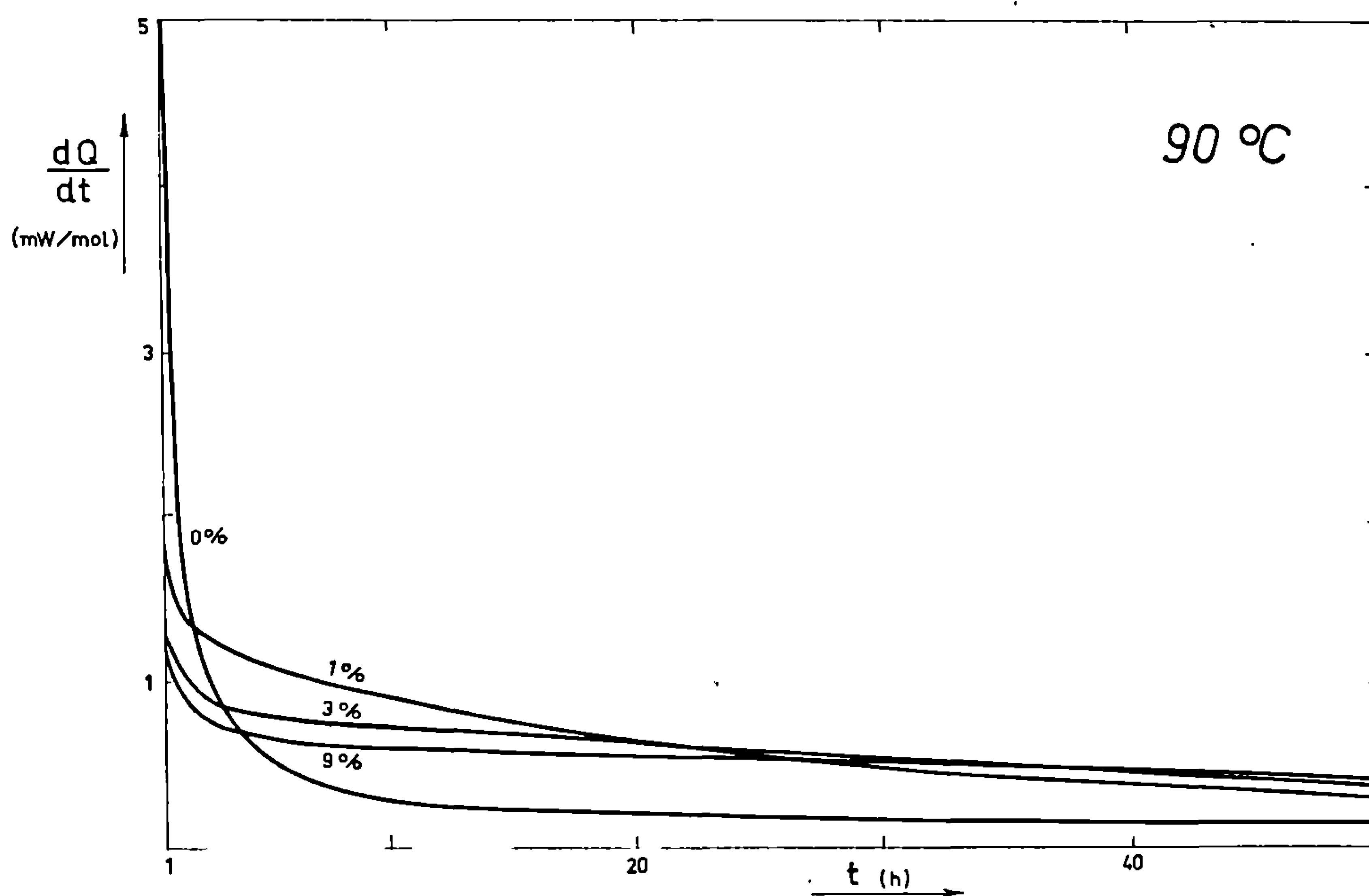


Fig. 1 *a*. — Thermogrammes relatifs à des échantillons de Al-Cu 4 % déformés (1, 3 et 9 %) et non déformé après trempe.

Ils sont examinés après une trempe de 520°C à 20°C dans l'eau, suivie ou non d'un écrouissage par traction à la température de l'azote liquide.

Après préchauffage rapide, les échantillons sont introduits dans le microcalorimètre (dont la sensibilité est d'environ 0,1 mm. μW^{-1}) stabilisé à la température de revenu choisie, comprise entre 25 et 120°C. Le déséquilibre thermique initial rend inexploitable les 10 premières minutes de

l'enregistrement qui se poursuit pendant 100 h. Un exemple des thermogrammes obtenus — montrant à même température l'influence de l'écrouissage après trempe — est donné sur la figure 1 *a* entre 1 et 50 h de revenu. La chaleur totale Q, dégagée par mole d'alliage (*fig.* 1 *b*), en est déduite après étalonnage par effet Joule et estimation de la quantité de chaleur mise en jeu pendant les 10 premières minutes. Ainsi les courbes de

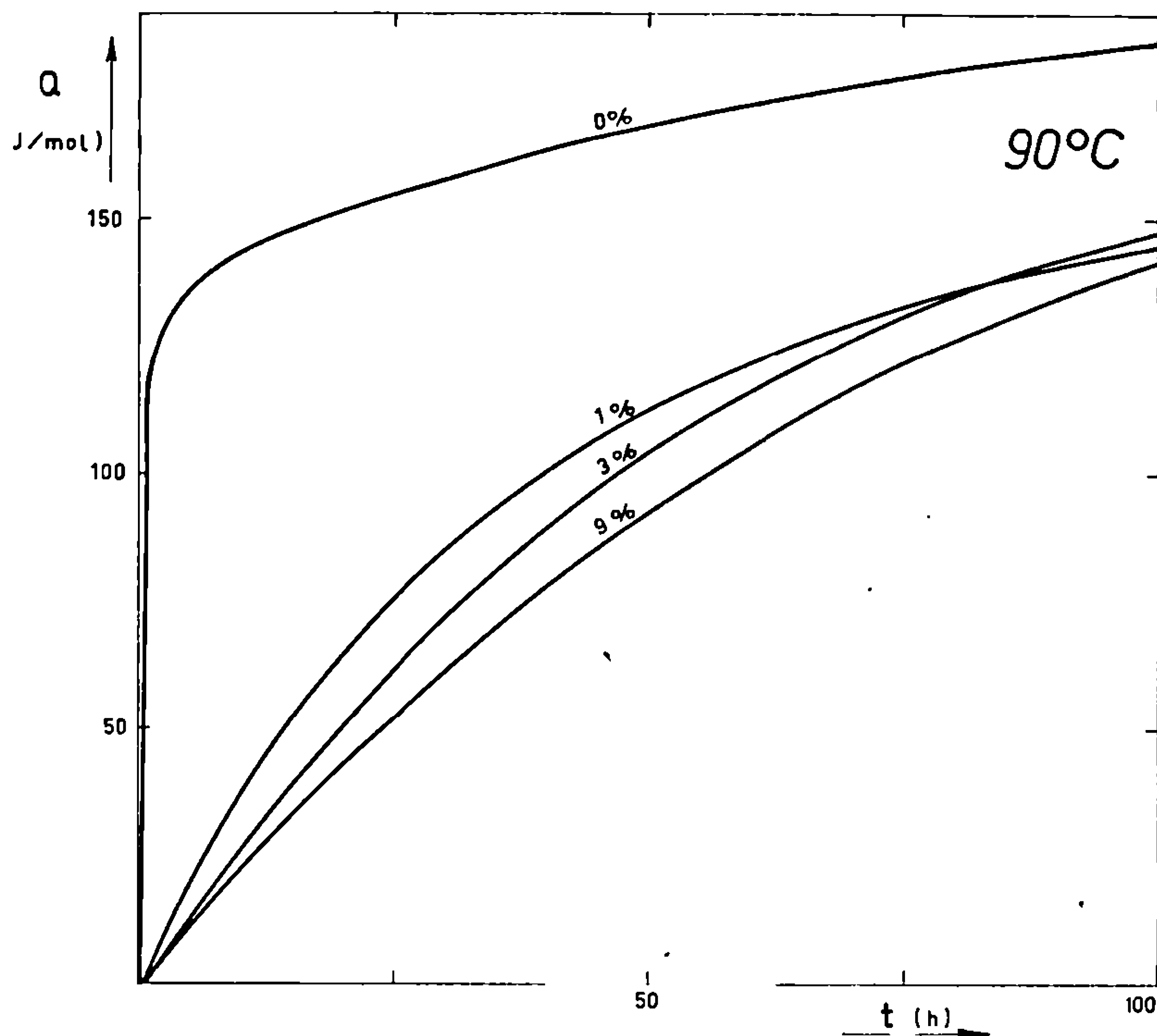


Fig. 1 *b*. — Chaleur totale dégagée pendant le revenu, déduite des courbes de la figure 1 *a*.

la figure 1 *b* ne sont connues qu'à une translation verticale près. L'incertitude sur la position de la courbe est maximale pour l'échantillon non déformé dont l'évolution initiale est rapide : elle est d'environ ± 20 J/mole.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 3 *a*. — Alliage Al-Cu 4 % revenu 1 h à 120°C après trempe à l'eau. Prélèvement effectué sur l'un des barreaux utilisés pour les mesures calorimétriques.

Fig. 3 *b*. — Microdiffraction électronique (coupe 100) relative à la figure 3 *a*; les traînées de diffusion sont caractéristiques de la présence des zones G.P.

Fig. 3 *c*. — Alliage Al-Cu 4 % trempé à l'eau, écroui par traction de 3 % à — 196°C puis revenu 1 h à 120°C.

Fig. 3 *d*. — Microdiffraction électronique (coupe 100) relative à la figure 3 *c*; les traînées de diffusion caractéristiques des zones ne sont pas visibles.

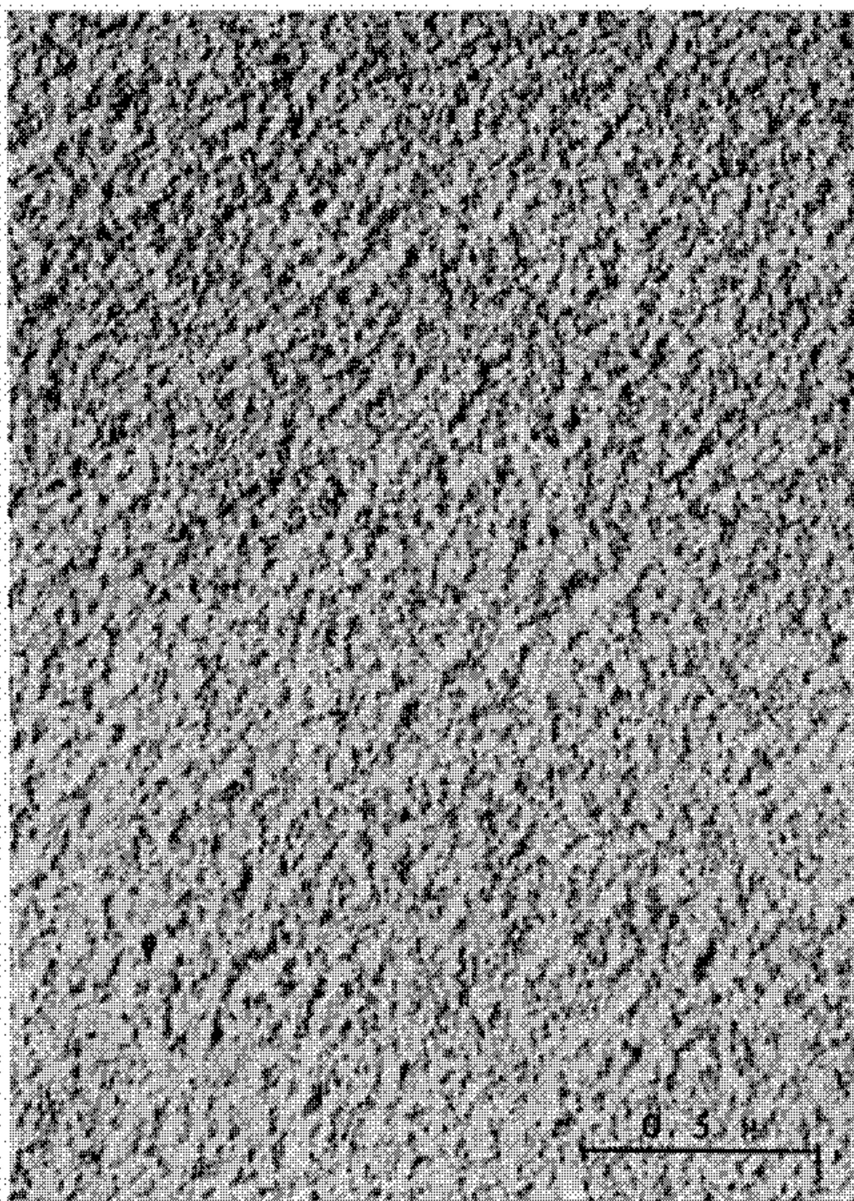


Fig. 3 *a*.

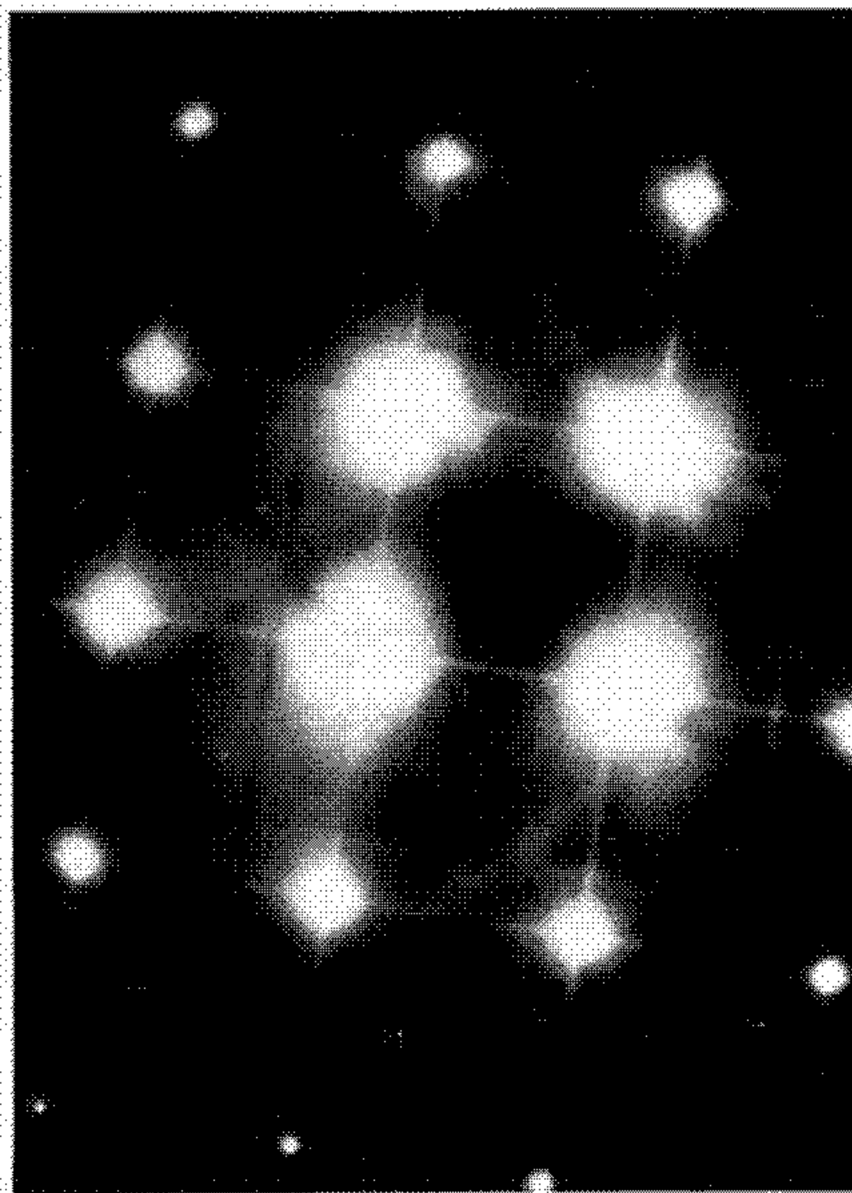


Fig. 3 *b*.

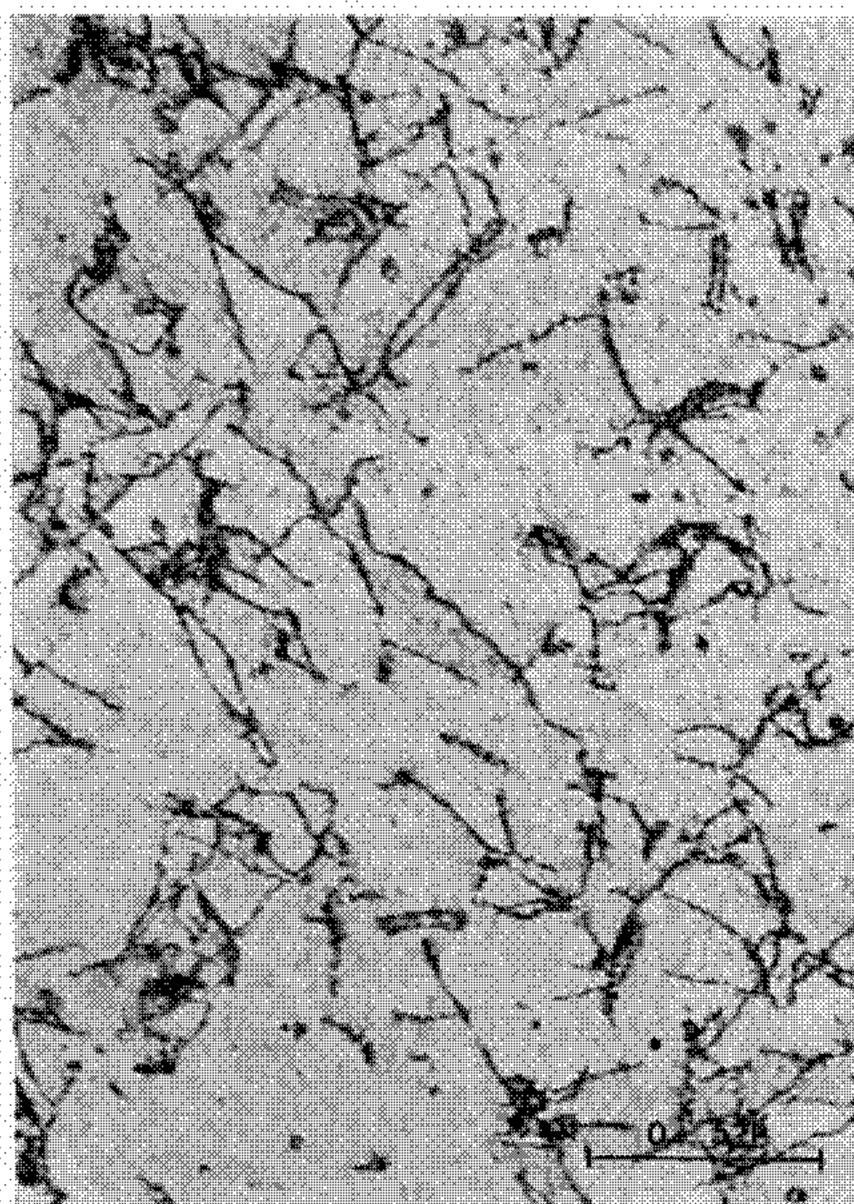


Fig. 3 *c*.

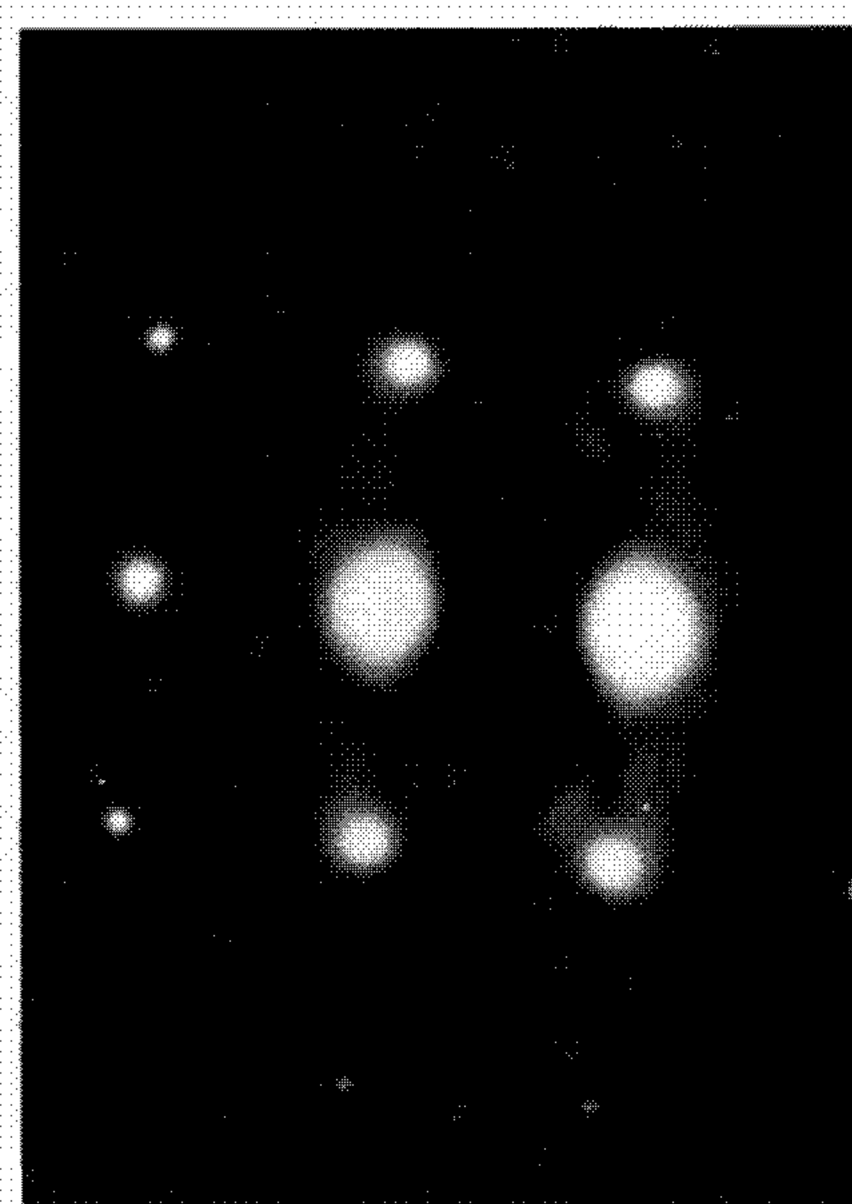


Fig. 3 *d*.

La figure 2 donne pour plusieurs températures de revenu nos résultats pour des échantillons non déformés ou écrouis de 1 %. Sur ces courbes on observe que pour une même température de revenu, un écrouissage ralentit le dégagement de chaleur. D'autre part, le dégagement de chaleur

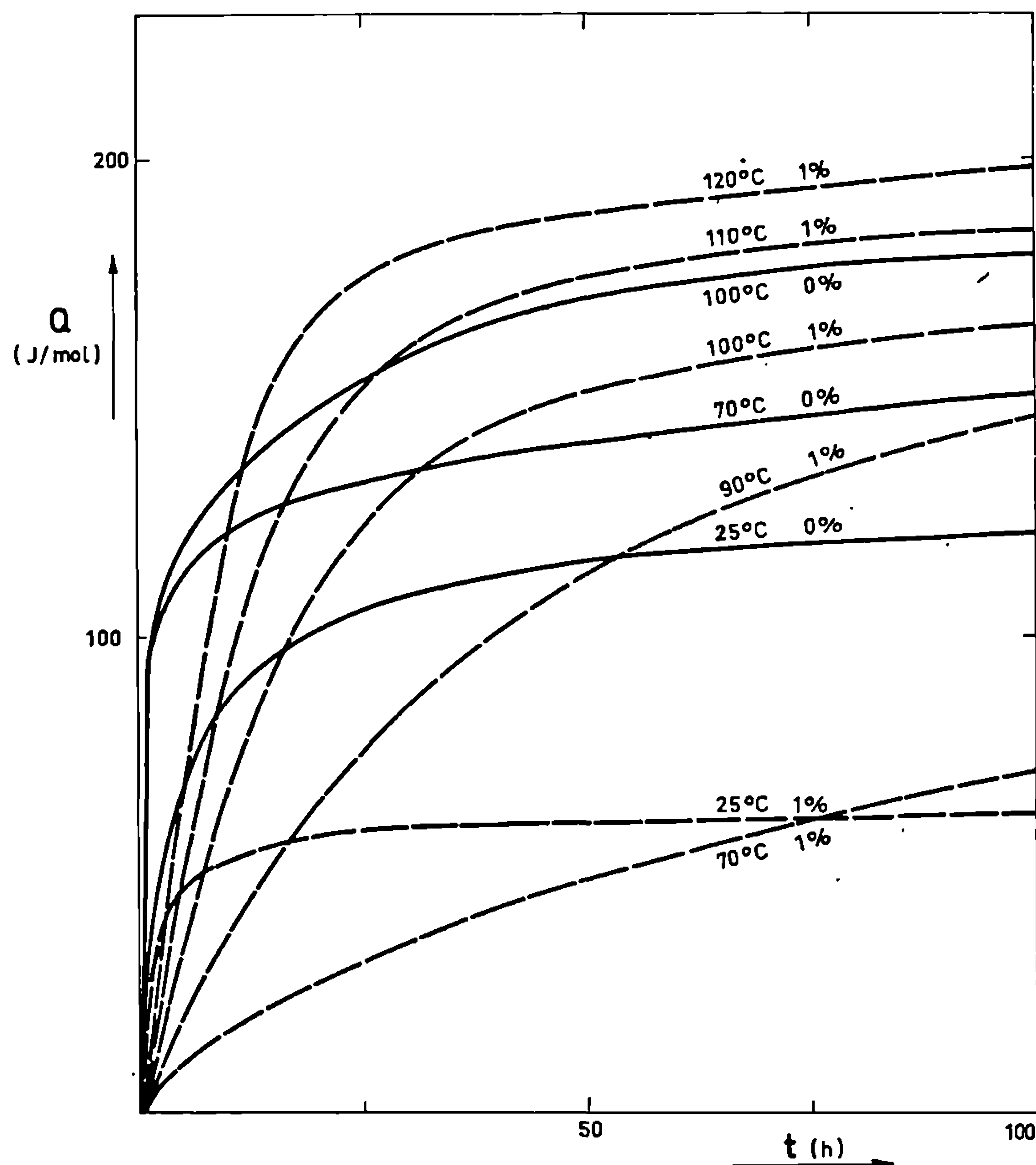


Fig. 2. — Chaleur totale dégagée pendant le revenu.
Influence de la température de revenu et de l'écrouissage (0 et 1 %).

initial après écrouissage de 1 % est nettement plus important à 25 qu'à 70°C. Ce sont les deux points que nous allons discuter.

1. Comme aux températures de revenu choisies la cause principale du dégagement de chaleur est le rassemblement des atomes de cuivre en zones Guinier-Preston, ces expériences montrent que l'écrouissage ralentit la formation de ces zones. Ceci est en accord avec des études mettant en jeu les propriétés mécaniques, la résistivité électrique, les rayons X et la microscopie électronique [(1) à (4)]. On sait que le rassemblement rapide des atomes de cuivre en zones est dû aux lacunes en excès retenues par trempe; d'autre part, les dislocations peuvent éliminer les lacunes (5). L'écrouissage

augmentant la densité des dislocations, la concentration de lacunes diminue alors plus rapidement. On peut ainsi expliquer que la formation des zones est d'autant plus ralentie que l'écrouissage est important.

La figure 3 montre les micrographies électroniques et les clichés de diffraction obtenus, après une heure de revenu à 120°C, sur un échantillon non écroui et sur un autre déformé de 3 %. Dans ce dernier cas, l'absence de traînée de diffusion sur le diagramme de diffraction indique que la formation des zones est très peu avancée.

2. Le deuxième phénomène semble faire intervenir une germination des zones. En effet, à chaque température, les zones ne peuvent subsister et croître qu'au-delà d'un certain diamètre critique qui augmente avec la température, comme l'ont montré par rayons X, Baur et Gerold (6). A 25°C, les germes étant petits et existant en grand nombre, la précipitation, aidée par les lacunes de trempe, commence rapidement; les lacunes disparaissant sur les dislocations, la vitesse de précipitation décroît ensuite fortement. Au contraire, à 70°C, la taille critique des germes est plus grande et une partie importante des lacunes de trempe a pu s'éliminer pendant le temps nécessaire à la germination; le début du développement des zones est alors plus lent. Aux températures supérieures à 70°C (90, 100, 110 et 120°C), la vitesse initiale augmente mais reste néanmoins inférieure à celle qu'on observe à 25°C. Mais alors qu'à 25°C la précipitation devient extrêmement lente après 30 h, aux températures plus élevées elle se poursuit plus rapidement sous l'effet d'une mobilité plus grande des lacunes.

Ainsi, nous suggérons d'interpréter les phénomènes observés par l'existence d'une germination des zones Guinier-Preston. Nous poursuivons ce travail en étudiant plus systématiquement par microcalorimétrie, microscopie électronique, mesures électriques et mécaniques, la précipitation après trempe et écrouissage ainsi que la précipitation après réversion.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) A. Berghezan, *Rev. Métallurg.*, 49, 1952, p. 99.

(2) R. Graf, *Thèse*, 1955; *Publ. scient. et tech. Minist. Air*, 1956, n° 315.

(3) Y. Murakami et O. Kawano, *Mem. Fac. Engng.*, Kyoto Univ., 21, 1959, p. 393; Y. Murakami, O. Kawano et H. Tamura, *Ibid.*, 26, 1964, p. 34.

(4) P. Vigier, A. Zahra, M. Denoux, J. P. Brisset et M. Wintenberger, *Mém. Scient. Rev. Métall.* (à paraître).

(5) M. Wintenberger, *Acta Metallurg.*, 7, 1959, p. 549.

(6) R. Baur et V. Gerold, *Z. Metallkde.*, 57, 1966, p. 181; R. Baur, *Ibid.*, p. 275.

(Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., 13-Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône et Pechiney, Centre de Recherches de Voreppe, B. P. n° 24, Voreppe, Isère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de deux formes cristallines nouvelles de* $As^{III}PO_4$ *et de phases non stœchiométriques* $As^{III}_{1+x}P^{V}_{1-x}O_{4-x}$ *au cours de la thermolyse d'oxyhydrogénophosphates d'arsenic trivalent.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dachet** et **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Chauffé en récipient clos, le composé $As^{III}O(H_2PO_4)$ subit à 150°C une fusion non congruente avec cristallisation de $As^{III}_2O_2(HPO_4)$. Chauffé en courant d'air sec, il donne $As^{III}PO_4$ dont trois variétés sont mises en évidence : I (isotype avec As_2O_4), II et III.

La thermolyse de $As^{III}_2O_2(HPO_4)$ en atmosphère d'air humide (p_{H_2O} = 0,5 atm) conduit à la formation de phases de type $AsPO_4$-I présentant des écarts à la stœchiométrie selon la formule $As^{III}_{1+x}P^{V}_{1-x}O_{4-x}$.

Le diagramme de phases du système As_2O_3-P_2O_5-H_2O à 20°C met en évidence un phosphate $As^{III}PO_4$ et des oxyhydrogénophosphates $As^{III}O(H_2PO_4)$ et $As^{III}_2O_2(HPO_4)$ (1). Nous avons étudié la thermolyse de ces derniers.

1. Thermolyse de $AsO(H_2PO_4)$. — *a*. La courbe d'A. T. G. reproduite à la figure 1 *a* a été obtenue par chauffage à 60°C/h, en courant d'air sec, d'un échantillon disposé en couche mince. La perte de 9 % observée entre 135 et 165°C traduit le départ d'une molécule d'eau. Le produit formé, de composition $AsPO_4$, subit une volatilisation décelable à partir de 420°C. La diffraction des rayons X met en évidence trois variétés de $AsPO_4$:

— une variété I, orthorhombique, caractérisée antérieurement lors de l'étude du système As_2O_3-P_2O_5-H_2O (1);

— des variétés nouvelles, II et III, qui se transforment en I au cours du chauffage (*fig.* 1 *a*) et dont voici les premières distances réticulaires (rayonnement Co K_α).

$AsPO_4$-II : 4,185 Å F; 3,937 m; 3,792 mf; 3,651 ttf; 3,389 ttF; 3,300 ttf; 2,913 tf; 2,773 ttf; 2,657 ttf; 2,530 m; 2,451 mf; 2,347 mF; 2,281 mF; 2,203 ttf; 2,161 tf; 2,138 tf; 2,115 mf; 2,094 tf; 2,069 f; 2,024 f.

$AsPO_4$-III : 4,698 Å f; 4,312 tf; 4,275 m; 3,776 tf; 3,482 F; 3,383 F; 3,275 m; 3,183 f; 2,649 tf; 2,511 ttf; 2,428 m; 2,382 ttf; 2,354 tf; 2,194 ttf; 2,117 ttf; 2,044 f; 1,890 f; 1,743 f.

b. Les quantités relatives de $AsPO_4$-II et III formées dépendent des conditions opératoires. En particulier, si la circulation des gaz est gênée au sein de l'échantillon (par exemple, lorsque celui-ci est disposé en couche épaisse), $AsPO_4$-II apparaît en faible quantité.

Si, de plus, le creuset est muni d'un couvercle ne permettant à la vapeur d'eau de s'échapper que sous l'effet d'une légère surpression, il apparaît un nouveau phénomène (*fig.* 1 *b*) : on obtient vers 160°C, après une perte

de masse qui ne dépasse pas 0,2 %, un produit aggloméré dont le spectre X est caractéristique de $As_2O_2(HPO_4)$. L'analyse thermique directe opérée dans les mêmes conditions montre, à $150 \pm 1^{o}C$, un palier de température : celui-ci traduit la fusion péritectique au cours de laquelle $AsO(H_2PO_4)$ se transforme en $As_2O_2(HPO_4)$ et un liquide de composition voisine de H_3PO_4.

2. Thermolyse de $As_2O_2(HPO_4)$. — La perte de masse a lieu en deux étapes rapides séparées par une étape lente s'étendant de 300 à 520°C environ (*fig.* 2). A 500°C, la composition est voisine de $AsPO_4$.

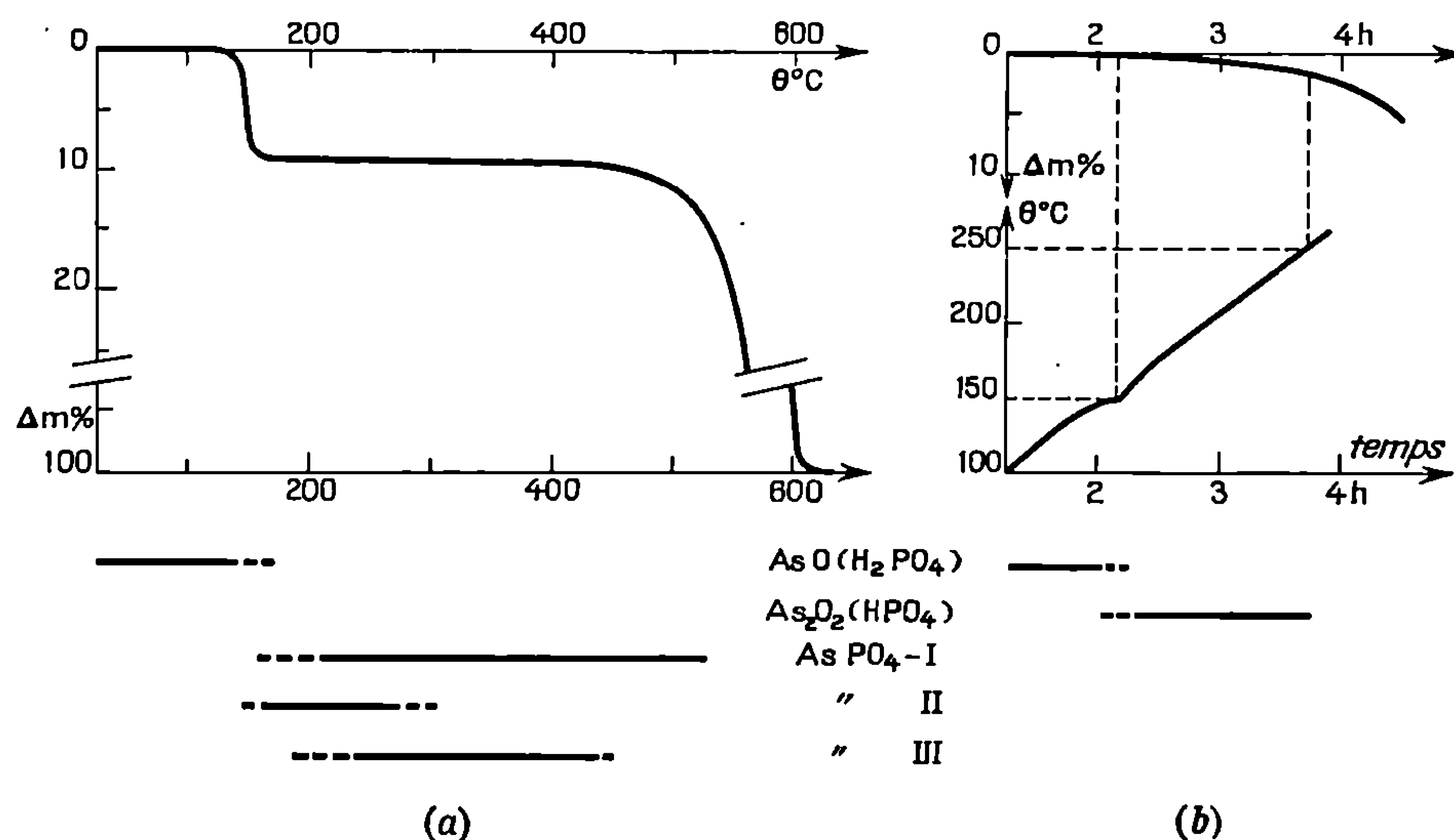


Fig. 1. — Thermolyse de $AsO(H_2PO_4)$.

a. Couche mince (0,5 mm), courant d'air sec.

b. Couche épaisse (10 mm), creuset muni d'un couvercle.

Partie supérieure : courbes d'A. T. G. et, en *b*, courbe d'analyse thermique directe.
Partie inférieure : phases présentes.

La perte avant cette température correspond à 0,5 H_2O, environ 0,5 As_2O_3 et un peu de P_2O_5.

a. La courbe 2 *a* concerne un échantillon disposé en couche mince et chauffé en courant d'*air sec*. Le départ d'eau (3,2 %) et celui de l'anhydride arsénieux ne sont pas séparés : à peine distingue-t-on un léger ralentissement lorsque la perte de masse est d'environ 4 %, vers 270°C. Le spectre X du produit obtenu à cette température révèle la présence de $AsPO_4$-II et de traces d'arsénolite As_4O_6; or, la composition globale correspond à un rapport molaire As_2O_3/P_2O_5 voisin de 2; on doit donc admettre la présence, à côté de $AsPO_4$-II, d'une phase « amorphe aux rayons X » à forte teneur en As_2O_3. Cette phase disparaît vraisemblablement avant 500°C, température à laquelle la composition est sensiblement $AsPO_4$. Entre 450 et 500°C, $AsPO_4$-II se transforme en $AsPO_4$-I.

b. La thermolyse de $As_2O_2(HPO_4)$ est modifiée par *la présence de vapeur d'eau.* Nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants en chauffant l'échantillon en atmosphère d'air humide, avec $p_{H_2O} = 0{,}5$ atm à partir de 200°C (*fig.* 2 *b*). La décomposition ne commence alors qu'à 265°C. Le produit obtenu à 300°C est fortement aggloméré et d'aspect vitreux. Entre 320 et 400°C, les examens au microscope montrent l'apparition progressive de cristaux fortement biréfringents dont le spectre X est voisin de celui de $AsPO_4$-I mais en diffère par de légers déplacements de raies. A 400°C, la nouvelle phase paraît constituer la

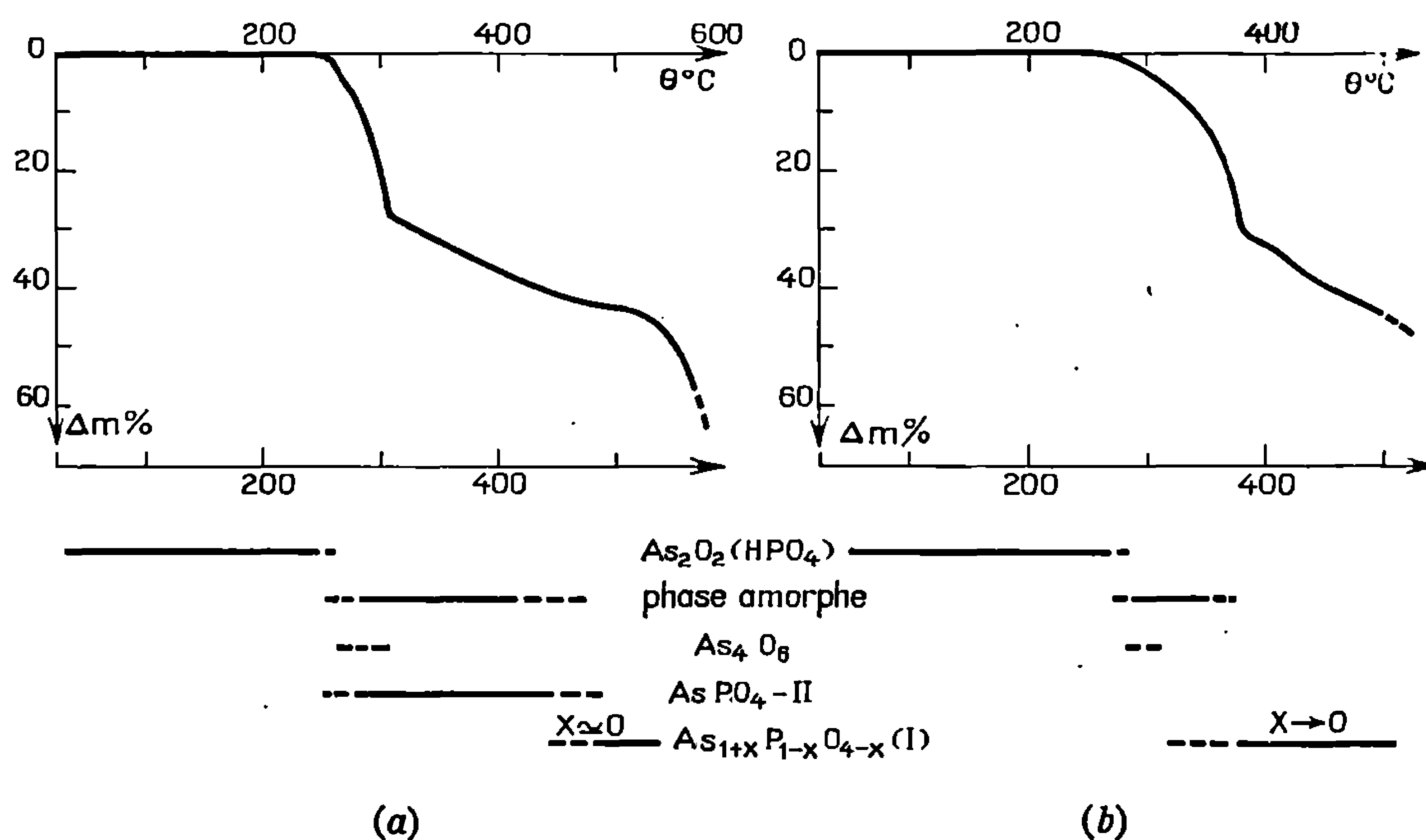


Fig. 2. — Thermolyse de $As_2O_2(HPO_4)$.
a. En courant d'ait sec; *b.* En atmosphère d'air humide ($p_{H_2O} = 10^{-2}$ atm au-dessous de 200°C, 0,5 atm au-delà de 200°C).
Vitesse de chauffe : 60°C/h. Épaisseur de la couche : 0,5 mm.

totalité du produit; la composition est alors $1{,}25\,As_2O_3.P_2O_5$, soit $As^{III}_{1+x}P^{V}_{1-x}O_{4-x}$ avec $x = 0{,}11$. De 400 à 500°C, le rapport As_2O_3/P_2O_5 diminue tandis que le spectre X se rapproche de celui de $AsPO_4$-I.

Les anomalies affectant les paramètres cristallographiques paraissent donc liées à des écarts à la stœchiométrie. Pour un produit de composition $As_{1,10}P_{0,90}O_{3,90}$, les paramètres ont les valeurs

$$a = 8{,}473, \quad b = 7{,}185, \quad c = 5{,}050 \text{ Å} \quad (\text{précision} : \pm 0{,}005 \text{ Å})$$

alors que ceux de $AsPO_4$-I stœchiométrique sont [1]

$$a = 8{,}422, \quad b = 7{,}211, \quad c = 5{,}022 \text{ Å}.$$

Les résultats précédents sont comparables à ceux que nous avions obtenus [2] en étudiant la thermolyse de l'arséniate $As_2O_2(HAsO_4)$ isotype avec le phosphate $As_2O_2(HPO_4)$; on observait alors la formation d'une

phase As_2O_{4-x} dont la maille orthorhombique diffère de celle de As_2O_4 (isotype avec $AsPO_4$-I) par un léger accroissement du paramètre *a*. De plus, les mesures de densité s'accordaient avec l'hypothèse de lacunes d'oxygène.

Si l'on tient compte des structures habituelles des groupements oxygénés formés autour des atomes P^V, As^V et As^{III}, on peut vraisemblablement interpréter les écarts à la stœchiométrie des composés de type $AsPO_4$-I et As_2O_4 comme résultant du remplacement de groupements tétraédriques P^VO_4 ou As^VO_4 par des groupements pyramidaux $As^{III}O_3$ selon les formules



$$As^{III}(P^VO_4)_{1-x}(As^{III}O_3)_x \quad \text{et} \quad As^{III}(As^VO_4)_{1-x}(As^{III}O_3)_x.$$

A l'appui de cette hypothèse, rappelons que des remplacements analogues de tétraèdres P^VO_4 par des pyramides $P^{III}O_3$ ont été mis en évidence dans les séries de cristaux mixtes P_4O_9-P_4O_8 (3) et P_4O_8-P_4O_7 (4).

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) J. P. Dachet, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1767.
(2) F. d'Yvoire, F. Prades et H. Guérin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1514.
(3) K. H. Jost, *Acta cryst.*, 17, 1964, p. 1593-1598.
(4) K. H. Jost, *Acta cryst.*, 21, 1966, p. 34-37.

(*Laboratoire*
de Chimie des Gaz et Combustibles,
Université Paris-Sud,
Bât. 414,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude cinétique de l'oxydation des alliages niobium-titane.* Note (*) de MM. **Christian Perrin**, **Jean Bardolle** et **Daniel Mollimard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation d'un alliage à 20,15 % de titane a été étudiée à une pression d'oxygène de 100 Torr, dans l'intervalle de température 600-1300°C. Les cinétiques sont paraboliques jusqu'à 800°C environ. Au-delà, une loi linéaire suit la loi parabolique. La nature de l'oxyde formé à toute température a été analysée. Elle consiste en $Nb_2O_5TiO_2$. Une étude micrographique a permis de préciser l'aspect de la couche d'oxyde et du métal après oxydation.

L'oxydation des alliages Nb-Ti a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [(1) à (6)]. Argent et Phelps (2) ont étudié la réaction dans l'air entre 400 et 1200°C et cherché à évaluer en particulier l'influence de la composition en titane sur la cinétique d'oxydation du niobium. L'oxyde obtenu était du $Nb_2O_5\beta$ avec du titane dissous. De leur côté, Prokoskin-Vasil'eva (4) et Felten (5) ont mis en évidence $Nb_2O_5TiO_2$ à partir d'alliages à 21,26 et 25 % de titane.

Le grand intérêt porté à ces alliages est dû à l'amélioration de la résistance à l'oxydation. Selon Sims, Klopp et Jaffee (1) celle-ci est liée à la plus faible vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le réseau de la phase métallique ainsi qu'à la compacité de la couche d'oxyde et à sa bonne adhérence au métal.

L'alliage Nb-Ti utilisé dans notre étude a été préparé par la Société « Ugine-Kuhlmann » (7). Les échantillons rectangulaires (5×10 mm) subissent un polissage mécânique, une recristallisation à 1000°C pendant 24 h à 10^{-7} Torr, un polissage électrolytique et à nouveau un chauffage dans les mêmes conditions que précédemment.

Les courbes d'oxydation obtenues à l'aide d'une microbalance « Sétaram » à $p_{O_2} = 100$ Torr dans l'intervalle 600-1300°C sont représentées sur la figure 1. Les lois cinétiques sont de la forme $(\Delta m/S)^n = kt$; Δm, prise de masse; S, surface; t, temps de réaction; n et k sont des constantes, k est fonction de la température. La représentation graphique $\mathrm{Log}(\Delta m/S) = f(t)$ nous permet d'obtenir n et k. Nous pouvons ainsi constater que de 600 à 800°C, l'oxydation suit une loi presque parabolique ($n = 0{,}44 \pm 0{,}04$). Lorsque la température augmente, la durée de la période d'oxydation parabolique diminue; ainsi à 850°C, la loi parabolique est remplacée au bout de 30 mn par une loi pratiquement linéaire, tandis qu'à 800°C, la loi linéaire ne s'instaure qu'après 200 mn. De 850 à 1200°C, l'oxydation de plus en plus forte du métal suit une loi linéaire qui semble toutefois légèrement amortie. La figure 2, dans laquelle on a porté en ordonnées le temps d'apparition de la loi linéaire en fonction de la température d'oxydation, résume l'oxydation de l'alliage entre 600 et 1200°C.

La dépendance avec la température des constantes de vitesse permet de calculer les énergies d'activation correspondant aux deux mécanismes. En ce qui concerne la loi linéaire, l'énergie d'activation est de 44 ± 5 kcal. Elle est de 40 kcal pour la loi parabolique.

Une expérience effectuée sous 10 Torr à 850°C a permis de mettre en évidence que les lois et les prises de masse restaient les mêmes. La pression d'oxygène n'a donc pas d'influence sur la cinétique dans l'intervalle 10-100 Torr.

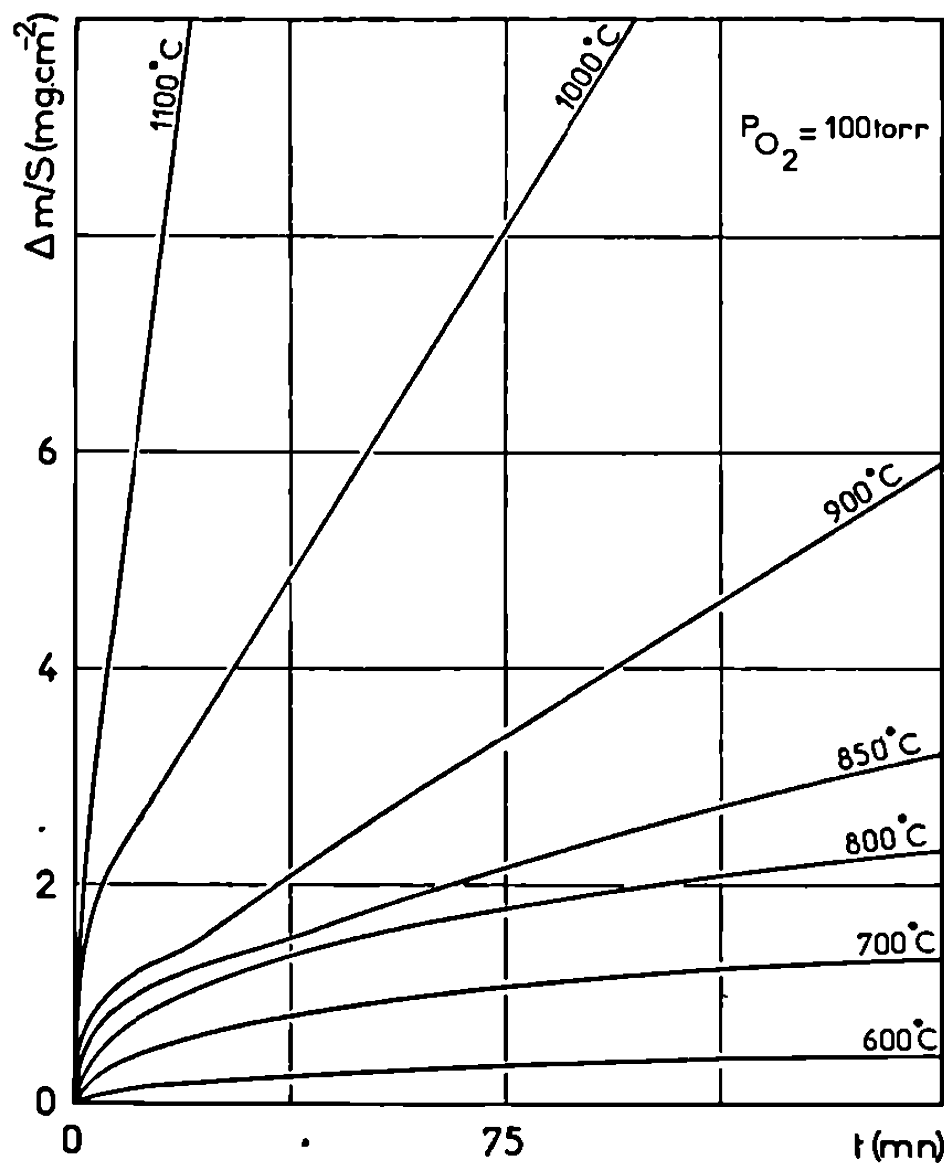


Fig. 1.

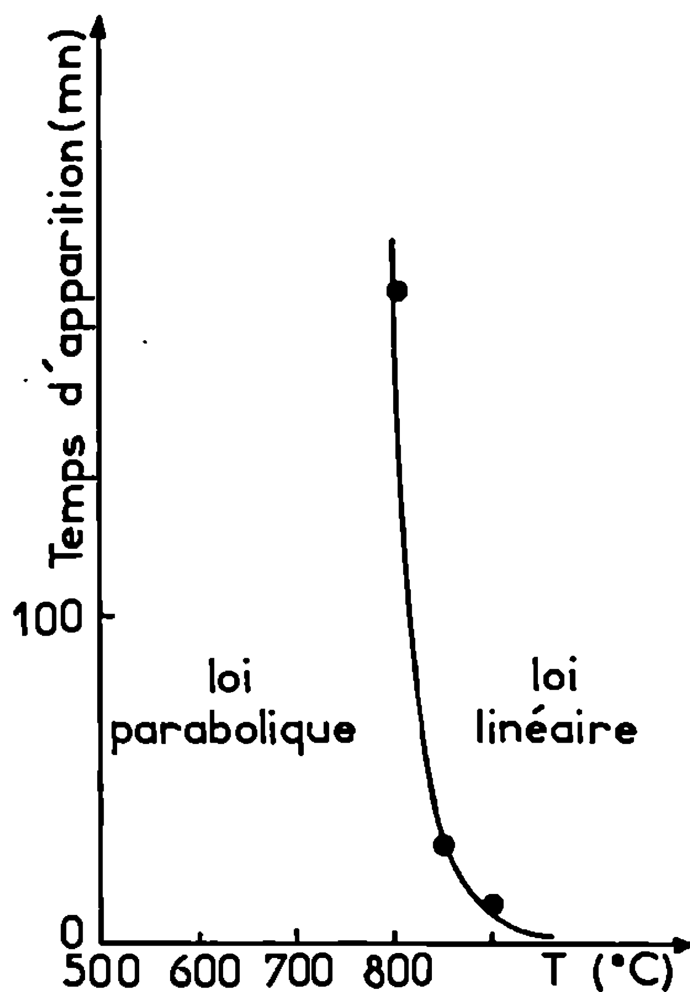


Fig. 2.

L'aspect des échantillons après oxydation varie suivant les domaines de température. La couche d'oxyde, formée à basse température suivant une loi parabolique est fine, noire et compacte tandis qu'à haute température, elle est nettement plus épaisse, blanche à l'extérieur et s'écaille facilement.

L'analyse par diffraction X a révélé dans toute la couche, à chaque température uniquement l'oxyde $Nb_2O_5TiO_2$, sauf à 600°C; à cette température, en effet, les échantillons présentent encore des teintes.

L'examen micrographique de coupes effectuées sur les échantillons oxydés à 600, 750, 800, 850, 900, 1000 et 1200°C a permis de mettre en évidence les points suivants :

L'oxyde formé à 600, 750 et 800°C est bien adhérent; il est compact et apparaît plus sombre que l'oxyde friable formé aux températures supérieures. A 900°C, on observe par contre deux couches; l'une interne est

compacte et l'autre, externe, poreuse. Il est à noter que la couche interne compacte semble rester sensiblement constante au cours du temps. Ceci a été vérifié pour 30 mn et 4 h. A 1000 et 1200°C, l'oxyde est friable et poreux. A 1000°C (*fig.* 3) l'évaluation du poids d'oxyde formé à partir de l'épaisseur égale à 150 μ, et pour une densité évaluée à environ 4 g/cm³, permet de vérifier que la quantité d'oxygène dissous est faible vis-à-vis de celle nécessaire à l'édification de la couche.

L'alliage présente une zone externe bien visible à partir de 900°C et probablement enrichie en oxygène (*fig.* 3, 1000°C).

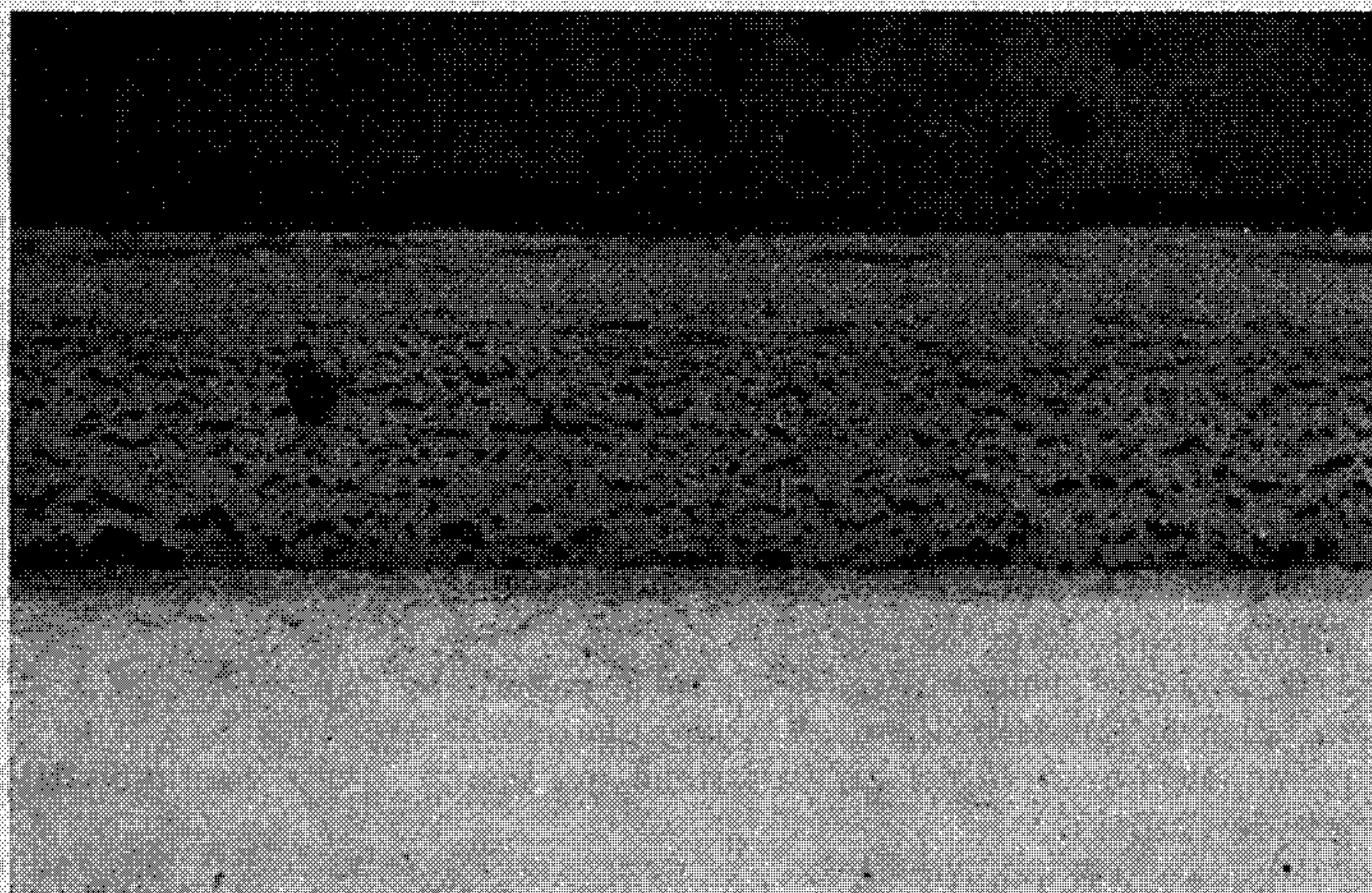


Fig. 3.

Comme nous l'avons indiqué la loi cinétique globale déterminée par microgravimétrie correspond essentiellement à l'édification du film superficiel. A température inférieure à 800°C, la loi étant parabolique, la croissance de la couche s'effectuerait par diffusion des lacunes d'oxygène dans l'oxyde $Nb_2O_5TiO_2$ qui est très probablement déficitaire en oxygène comme Nb_2O_5 et TiO_2. Ceci semble confirmé par le fait que la cinétique est indépendante de la pression entre 10 et 100 Torr. Il est à noter que la dureté à l'interface oxyde-alliage reste constante au cours de la période parabolique, à 850°C, par exemple, ce qui confirme l'hypothèse d'une concentration constante en oxygène à cet interface. Le passage à une loi linéaire s'explique car après une durée initiale pendant laquelle la loi est parabolique, la couche d'oxyde atteint une épaisseur critique, au-delà de laquelle des fissurations se produisent dans l'oxyde. L'admission de l'oxygène peut s'effectuer directement à l'interface oxyde compact-oxyde poreux. La diffusion a ensuite lieu à travers la couche compacte d'épaisseur quasi constante et le flux d'oxygène arrivant à l'interface métal-oxyde

doit être ainsi fixé. Aux températures supérieures à 850°C, la couche compacte d'épaisseur trop faible n'a pu être mise clairement en évidence. De plus, des fissurations apparaissent dans l'oxyde après refroidissement. Toutefois, l'interprétation précédente à 850°C paraît devoir s'appliquer aux autres températures. Elle est en accord avec le fait que les énergies d'activation des lois paraboliques et linéaires sont pratiquement identiques.

La vitesse correspondant à la loi linéaire, constante pendant un certain temps, diminue ensuite progressivement surtout à haute température. Cette décroissance peut s'expliquer en partie par une diminution de la surface réactionnelle au cours de la réaction, par suite de l'amincissement de l'échantillon et également par un accroissement progressif de l'épaisseur de la couche compacte de l'oxyde.

L'ensemble de ces résultats apporte en définitive une contribution à la connaissance du mécanisme d'oxydation des alliages niobium-titane.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) SIMS, KLOPP et JAFFEE, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 51, 1959, p. 256-281.

(2) ARGENT et PHELPS, *J. Less Common Metals*, 2, 1960, p. 181-190.

(3) KOFSTAD et KJOLLESDAL, Technical Scientific note 3, 1960, Central Institute for Industrial Research, Oslo-Blindern-Norway.

(4) VASIL'EVA et PROSKOSKIN, *Alloys of Niobium*, 1965, p. 166; Israël Program for Scientific Translations, Jérusalem.

(5) FELTEN, *J. Less Common Metals*, 17, 1969, p. 125-197.

(6) SMITH, *J. Less Common Metals*, 2, 1960, p. 191-206.

(7) La principale impureté est du tungstène qui résulte d'une contamination lors de l'élaboration de l'alliage.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences d'Orléans,* et *Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures,* 45-*Orléans* 02, *Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de l'hypophosphite de zinc monohydraté* $Zn(H_2PO_2)_2H_2O$. Note (*) de M. Gérard Brun, Mlle Mireille Dumail et M. Maurice Maurin, présentée par M. Georges Champetier.

L'hypophosphite de zinc $Zn(H_2PO_2)_2H_2O$ cristallise dans le système monoclinique groupe spatial $P 2_1/c$ (C_{2h}^5). Les paramètres déterminés avec précision $a = 7{,}701$ Å, $b = 7{,}388$ Å, $c = 10{,}486$ Å, $\beta = 104°15$ permettent l'indexation du diagramme Debye-Scherrer. L'analyse du spectre infrarouge amène à confirmer ces résultats en les complétant.

Au cours d'une étude entreprise sur les propriétés des hypophosphites de métaux divalents nous avons obtenu un sel de zinc monohydraté $Zn(H_2PO_2)_2$, H_2O bien cristallisé. Le sel hexahydraté $Zn(H_2PO_2)_2$, $6 H_2O$ préparé par Wurtz ([1]) et Rose ([2]) et qui serait isomorphe des sels homologues de cobalt et nickel ne paraît pas stable dans la solution aqueuse à la température ambiante. La solution d'hypophosphite de zinc laisse toujours cristalliser le sel monohydraté à 20°C; à 50°C on obtient le sel anhydre. La thermolyse du monohydrate présente un palier de perte de poids entre 35 et 45°C correspondant au départ de la molécule d'eau d'hydratation.

Les cristaux du monohydrate ont la forme de parallélépipèdes à faces losanges. Les enregistrements diffractométriques réalisés au rétigraphe de Rimsky mettent en évidence une symétrie monoclinique. Les conditions de réflexion :

$$0k0 \quad \text{pour } k \text{ pair,}$$
$$h0l \quad \text{pour } l \text{ pair,}$$

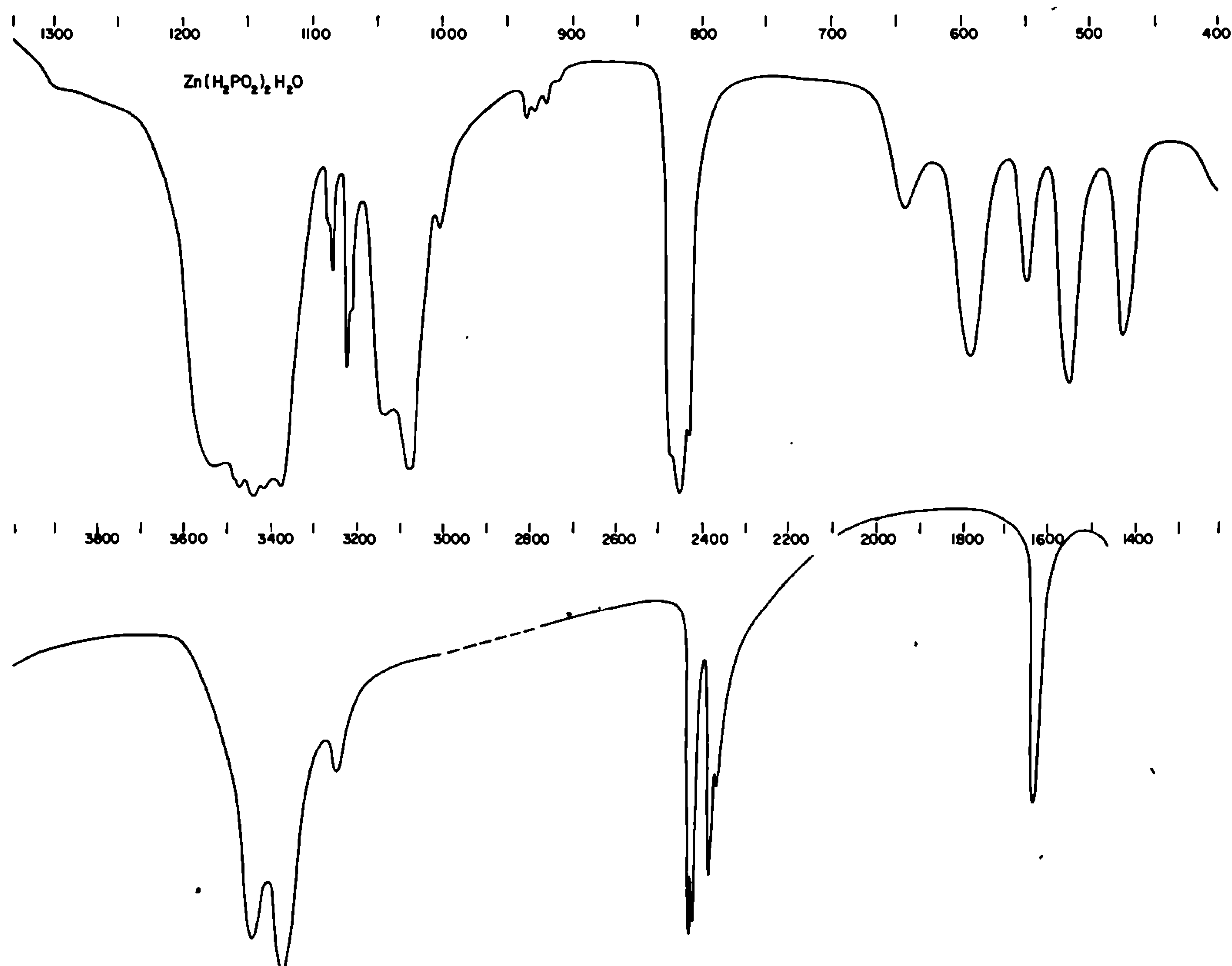
correspondent au seul groupe d'espace $P 2_1/c$; C_{2h}^5. Des affinements successifs utilisant les données du diagramme de diffraction X sur poudre ([3]) nous ont permis de préciser les valeurs des paramètres suivants :

$$a = 7{,}701 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}388 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$c = 10{,}486 \pm 0{,}008 \text{ Å},$$
$$\beta = 104°15 \pm 0°05.$$

Les mesures expérimentales de masse volumique, par pyenométrie dans le benzène, donnent $\rho_{exp} = 2{,}47$ g/cm^3. Cette valeur, compte tenu du volume de maille ($V = 578{,}49$ Å^3) conduit à $Z = 4$ et à la masse volumique calculée 2,45 g/cm^3.

Le tableau présente les distances interréticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et les indexations.

La spectroscopie infrarouge permet de confirmer et de compléter ces résultats. Les groupements anioniques $H_2PO_2^-$ doivent être de deux types, chacun situé dans la maille en position générale (c_1). Le tableau de corrélation entre groupe de point, groupe de site et groupe facteur montre que dans le cristal chaque mode de vibration doit éclater en



quatre composantes, symétriques (A_g, B_g) et antisymétriques (A_u, B_u) par rapport aux éléments de symétrie de la maille. Comme on a deux types de groupement le dénombrement est le suivant :

$$\Gamma_{IR} = 2(9\,A_u + 9\,B_u)$$
$$\Gamma_R = 2(9\,A_g + 9\,B_g)$$

Le spectre d'absorption obtenu à basse température vérifie ces hypothèses : on voit (*fig.*) apparaître les torsions $\gamma \rightarrow PH_2$ (936, 930, 922 et 910 cm^{-1}), ce qui est une preuve de l'abaissement de symétrie des groupements $H_2PO_2^-$; ce mode de vibration est bien éclaté en quatre maximums. C'est le cas de la plupart, d'entre eux, les bandes se présentant sous la forme de deux fois deux pics [exemple $\nu_{as}(PH_2)$ à 2 435-2 425 et 2 370-2 387 cm^{-1}; $\gamma_\perp(PH_2)$ 1087-1085 et 1075-1072 cm^{-1}]. On peut considérer que chaque ensemble de deux pics de fréquences très rapprochées

TABLEAU.

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I_r.
1 0 0	7,4670	7,4555	20
0 1 1	5,9768	5,9724	100
1 1 0	5,2518	5,2540	15
$\bar{1}$ 1 1	5,0324	5,0348	100
$\bar{1}$ 0 2	4,7813	4,7839	90
1 1 1	4,3698	4,3708	10
0 1 2	4,1881	4,1872	10
$\bar{1}$ 1 2	4,0140	4,0187	40
1 0 2	3,7930	3,7951	10
2 0 0	3,7335	3,7323	10
$\bar{2}$ 0 2	3,4367	3,4370	10
1 1 2	3,3743	3,3731	30
2 1 0	3,3322	3,3334	15
$\bar{1}$ 2 1	3,2539	3,2522	30
$\bar{1}$ 1 3	3,1011	3,1014	10
0 1 3	3,0806	3,0825	30
1 2 1	3,0523	3,0516	40
2 1 1	2,9799	2,9779	60
$\bar{1}$ 2 2	2,9232	2,9236	40
2 1 3	2,6874	2,6867	60
$\bar{2}$ 2 1	2,6555	2,6542	50
1 1 3	2,6478		
2 2 0	2,6259	2,6247	40
0 0 4	2,5420	2,5390	40
$\bar{2}$ 2 2	2,5162	2,5155	20
0 2 3	2,4974	2,4959	30
$\bar{1}$ 1 4	2,4510	2,4588	50
$\bar{3}$ 1 1	2,4247	2,4255	15
$\bar{2}$ 0 4	2,3907	2,3907	10
3 1 0	2,3587	2,3569	15
$\bar{3}$ 1 2	2,3585		
$\bar{1}$ 3 1	2,3184	2,3183	10
$\bar{2}$ 2 3	2,2737	2,2738	15
1 0 4	2,2447	2,2456	15
0 3 2	2,2153	2,2154	15
2 2 2	2,1849	2,1856	10
1 1 4	2,1478	2,1459	30
$\bar{3}$ 2 2	2,0640	2,0630	30
$\bar{2}$ 2 4	2,0070	2,0072	20
0 3 3	1,9923	1,9909	30
$\bar{3}$ 1 4	1,9718	1,9709	10
2 3 1	1,9642	1,9640	15
0 1 5	1,9607	1,9596	30
$\bar{3}$ 2 3	1,9471	1,9469	15
$\bar{4}$ 0 2	1,9010	1,9094	15
$\bar{4}$ 1 1	1,8595	1,8581	20
1 3 3	1,8595		
$\bar{1}$ 3 4	1,7908	1,7904	60
3 2 2	1,7902		
$\bar{4}$ 1 3	1,7816	1,7819	15
0 2 5	1,7815		
$\bar{3}$ 3 1	1,7771	1,7768	15
$\bar{3}$ 1 5	1,7543	1,7542	15
$\bar{4}$ 1 1	1,7132	1,7102	10
2 0 6	1,7083		
0 0 6	1,6946	1,6937	10
$\bar{2}$ 4 1	1,6628	1,6625	15
$\bar{2}$ 3 3	1,6613	1,6608	15
1 4 2	1,6608		
4 0 2	1,6283	1,6281	15
0 4 3	1,6218	1,6212	15
$\bar{3}$ 0 6	1,5938	1,5934	15
$\bar{1}$ 2 6	1,5796	1,5785	15
$\bar{2}$ 3 5	1,5541	1,5536	15

correspond à la vibration d'un type de groupement, éclatée par effet de cristal. La préparation du composé complètement deutérié $Zn(D_2PO_2)_2D_2O$ puis la réalisation de son spectre infrarouge rendent possible une attribution à peu près complète; il est intéressant de noter sur les spectres des composés partiellement deutériés deux pics d'absorption (803 et 814 cm^{-1}) que nous avons attribué au mode de déformation δ(PHD).

Les bandes de vibration dues à l'eau d'hydratation sont fines et de fréquences bien déterminées assez proches de celles de l'eau libre. Il s'agit de molécules peu liées. Dans la région des vibrations de valence on observe

trois maximums dont deux plus intenses : [ν_s(OH) à 3 440 cm^{-1}, ν_{as}(OH) à 3 373 cm^{-1} et 2δ(OH) à 3 250 cm^{-1}]. Les librations apparaissent à 643 et 595 cm^{-1}.

Un ensemble de résultats concernant les hypophosphites de métaux divalents anhydres et hydratés doit faire l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) WURTZ, *Ann. Chim. Phys.*, 3 n° 16, 1846, p. 195.
(2) ROSE, *Pogg. Arm.*, 11, 1827, p. 92.
(3) A. NORBERT, et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique d'une série de séléniates doubles tricliniques* : $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$ *avec* M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu *et* Zn. Note (*) de MM. Serge Peytavin, Hossein Chamchiri, Louis Cot et Christian Avinens, présentée par M. Georges Champetier.

Par étude sur monocristal, il est montré que les séléniates doubles $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$ pour lesquels M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn cristallisent dans le système triclinique. Les constantes cristallographiques sont définies avec précision. Cette maille semble dérivée de la maille des sulfates doubles dihydratés par déformation des angles α et γ; le paramètre *b* « séléniate » est sensiblement la moitié de *b* « sulfate » (Z = 1 pour les séléniates et Z = 2 pour les sulfates).

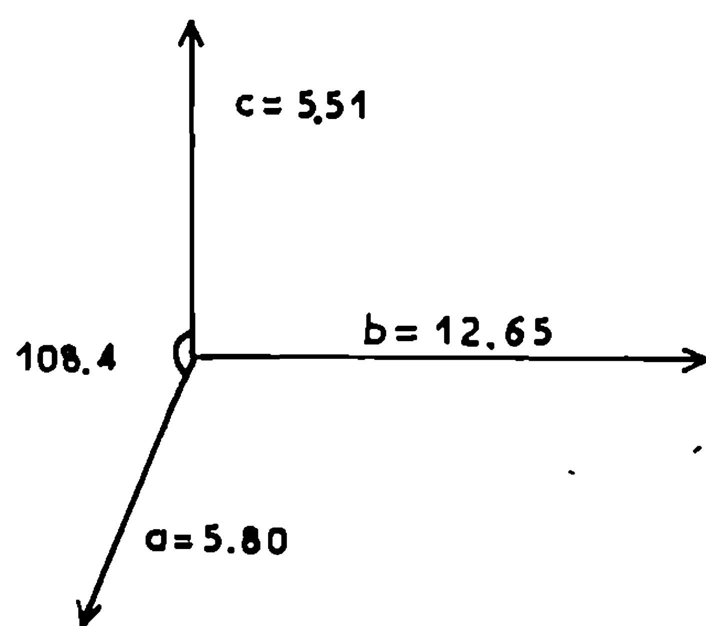
Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit les modes de préparation d'une nouvelle série de séléniates doubles dihydratés de formule $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$. Par étude radiocristallographique et spectrographie d'absorption infrarouge, nous avons pu définir les trois séries de phases isotypes :

1° $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$ avec M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni ou Zn;
2° » » » M^{II} = Mn ou Cd;
3° » » » M^{II} = Cu.

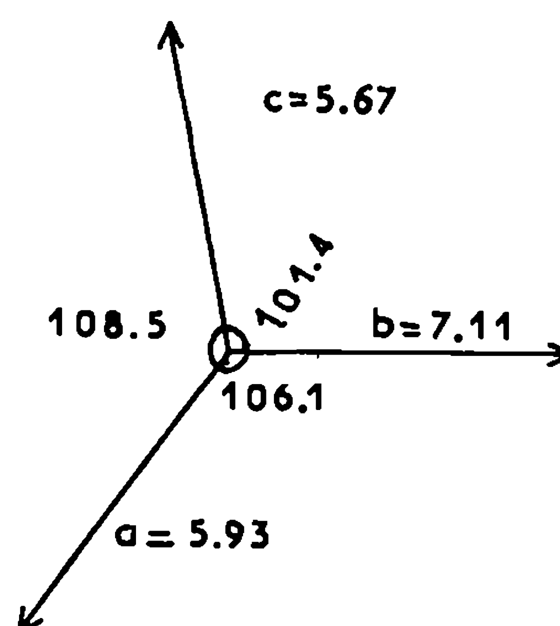
L'étude des systèmes $Na_2Cu(SeO_4)_2.2H_2O$-$Na_2Zn(SeO_4)_2.2H_2O$, $Na_2Cu(SeO_4)_2.2H_2O$-$Na_2Cd(SeO_4)_2.2H_2O$ et $Na_2Cd(SeO_4)_2.2H_2O$-$Na_2Zn(SeO_4)_2.2H_2O$ a montré, dans chaque cas, l'existence de solutions solides limites. Les composés de la deuxième série, cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$ avec deux motifs par maille : ils sont isotypes des sulfates correspondants [1].

Cette Note a pour objet la présentation des résultats cristallographiques concernant les sels doubles des 1re et 3e séries. L'étude a été réalisée sur les monocristaux obtenus pour les séléniates doubles de zinc $Na_2Zn(SeO_4)_2.2H_2O$ et de cuivre $Na_2Cu(SeO_4)_2.2H_2O$. Ces composés cristallisent dans le système triclinique. Les paramètres de leur maille ont été déterminés par les méthodes du cristal tournant et du rétigraphe puis obtenus avec une bonne précision par utilisation d'un programme d'affinement triclinique. La masse volumique mesurée (d_{obs}) à 20°C par pyenométrie dans le benzène conduit à un nombre de motifs par maille Z = 1.

Les diffractogrammes de $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$ avec M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni ont été indexés dans le même système cristallographique par isotypie avec $Na_2Zn(SeO_4)_2.2H_2O$. Le tableau résume les données cristallographiques de chacun des six séléniates doubles considérés ainsi que les volumes de maille et les masses volumiques calculées (d_x) et mesurées (d_{obs}).



Maille monoclinique (P $2_1/c$) de $Na_2Cu(SO_4)_2.2H_2O$ (Z = 2).
V = 383,8 $Å^3$.



Maille triclinique de $Na_2Cu(SeO_4)_2.2H_2O$ (Z = 1).
V = 207,3 $Å^3$.

Nous avons déjà montré que les composés de la série $Na_2M^{II}(SO_4)_2.xH_2O$ cristallisent dans le système monoclinique (P $2_1/c$) avec deux motifs par maille. Ils sont tétrahydratés pour M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni ou Zn (2), dihydratés pour M^{II} = Mn, Cd ou Cu (3). Nous voyons ici que la substitution de l'anion SO_4^{2-} par l'anion SeO_4^{2-} conduit à l'existence, dans les mêmes conditions, de composés uniquement dihydratés. Du point de vue structural, ces séléniates doubles cristallisent dans le système triclinique si M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni ou Zn (1re série); dans le système triclinique également, mais avec des paramètres cristallins sensiblement différents, dans le cas où M^{II} = Cu (3e série) : on peut invoquer ici la distorsion probable provoquée par effet Jahn-Teller du groupement octaédrique autour du cation Cu^{2+}.

TABLEAU.

Constantes cristallographiques de la série $Na_2M^{II}(SeO_4)_2.2H_2O$ (Z = 1).

M^{II}.....	Mg.	Fe.	Co.	Ni.	Zn.	Cu.
$a \pm 0,005$ Å.........	5,917	5,906	5,924	5,905	5,927	5,934
$b \pm 0,005$ Å.........	7,222	7,245	7,200	7,172	7,179	7,112
$c \pm 0,005$ Å.........	5,557	5,612	5,547	5,507	5,570	5,669
$\alpha \pm 0,05°$...........	99,23	98,96	99,01	99,07	99,23	101,45
$\beta \pm 0,05°$...........	106,28	106,59	106,51	106,35	106,76	108,48
$\gamma \pm 0,05°$...........	108,35	108,20	108,56	108,56	108,17	106,09
$V_x \pm 0,5$ $Å^3$.........	208,1₅	210,6	206,9₅	204,3	207,0	207,3
$d_x \pm 0,009$ g/cm³.....	3,126	3,345	3,425	3,470	3,471	3,461
$d_{obs} \pm 0,006$ g/cm³....	3,117	3,340	3,418	3,462	3,458	3,460

Une étude structurale détaillée de $Na_2Cu(SeO_4)_2.2H_2O$ et de $Na_2Zn(SeO_4)_2.2H_2O$ actuellement en cours précisera ce point et aussi l'évolution structurale de la maille monoclinique (composés de la 2e série) vers la maille triclinique (composés des 1re et 3e séries).

La figure permet la comparaison des mailles cristallines des sels doubles sulfates et séléniates dihydratés. Elle montre le passage de l'une à l'autre par déformation des angles α et γ, abaissement de symétrie et réduction sensiblement de moitié, du paramètre b; le nombre de motifs par maille passant de $Z = 2$ à $Z = 1$.

L'influence de l'anion dans ces sels doubles à anions tétraédriques divalent se manifeste donc à la fois sur le degré d'hydratation du composé et sur son arrangement structural. C'est à une conclusion semblable que nous étions déjà arrivés dans une étude sur les chromates doubles [4].

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) Chamchiri et Peytavin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1574.
(2) Cot, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 104.
(3) Cot, Peytavin et Maurin, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 551.
(4) Guillem, Cot, Avinens et Norbert, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1870.

*(Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques du
Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la précipitation du tétramandélate de hafnium.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Xuriguera**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que, même à l'ébullition, la précipitation du mandélate de hafnium [(1) à (4)] est beaucoup plus lente que celle du composé correspondant de zirconium. Nous nous sommes proposés d'étudier la vitesse de cette précipitation dans des conditions où elle s'effectue avec une vitesse mesurable. Les conditions employées pour la série d'expériences rapportée ci-dessous sont les suivantes :

Hafnium initial (sous forme de $HfOCl_2$)............	0,0453 at-g/l
Acide mandélique initial..........................	0,23 M
Acidité chlorhydrique.............................	3 M
Température.......................................	25°C

Nous avons d'abord vérifié que tous les précipités obtenus étaient bien du tétramandélate de hafnium. Les résultats expérimentaux obtenus, par la suite, sont donnés par le tableau suivant qui reporte la concentration subsistante du hafnium (en 10^{-4} at-g/l) en fonction du temps θ (en minutes) :

Tableau I.

θ.	Hf.	θ.	Hf.	θ.	Hf.
0.........	453	30.........	202	80.........	99
5.........	422	40.........	168	90.........	90
10.........	371	50.........	144	100.........	84
15.........	301	60.........	126	110.........	78
20.........	258	70.........	111		

chacun de ces nombres étant la moyenne d'un certain nombre d'essais.

De la courbe $Hf = f(\theta)$ correspondant à ce tableau, on déduit par détermination graphique la vitesse de précipitation $V = -d(Hf)/d\theta$ et on obtient les résultats suivants (V étant exprimé en 10^{-4} at-g de hafnium précipité par minute) :

Tableau II.

θ.	V.	θ.	V.	θ.	V.
5.......	6,4	30.......	4,5	70.......	1,2
10.......	14	40.......	3,2	80.......	0,9 ∼ (1)
15.......	12,4	50.......	2,2	90.......	0,8
20.......	6,4	60.......	1,5	100.......	0,6 ∼ (0,7)

Malgré l'imprécision de la détermination graphique d'une tangente et de son coefficient angulaire, il apparaît évident qu'il ne saurait s'agir

d'une réaction chimique du type classique puisque la vitesse commence par croître jusque vers 12 mn 30 s puis décroît rapidement. L'étude de la courbe $V = f(\theta)$ montre que c'est seulement au-delà de 35 mn que l'on peut représenter la vitesse par une formule du type $\log V = a + b \log \theta$.

La détermination des coefficients a et b donne

$$\log V = 3,28 - 1,73 \log \theta,$$

formule qui donne à partir de 35 mn des valeurs de V correspondant aux valeurs expérimentales.

De cette formule, on déduit, par un calcul simple, que la concentration du hafnium subsistant en solution au-delà de 35 mn est donnée par la formule

$$\text{Hf} = \frac{2,435}{\theta^{0,73}},$$

formule qui donne des valeurs très voisines des résultats expérimentaux.

Quoi qu'il en soit, on arrive à la conclusion qu'au-delà de 35 mn la vitesse de précipitation ne dépend plus que de la concentration du hafnium subsistant en solution.

Sans pouvoir pour le moment apporter de certitude, il nous semble probable que nous ne sommes pas en présence de l'évolution d'une réaction chimique, mais qu'il s'agit d'un phénomène de cristallisation.

La partie ascendante de la courbe de vitesse correspondrait à la formation, par unité de temps, de nombreux germes cristallins.

Puis, la vitesse de formation de ces germes cristallins diminuant, on assisterait à une vitesse décroissante de la précipitation.

Enfin, dans la dernière partie du temps, seuls les germes et cristaux existants, continueraient à grossir sans qu'il s'en forme de nouveaux, ce qui expliquerait alors que la vitesse de précipitation apparaisse comme fonction uniquement de la concentration subsistante en hafnium.

En fait, on pourrait même penser que, dès le début, des molécules de tétramandélate de hafnium existent dans la solution (en solution sursaturée) et, ce fait que nous avons appelé jusqu'ici la concentration en hafnium serait, en fait, la concentration en molécules de tétramandélate.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) XURIGUERA, *Comptes rendus*, 271, 1970, p. 297.
(2) R. B. HAHN et P. T. JOSEPH, *J. Amer. chem. Soc.*, 79, n° 12, 1957, p. 98.
(3) JOHN C. ROWE et L. GORDON, *Talanta*, 12, 1965, p. 101.
(4) COLLOPY et KLINGENBERG, *J. Inn. Nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 184.

(*Laboratoire de Chimie des Solutions,*
Chimie 12,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* $TlF\text{-}TlF_3$. Note (*) de MM. **Jean Grannec** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système $TlF\text{-}TlF_3$ a permis de mettre en évidence quatre phases nouvelles à valences mixtes : Tl_2F_3, Tl_3F_5, TlF_2 et Tl_3F_7.

Lors d'études précédentes, nous avions étudié l'action des fluorures alcalins sur le fluorure de thallium TlF_3 [(1), (2)]. Nous avons étendu ce travail en remplaçant l'élément alcalin par le thallium monovalent.

Le fluorure de thallium TlF est un produit commercial que nous purifions par dégazage sous vide après fusion. Le fluorure TlF_3 a été préparé par action du fluor sous pression d'un bar à 350°C sur l'oxyde Tl_2O_3 (2). Les deux fluorures, très hygroscopiques, doivent être manipulés en boîte à gants. Les mélanges en proportions déterminées ont été portés à 300°C pendant 24 h en tubes d'or scellés sous argon. Des recuits de 100 h ont ensuite été effectués entre 100 et 550°C.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus a permis de mettre en évidence quatre phases, toutes inédites : Tl_2F_3, Tl_3F_5, TlF_2 et Tl_3F_7.

A. La phase Tl_2F_3 ($Tl_3^+Tl^{3+}F_6$). — Elle cristallise dans le système cubique simple avec un paramètre $a = 4{,}604 \pm 0{,}003$ Å. On pourrait penser que la densité mesurée ($d_{exp} = 7{,}80 \pm 0{,}08$) impliquerait un motif Tl_2F_3 par maille ($d_{calc} = 7{,}92$). Le composé obtenu serait alors une perovskite $Tl^+(Tl^+_{0,5}Tl^{3+}_{0,5})F_3$, le tiers du thallium monovalent occupant statistiquement les mêmes sites que le thallium trivalent. Cette hypothèse semble en fait peu vraisemblable, les deux cations ayant des tailles très différentes ($r_{Tl^+} = 1{,}50$ Å et $r_{Tl^{3+}} = 0{,}88$ Å en coordinence 6) (3).

L'analogie avec les phases de type $(NH_4)_3FeF_6$ (4) est beaucoup plus plausible, la formule du composé étant alors $Tl_3^+Tl^{3+}F_6$. Dans ces conditions le paramètre serait le double de celui mesuré : $a = 9{,}208$ Å, des raies de surstructure devant théoriquement apparaître dans le spectre X par suite de la localisation des cations Tl^+ et Tl^{3+} dans des sites cristallographiques différents. En fait par suite de la différence sensible des valeurs des facteurs de diffusion du thallium et du fluor et de l'écart très minime existant entre ceux du thallium + I et + III au contraire, ces raies échappent à l'observation.

Un pic de transformation très faible est décelé à l'analyse thermique différentielle à 120 ± 10°C. Mais malgré des recuits prolongés à 100°C aucune raie nouvelle caractéristique d'une variété de basse température n'a pu être mise en évidence par diffraction X.

B. La phase Tl_3F_5 ($Tl_2^+Tl^{3+}F_5$). — Aucune isotypie n'a été relevée avec des phases de même formulation. Le spectre Debye-Scherrer est donné au tableau I.

TABLEAU I.



$Tl_2^+Tl^{3+}F_5$.

d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
3,424	55	1,944	15	1,584	3
3,316	100	1,939	28	1,505	7
3,276	75	1,914	8	1,481	4
3,168	45	1,879	14	1,477	6
3,114	6	1,855	22	1,471	6
2,333	22	1,850	24	1,466	5
2,326	36	1,711	6	1,437	5
2,261	3	1,658	11	1,392	2
1,962	16	1,638	6		

C. LA PHASE $TlF_2(Tl^+Tl^{3+}F_4)$. — Le spectre X de cette phase présente de grandes analogies avec celui d'une phase de type fluorine. Les relations $a_{TlTlF_4} \simeq a_{cub}\sqrt{2}$; $b_{TlTlF_4} \simeq a_{cub}\sqrt{2}$ et $c_{TlTlF_4} \simeq a_{cub}$ permettent d'indexer le spectre dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 8,348 \pm 0,005$ Å, $b = 8,228 \pm 0,005$ Å, $c = 6,262 \pm 0,004$ Å. La densité mesurée ($d_{exp} = 7,37 \pm 0,08$) implique quatre motifs $Tl^+Tl^{3+}F_4$ par maille ($d_{calc} = 7,48$).

D. LA PHASE $Tl_3F_7(Tl^+Tl_2^{3+}F_7)$. — Le spectre Debye-Scherrer de cette phase possède d'incontestables analogies avec ceux de KIn_2F_7 ([6]) et de KTl_2F_7 ([1]). Mais il n'a pas été possible de l'indexer. Il est consigné au tableau II.

TABLEAU II.



$Tl^+Tl_2^{3+}F_7$.

d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,60	10	2,169	3	1,771	25
4,22	25	2,150	3	1,753	3
3,411	84	2,134	3	1,697	7
3,394	100	2,111	18	1,642	2
3,373	95	1,965	12	1,630	3
3,284	65	1,961	14	1,519	5
3,261	65	1,943	12	1,513	5
2,799	5	1,927	12	1,496	7
2,645	5	1,904	25	1,484	7
2,581	4	1,895	28	1,430	4
2,397	28	1,867	8	1,424	7
2,385	32	1,792	13	1,399	3
2,333	8	1,774	12		

Les quatre composés obtenus se présentent sous forme de poudres blanches, très hygroscopiques. Ce sont des isolants, propriété qui implique d'ailleurs la présence du thallium + I et + III dans des sites cristallographiques différents.

L'étude du système $TlF-TlF_3$ a donc permis de mettre en évidence quatre phases inédites : $Tl_3^+Tl^{3+}F_6$ de symétrie cubique, $Tl^+Tl^{3+}F_4$ dont la structure dérive de celle de CaF_2, $Tl_2^+Tl^{3+}F_5$ et $Tl^+Tl_2^{3+}F_7$. Dans ces composés la coordinence du thallium trivalent est égale à 6 lorsque l'ion monovalent est abondant, elle est supérieure à 6 dans le cas contraire, constatation que nous avions déjà formulée lors de l'étude des systèmes relatifs à TlF_3 et aux fluorures alcalins [(1), (6)].

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) J. GRANNEC, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.* (sous presse).
(2) J. GRANNEC, *Thèse Doctorat d'État, Sciences physiques*, Bordeaux, 1970.
(3) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(4) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2738.
(5) J. GRANNEC, J.-C. CHAMPARNAUD et J. PORTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3862.
(6) Travail effectué dans le cadre de la RCP nº 219 du C. N. R. S.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

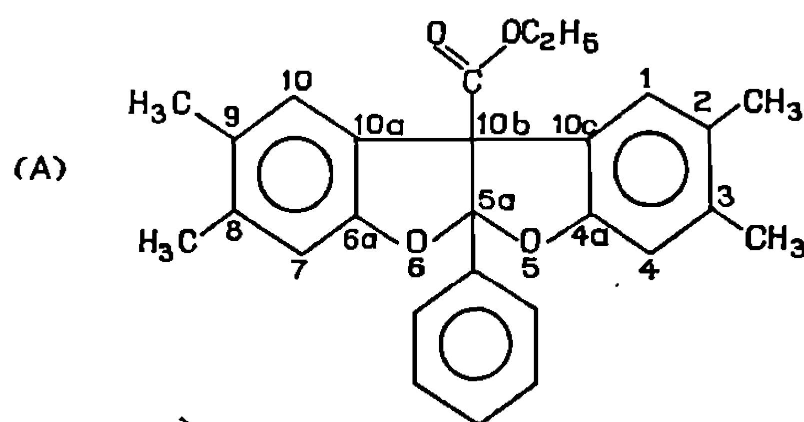
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du phényl-3 propanedioneoate d'éthyle avec quelques phénols.* Note (*) de M. **Claude Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Par condensation de divers phénols avec le phényl-3 propanedioneoate d'éthyle, il se forme des dérivés du benzofuro-(2.3-*b*) benzofuranne qui peuvent être ensuite transformés en phényl-2 aryl-3 benzo-(*b*) furannes.

L'action des phénols sur les esters α, β-dicétoniques a déjà fait l'objet de bien des travaux qui ont conduit à la préparation de composés variés selon A. Guyot et coll. [(1), (2)], E. Cerutti (3) et B. Laude (4). Nous nous sommes proposé d'étudier les composés provenant de l'action des phénols sur le phényl-3 propanedioneoate d'éthyle ou benzoylglyoxylate d'éthyle $C_6H_5—CO—CO—CO_2C_2H_5$. Cet ester est obtenu par oxydation du phényl-3 propanone-3 oate d'éthyle ou benzoylacétate d'éthyle; divers agents d'oxydation sont signalés dans la littérature, nous avons utilisé les « gaz nitreux » selon la méthode préconisée par A. Wahl (5).

Après avoir chauffé pendant 12 h à 60° un mélange de benzoylglyoxylate d'éthyle (1 mol) et de phénol (2 mol) dans une solution acétique de chlorure de zinc on isole un composé solide. L'analyse élémentaire montre que cette substance provient de l'addition de deux molécules de phénol sur une molécule de benzoylglyoxylate d'éthyle avec élimination de deux molécules d'eau.

De nombreux phénols ont été mis en œuvre mais quatre d'entre eux seulement ont donné des résultats : les méta- et paracrésol, les diméthyl-2.3 et diméthyl-3.4 phénols. C'est avec ce dernier que les rendements ont été les meilleurs, c'est pourquoi nous l'avons choisi comme exemple.

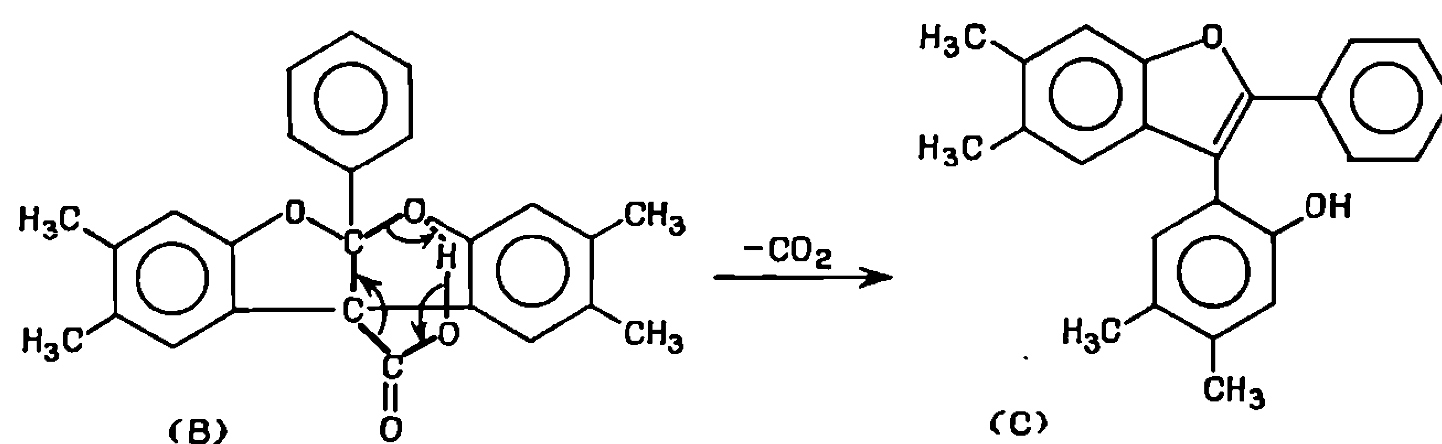


Parmi les différentes structures qu'il est possible d'attribuer au produit de condensation de 2 mol de diméthyl-3.4 phénol avec 1 mol de benzoylglyoxylate d'éthyle, nous proposons la formule (A) qui est celle du tétraméthyl-2.3.8.9 phényl-5 (*a*) dihydro-5 (*a*)-10 (*b*) benzofuro-(2.3-*b*) benzofuranne carboxylate-10 (*b*) d'éthyle.

L'ester (A) saponifié par la potasse méthanolique conduit bien à l'acide correspondant (B) avec un rendement sensiblement quantitatif. Cet acide

traité par le sulfate de méthyle en milieu alcalin redonne le composé de départ (A), ce qui montre que le squelette de la molécule n'a pas été affecté par la saponification.

L'acide (B) soumis à l'action d'une solution à 1 % d'acide chlorhydrique concentré dans l'acide acétique pur se décarboxyle avec un très bon rendement pour conduire à une substance (C) qui sera identifiée comme étant un dérivé diarylé du benzofuranne. Cela implique l'ouverture d'un des cycles dihydrofuranniques, phénomène qui peut être expliqué par un mécanisme mettant en jeu un transfert électronique concerté circulaire à six centres, ce qui avait déjà été proposé par B. Laude [4].



La substance (C) serait donc le phényl-2 (hydroxy-2 diméthyl-4.5 phényl)-3 diméthyl-5.6 benzo-(*b*) furanne. Son groupement hydroxyle peut être méthylé par l'iodure de méthyle en solution dans l'acétone et en présence de carbonate de potassium. Pour confirmer la structure du phényl-2 (méthoxy-2 diméthyl-4.5 phényl)-3 diméthyl-5.6 benzofuranne (D) ainsi obtenu, nous l'avons soumis à une dégradation oxydante par l'anhydride chromique en solution acétique. Après saponification on isole de l'acide benzoïque et un composé huileux (E) qui doit être l'hydroxy-2 méthoxy-2′ tétraméthyl-4.5.4′.5′ benzophénone. Son spectre d'absorption infrarouge présente, en effet, les deux bandes caractéristiques des hydroxy-2, benzophénones que nous avons signalées dans une Note précédente [6], l'une vers 3 000 cm^{-1} large et peu intense attribuable à ν(OH) lié, l'autre à 1610 cm^{-1} attribuable à ν(C=O), fortement déplacée vers les faibles fréquences par chélation. La dinitro-2.4 phénylhydrazone de (E) a un point de fusion instantané de 245°.

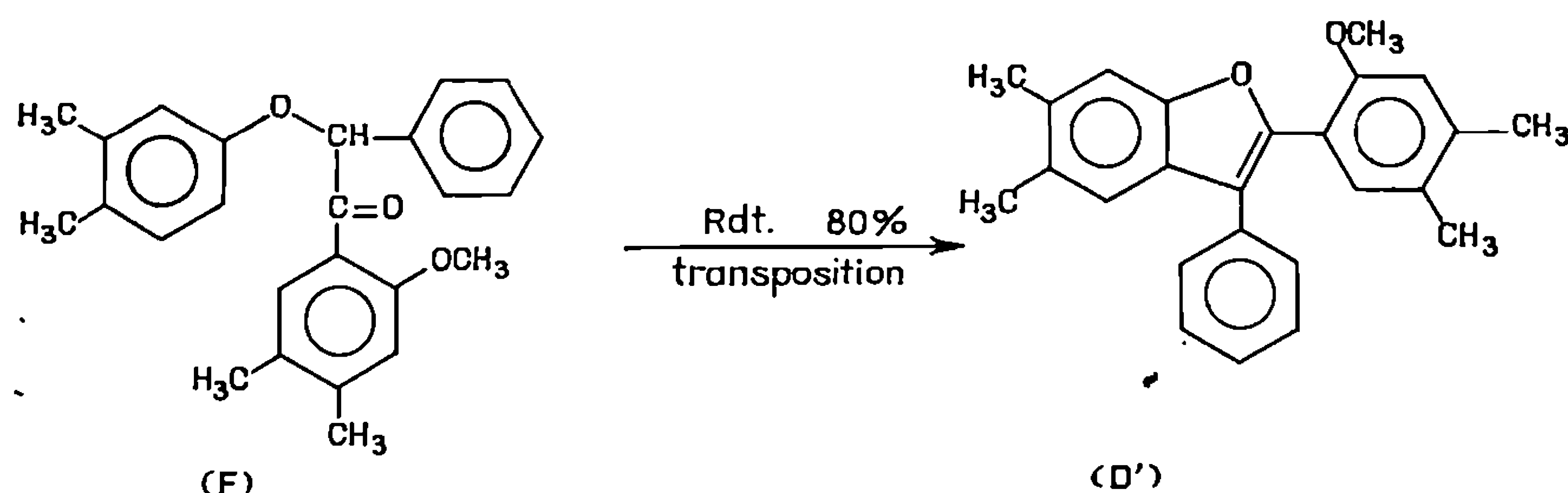
TABLEAU.

Phénol mis en œuvre.	(A). F_{inst} (°C).	(A). Rdt (%).	(B). F_{inst} (°C).	(B). Rdt (%).	(C). F_{inst} (°C).	(C). Rdt (%).	(D). F_{inst} (°C).	(D). Rdt (%).
m-crésol	155	18	119 [a]	80	107	50	–	–
p-crésol	169	6	254	80	109	60	–	–
Diméthyl-2.3 phénol	179	40	290	80	130	95	150	65
Diméthyl-3.4 phénol	200	35	268	85	152	95	151	60

[a] Acide cristallisé avec une molécule d'éthanol.

Dans le tableau, nous avons résumé les résultats obtenus par condensation du benzoylglyoxylate d'éthyle avec divers phénols.

Pour apporter une preuve supplémentaire de la structure des composés (D), nous avons tenté d'en faire la synthèse par cyclodéshydratation dans l'acide polyphosphorique d'une α-aryloxydésoxybenzoïne convenablement substituée selon la méthode décrite dans une Note précédente ([7]). Pour ce faire, nous avons préparé par condensation du chlorure de phénylacétyle sur le diméthyl-3.4 anisole, la méthoxy-2 diméthyl-4.5 désoxybenzoïne qui, par l'intermédiaire de son dérivé α-bromé, conduit facilement à l'α-(diméthyl-3.4 phénoxy) méthoxy-2 diméthyl-4.5 désoxybenzoïne (F).



Ce composé, par cyclodéshydratation dans l'acide polyphosphorique, devrait conduire au dérivé (D) du benzo-(*b*) furanne (F 151°). Or, nous obtenons un composé différent (D′) (F 132°), qui après oxydation chromique et saponification, conduit, d'une part à l'hydroxy-2 diméthyl-4.5 benzophénone obtenue par ailleurs ([6]) et déjà signalée dans la littérature ([8]) et, d'autre part, à l'acide méthoxy-2 diméthyl-4.5 benzoïque également connu [([9]), ([10])]. Nous devons donc admettre que lors de la cyclodéshydratation il se produit en même temps une transposition qui conduit au phényl-3 aryl-2 benzo-(*b*) furanne substitué (D′) isomère du composé (D) attendu.

(*) Séance du 1er février 1971.

([1]) A. GUYOT et A. GRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 7, 1910, p. 902.
([2]) A. GUYOT et A. ROUSTCHINSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 9, 1911, p. 331.
([3]) E. CERUTTI, *Thèse de doctorat ès sciences physiques*, Besançon, 1963.
([4]) B. LAUDE, *Thèse de doctorat ès sciences physiques*, Besançon, 1967.
([5]) A. WAHL, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 212.
([6]) C. PERROT et E. CERUTTI, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 320.
([7]) C. PERROT et E. CERUTTI, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1301.
([8]) B. I. ARVENTI et coll., *Studi Cercetari Stint. Chim.*, II, 1960, p. 53.
([9]) K. VON AUWERS et W. MAUSS, *Ann. Chem.*, 460, 1928, p. 261.
([10]) J. VENE, M. KERFANTO et D. RAPHALEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1813.

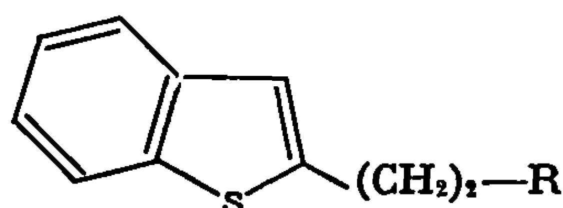
(*Institut de Chimie
de la Faculté des Sciences
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs.*)

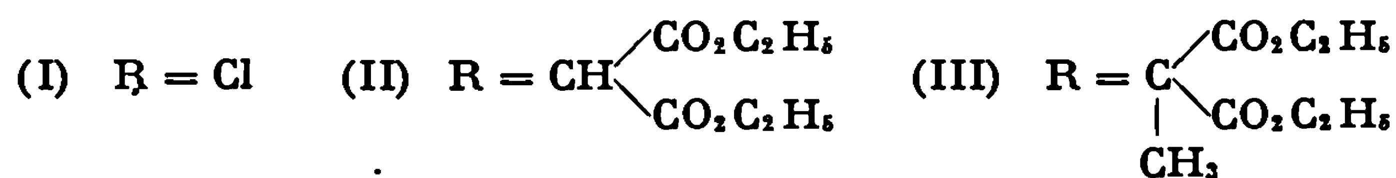
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dihydro-1.2 et 3.4 dibenzothiophènes, du dihydro-6.7 6H-benzo-[b] cyclohepta-[d]-thiophène et du dihydro-8.9 10H-benzo-[b] cyclohepta-[d]-thiophène.* Note (*) de

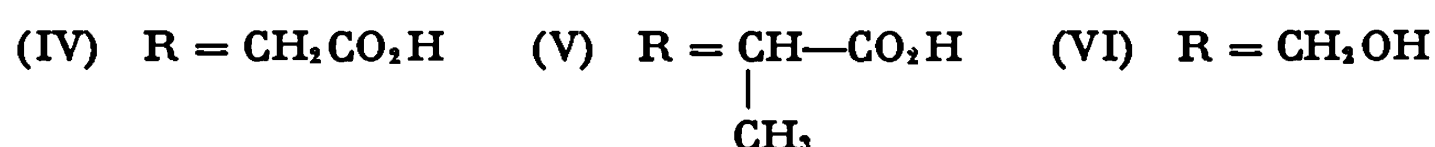
MM. Paul Cagniant et Gilbert Kirsch, présentée par M. Georges Champetier.

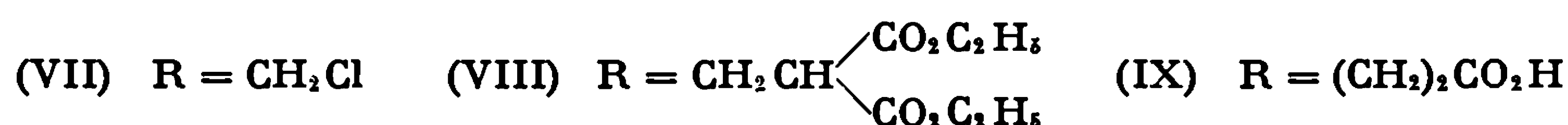
Les auteurs ont préparé les dihydro-1.2 et 3.4 dibenzothiophènes à partir des oxo-1 et oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiophènes. Les dérivés dihydrés des *6 H* et *10H* benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*]-thiophène ont été préparés selon le même processus.

L'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiophène et son dérivé-2 méthylé encore inconnus ont été préparés à partir du chlorure de β-(benzo-[*b*] thiényl-2)-éthyle ([1]) par synthèse malonique *via* les esters maloniques (II) et (III) et les acides maloniques correspondants. La décarboxylation de ces derniers conduit respectivement à l'acide (benzo-[*b*] thiényl-2) butyrique (IV) et à son dérivé α-méthylé (V).







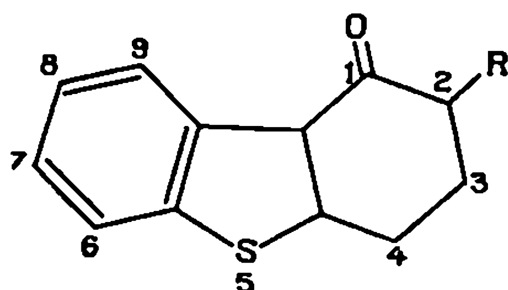


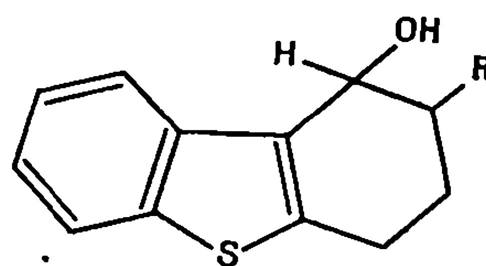
Les chlorures des acides (IV) et (V) ont été cyclisés avec respectivement 65 et 91 % de rendement (CS_2 et $SnCl_4$) en oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiophène (X) et son dérivé méthylé en -2(XI).

La réduction des cétones au moyen de $NaBH_4$ en les alcools correspondants (XII) et (XIII) se fait avec 98 % de rendement. Ces alcools sont déshydratés facilement (distillation sous vide en présence d'une goutte de PPA) en les composés dihydro-3.4 attendus (XIV) et (XV).

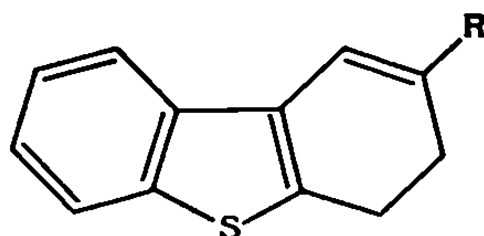
A partir du benzo-[*b*] thiényl-2 lithium et de l'oxyde de triméthylène, nous obtenons avec un rendement médiocre (30 %) le γ-(benzo-[*b*] thiényl-2)-

propanol (VI). Le chlorure (VII) est condensé avec le malonate d'éthyle sodé, ce qui permet l'accès par voie classique [ester (VIII)] et acide correspondant, à l'acide δ-(benzo-[*b*] thiényl-2) pentanoïque (IX).



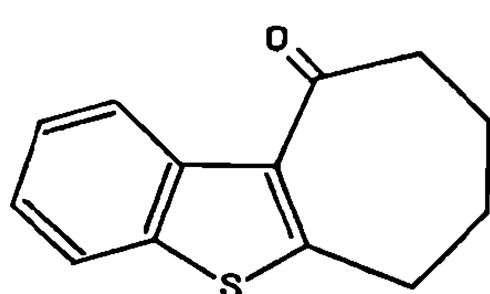


(X) R = H (XII) R = H
(XI) R = CH_3 (XIII) R = CH_3

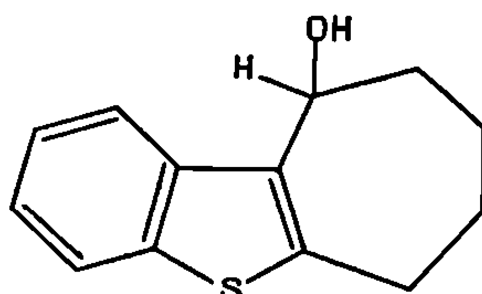


(XIV) R = H (XV) R = CH_3

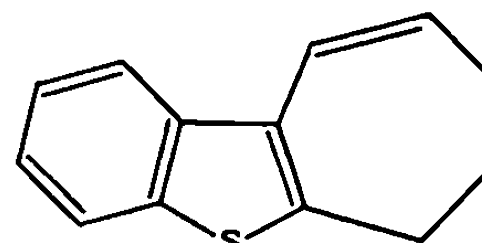
La cyclisation de (IX) avec 87 % de rendement au moyen du PPA à 100° en oxo-10 tétrahydro-7.8.9.10 6 H-benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*] thiophène (XVI) a été réalisé :



(XVI)



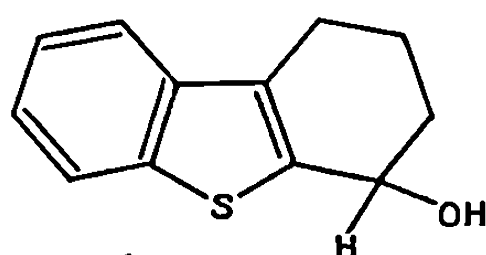
(XVII)



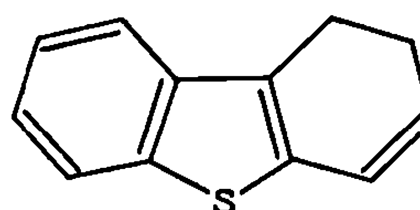
(XVIII)

L'alcool (XVII) [déshydraté ultérieurement avec 90 % de rendement comme précédemment en le composé dihydro-7.8 (XVIII)] a été obtenu par réduction par $NaBH_4$ de la cétone (XVI).

Le dihydro-1.2 dibenzothiophène (XX) a été obtenu avec un rendement de 50 % à partir de l'oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiophène [2] selon la même technique par l'intermédiaire de l'alcool (XIX) :

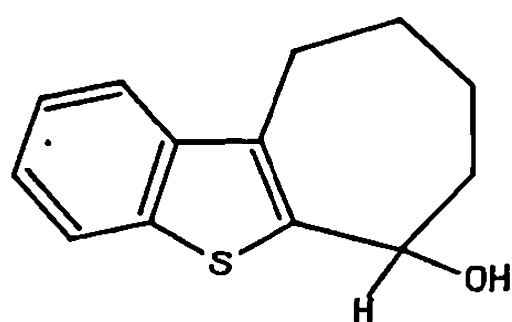


(XIX)

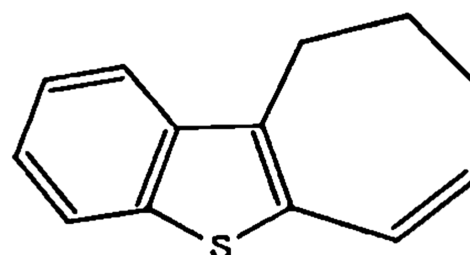


(XX)

De même, le dihydro-8.9 10 H-benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*]-thiophène (XXII) a été obtenu avec 92 % de rendement à partir de l'oxo-6 tétrahydro-6.7.8.9 10 H-benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*] thiophène ([3]) *via* l'alcool correspondant (XXI).



(XXI)



(XXII)

Description des composés nouveaux obtenus. — (II) $C_{17}H_{20}O_4S$, $É_{0,8}$ 192°, huile jaune pâle; acide malonique correspondant $C_{13}H_{12}O_4S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 193°.

(III) $C_{18}H_{22}O_4S$, $É_{18}$ 234,5-235°, huile visqueuse, d_4^{20} 1,1692, n_D^{20} 1,54267; acide malonique correspondant $C_{14}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 189°.

(IV) $C_{12}H_{12}O_2S$, $É_{0,7}$ 188-190°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°; amide correspondant $C_{12}H_{13}ONS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 150°.

(V) $C_{13}H_{14}O_2S$, $É_{18}$ 230°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 95°; amide correspondant $C_{13}H_{15}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 178°,5.

(VI) $C_{11}H_{12}OS$, $É_{1,1}$ 145°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 50°; phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{17}O_2SN$, paillettes (benzène-éther de pétrole), F 83°; chlorure correspondant (VII) $C_{11}H_{11}ClS$, $É_{2,3}$ 145°, huile jaune, d_4^{20} 1,247, n_D^{20} 1,6111.

(VIII) $C_{18}H_{22}O_4S$, $É_{1,4}$ 208,5-209°, huile visqueuse, d_4^{20} 1,118, n_D^{20} 1,5490; acide malonique correspondant $C_{14}H_{14}O_4S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 193°.

(IX) $C_{13}H_{14}O_2S$, $É_{1,2}$ 210°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 99°; amide correspondant $C_{13}H_{15}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 149°.

(X) $C_{12}H_{10}OS$, $É_{18}$ 210°, aiguilles incolores (alcool), F 113°; oxime de cette cétone $C_{12}H_{11}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 126°.

(XI) $C_{13}H_{12}OS$, $É_{10}$ 210-211°, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 85°; oxime de cette cétone $C_{13}H_{13}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 133°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{10}H_{16}O_4SN_4$, poudre orangée (alcool-benzène), F_{inst} 295°.

(XII) $C_{12}H_{12}OS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 106°; phényluréthanne de cet alcool $C_{10}H_{17}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 165°.

(XIII) $C_{13}H_{14}OS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 110°,5; phényluréthanne de cet alcool $C_{20}H_{10}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 240°.

(XIV) $C_{12}H_{10}S$, $É_{1}$ 138°, huile jaune pâle très instable (obtenu avec 30 % de rendement), $n_D^{19,4}$ 1,6356.

(XV) $C_{13}H_{12}S$, $É_{0,85}$ 145,5-146°, paillettes incolores (alcool), F 58° stables; picrate correspondant $C_{10}H_{15}O_7SN_3$, paillettes rouge violacé (alcool absolu), F 105°,5.

(XVI) $C_{13}H_{12}OS$, $É_{0,0}$ 180-182°, fines aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 57°; oxime de cette cétone $C_{13}H_{13}OSN$, paillettes brillantes incolores (benzène-éther de pétrole), F 131°.

(XVII) $C_{13}H_{14}OS$, paillettes onctueuses incolores (benzène-éther de pétrole), F 167°; phényluréthanne correspondant $C_{20}H_{10}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 167°.

(XVIII) $C_{13}H_{12}S$, $É_{0,8}$ 145,5-146°, huile réfringente stable, d_4^{20} 1,2023, n_D^{20} 1,6612; picrate correspondant $C_{10}H_{15}O_7SN_3$, aiguilles rouge sang (alcool absolu), F 104°,5; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{17}O_7SN_3$, aiguilles rouge brun (alcool absolu), F 138°.

(XIX) $C_{12}H_{12}OS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 164°.

(XX) $C_{12}H_{10}S$, $É_{0,8}$ 134°, paillettes jaune très pâle (alcool méthylique), F 68°; picrate correspondant $C_{18}H_{13}O_7SN_3$, aiguilles rouge brique (alcool absolu), F 99°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{18}O_7SN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 192°.

(XXI) $C_{13}H_{14}OS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 110°,5; phényluréthanne correspondant $C_{20}H_{19}O_2SN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 147°.

(XXII) $C_{13}H_{12}S$, $É_{1}$ 148°, paillettes incolores (alcool), F 46°; picrate correspondant $C_{10}H_{15}O_7N_3S$, paillettes rouge grenat (alcool absolu), F 100°.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) D. B. Capps et Cl. S. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 697.

(2) Ng. Ph. Buu-Hoï et P. Cagniant, *Ber. Chem. Ges.*, 76, 1943, p. 1269; P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 336.

(3) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 629.

(*Université de Metz,*
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ionisation et fragmentation en spectrométrie de masse. Structures des ions dérivés d'éthylbenzènes substitués.* Note (*)

de MM. **Henri Édouard Audier**, **Guy Bouchoux** et **Marcel Fetizon**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La théorie du quasi-équilibre sous sa forme simplifiée est appliquée à la détermination de la structure d'ions.

La théorie du quasi-équilibre ([1]) permet de calculer les intensités des divers pics d'un spectre de masse et d'en prévoir l'évolution en fonction de la tension.

Elle a été utilisée, sous sa forme simplifiée, en série aromatique pour prédire l'influence d'un substituant sur la fragmentation dans les cas

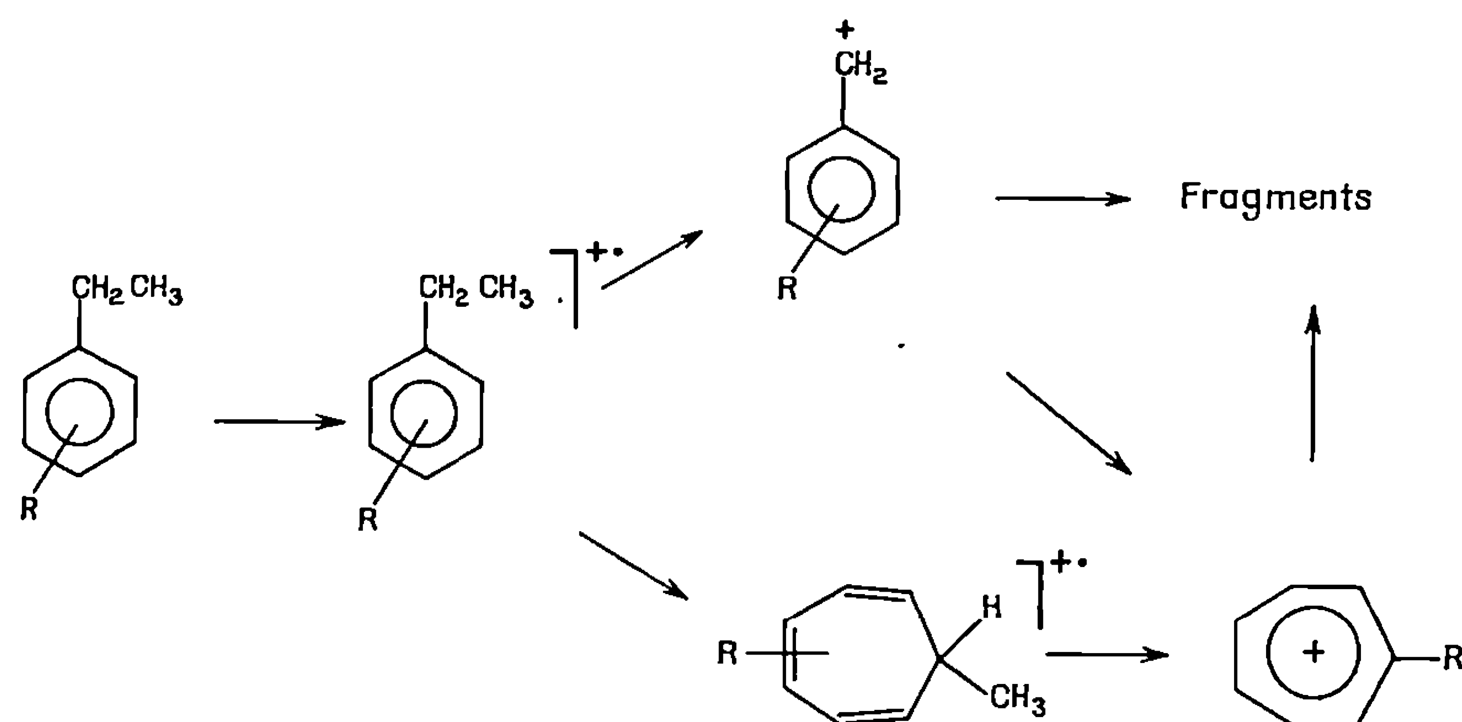


Fig. 1.

d'une seule rupture [([2]), ([3]), ([4]), ([7])] ou de plusieurs ruptures compétitives [([5]), ([6]), ([7])].

Elle est appliquée dans ce travail pour décider de la structure « benzyle » ou « tropylium » des ions $R-C_7H_6^+$ initialement formés lors de la fragmentation d'éthylbenzènes substitués.

En série toluène le premier ion $R-C_7H_6^+$ formé est selon la nature du substituant, soit un ion tropylium ($R = CH_3$, F, OH) soit un ion benzyle ($R = OCH_3$). Les potentiels d'apparition (PA) des ions $R-C_7H_6^+$ pour un couple para et méta d'un même substituant sont en effet très voisins sauf pour les dérivés méthoxylés ([8]).

L'étude des benzyle phényléthers ([3]), des acétates de phényl-2 éthyle ([5]), des phényl-2 éthanols ([6]), montre que les PA des ions $R-C_7H_6^+$, de deux

dérivés para et méta substitués sont différents. Cette différence est du même ordre de grandeur que celle existant entre les potentiels d'ionisation (PI) des radicaux benzyle correspondants.

On peut donc proposer d'après Brown [(10), (13)] deux schémas :

1° si l'ion tropylium se forme directement, sans ion benzyle intermédiaire, l'état de transition aura la même énergie pour les dérivés méta et para substitués;

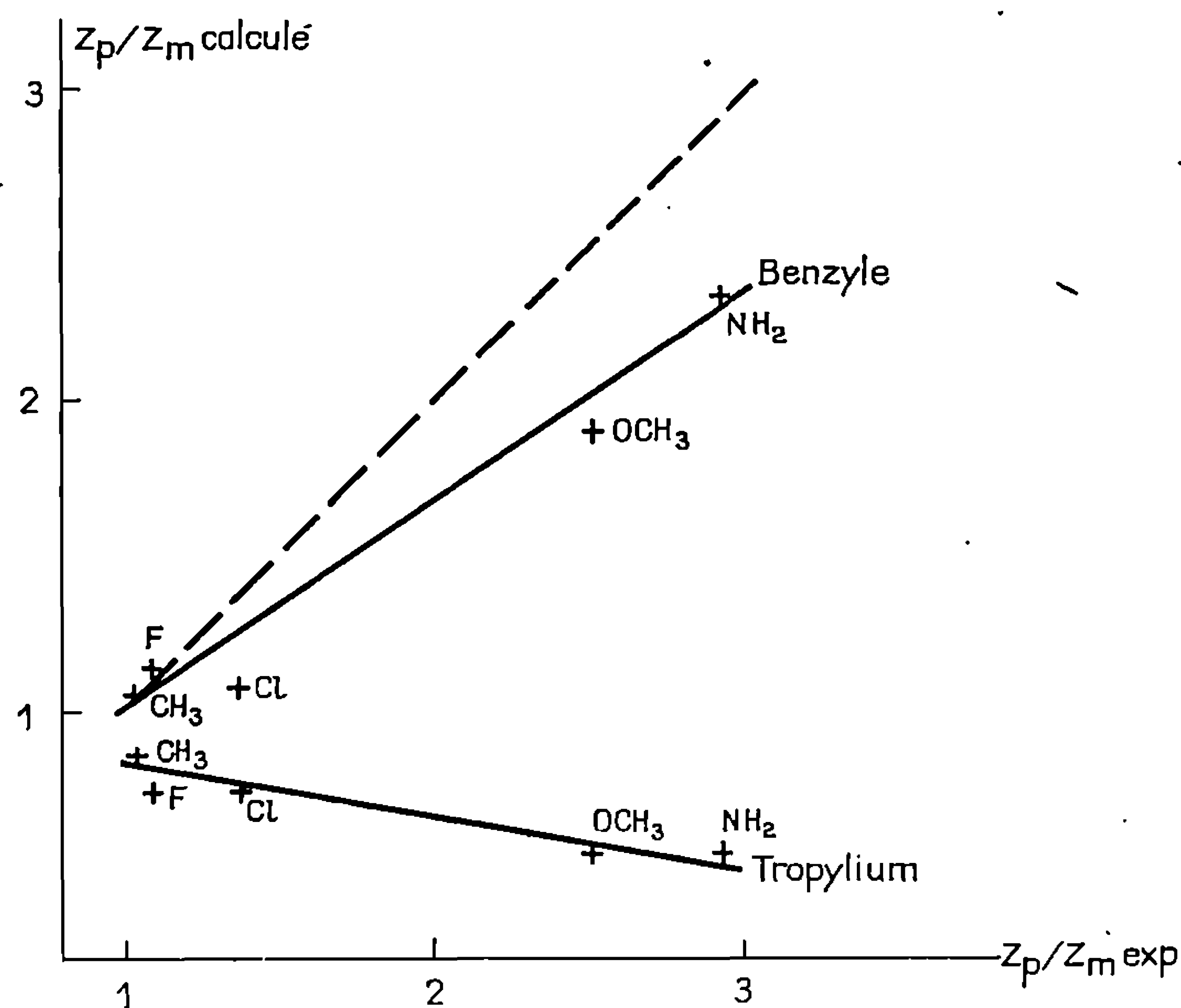


Fig. 2.

2° si l'ion benzyle se forme d'abord, il existera une différence d'énergie dans les potentiels d'apparition liée linéairement au PI des radicaux benzyle correspondants.

On a donc calculé *a priori* les spectres des éthylbenzènes substitués, en admettant que la seule rupture primaire correspond à la perte d'un méthyle de la chaîne.

Les valeurs des paramètres utilisés dans l'expression de la constante de vitesse $k = \nu(E - E_0/E)^{N-1}$ et de la distribution sont ceux utilisés lors d'un précédent travail (6).

Les potentiels d'ionisation ont été déterminés à partir des PI de benzènes et toluènes substitués (11).

Pour R = H, la différence PA — PI a été prise égale à 2,1 eV [(12), (4)].

Pour les divers substituants les énergies d'activation ont été déterminés dans deux hypothèses :

— une structure benzyle de l'état de transition : les PA évoluent de la même façon que les PI des radicaux benzyles correspondants;

— une structure tropylium de l'état de transition : l'énergie de celui-ci est alors identique pour les dérivés para et méta.

TABLEAU.

	$\left(\frac{Z_p}{Z_m}\right)_B$.	$\left(\frac{Z_p}{Z_m}\right)_T$.	$\left(\frac{Z_p}{Z_m}\right)_{exp}$.
F	1,14	0,73	1,09
Cl	1,08	0,75	1,38
CH_3	1,04	0,85	1,04
OCH_3	1,90	0,54	2,52
NH_2	2,34	0,54	2,94

On a ensuite comparé les résultats calculés aux résultats expérimentaux de Brown [13] (tableau). La figure 2, où on a porté en ordonnée Z_p/Z_m calculé ($Z = M - 15/M$) et en abscisse Z_p/Z_m mesuré montre clairement que pour $R = OCH_3$ ou NH_2, en méta ou en para, un ion benzyle se forme primitivement. On ne peut pas conclure de manière certaine dans le cas des autres substituants.

(*) Séance du 18 janvier 1971.

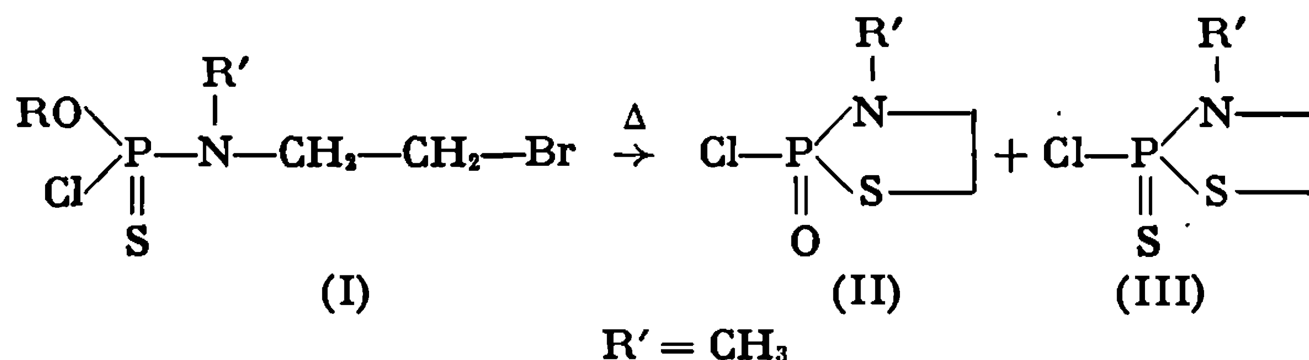
(1) (a) H. M. ROSENSTOCK, H. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG et E. M. EYRING, *Proc. Natl. Sci. U. S.*, 38, 1952, p. 667; (b) H. M. ROSENSTOCK, M. KRAUSS *in* F. W. MC LAFFERTY (Éd.), *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New-York, 1963, chap. 1.
(2) I. HOWE et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5461.
(3) R. S. WARD, R. G. COOKS et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2727.
(4) I. HOWE et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7137.
(5) H. AUDIER, G. BOUCHOUX et M. FETIZON, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) A. N. H. YEO et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3984.
(7) G. BOUCHOUX, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 1970.
(8) J. M. S. TAIT, T. W. SHANNON et A. G. HARRISON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4.
(9) H. AUDIER, G. BOUCHOUX et M. FETIZON (sous presse).
(10) P. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4461.
(11) R. W. KISER, *Tables of Ionisation Potentials*, Kausers State University, 1962.
(12) F. H. FIELD et J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, 1967.
(13) P. BROWN, *Org. Mass. Spectrom.*, 2, 1969, p. 1317.

(*Laboratoire de Stéréochimie,*
Université de Paris-Sud,
91-Orsay,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés chimiques du chloro-2 oxo-2 méthyl-3 thiazaphospholane-1.3.2.* Note (*) de MM. **Jacques Chenault**, **Michel Dreux**, **Philippe Savignac** et **Pierre Charrier**, présentée par M. Henri Normant.

Étude des propriétés chimiques des chloro-2 oxo-2 et chloro-2 thio-2 thiazaphospholane-1.3.2 obtenus par cyclisation thermique des thiophosphoramides β-bromés.

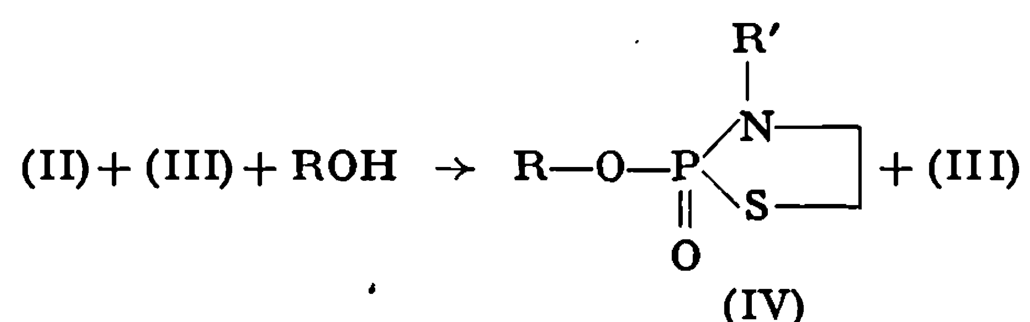
La cyclisation thermique des thiophosphoramides β-bromés ([1]) monosubstitués (I) est une voie d'accès au thioesteramide cyclique chloré (II). Cependant, à la température (110-130°C) à laquelle nous opérons on ne peut pas éviter une dégradation partielle du composé formé (II) en chloro-2 thio-2 thiazaphospholane-1.3.2. (III) ([2]).



$R' = CH_3$

Les proportions de (II) et (III) ne subissent pas de variations importantes au cours de chaque expérience; le mélange est toujours constitué d'environ 80 % de (II) et 20 % (III). Les points d'ébullition de ces deux composés ne sont pas assez différents pour nous permettre de les séparer. Afin de les isoler nous avons entrepris l'étude des réactions du couple (II) + (III) vis-à-vis d'agents divers, alcools, phénols, thiols et amines. Ces réactions constituaient une possibilité de passage à des composés séparables ainsi que l'accès à des dérivés cycliques variés. Tous les résultats relatifs à ces réactions sont rassemblés dans un tableau général.

1. Alcools et phénols. — L'action des alcools et des phénols sur (II) + (III) dans l'éther à basse température (— 10°C) se limite à la réaction de (II).

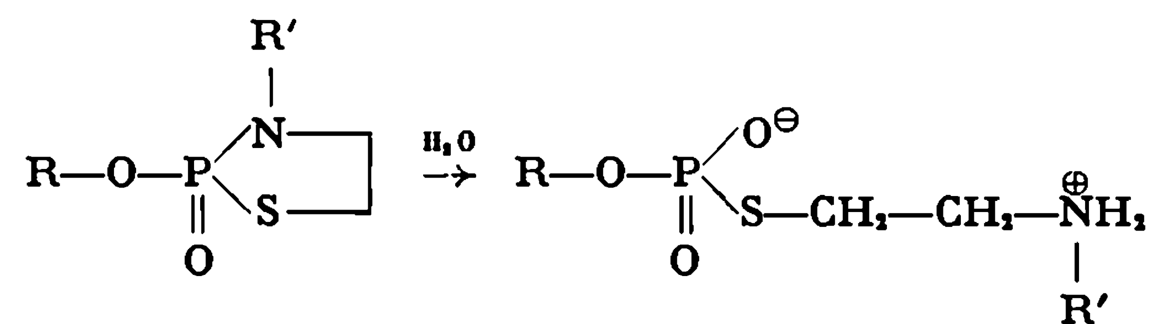


La réaction se déroule encore de façon satisfaisante dans le benzène à la température ordinaire. L'examen en r. m. p. du produit brut de réaction révèle la présence de (III) mélangé au produit de condensation (IV) :

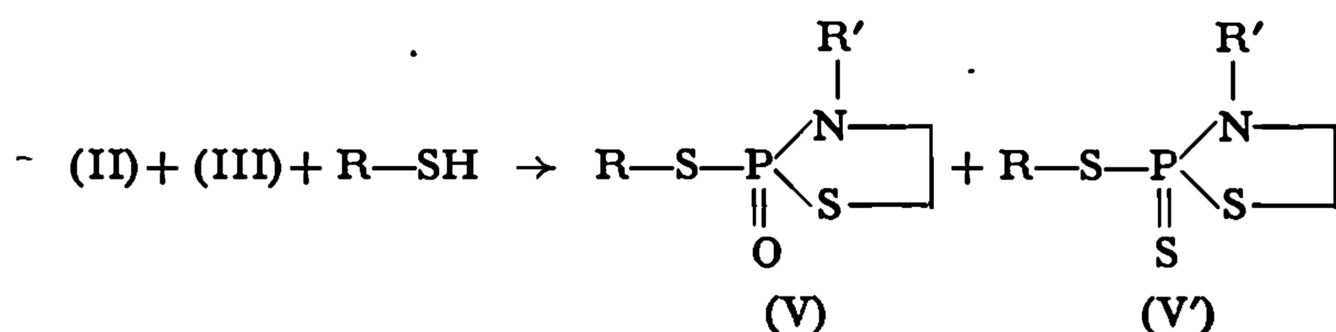
— $N-CH_3$ (IV) : $\delta \# 2,7.10^{-6}$, $J_{P-H} \# 10$ Hz;

— $N-CH_3$ (III) : $\delta \# 2,89.10^{-6}$, $J_{P-H} \# 16$ Hz.

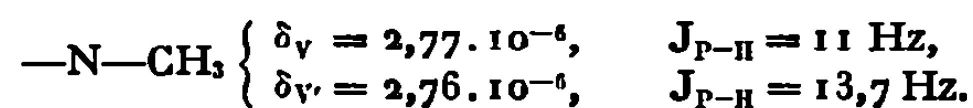
L'éthanol ou le phénol ne réagissent pratiquement pas sur (III). Par hydrolyse neutre du mélange réactionnel en milieu acétone ou acétonitrile, l'ester cyclique (IV) précipite à l'état de sel interne, cependant que (III) est récupéré après évaporation du solvant.



2. Thiols et thiophénols. — Vis-à-vis de l'éthyl mercaptan, (II) réagit normalement à température ambiante dans le benzène; la réactivité de (III) est faible. Par contre, les thioacétates de glycol, le thiophénol plus acides que l'éthyl mercaptan, dans les mêmes conditions, conduisent aux composés de condensation [(V) et (V')]



Seule la différence des constantes de couplage J_{P-N-CH_3} observée en r. m. p. permet d'identifier (V) et (V'). Par exemple, pour $R' = CH_3$ et $R = C_2H_5$



$$-N-CH_3 \left\{ \begin{array}{ll} \delta_V = 2{,}77.10^{-6}, & J_{P-H} = 11 \text{ Hz}, \\ \delta_{V'} = 2{,}76.10^{-6}, & J_{P-H} = 13{,}7 \text{ Hz}. \end{array} \right.$$

En effectuant comme précédemment l'hydrolyse du mélange (V) et (V'), nous obtenons uniquement le sel interne correspondant à (V); par évaporation de la solution organique on isole (V').

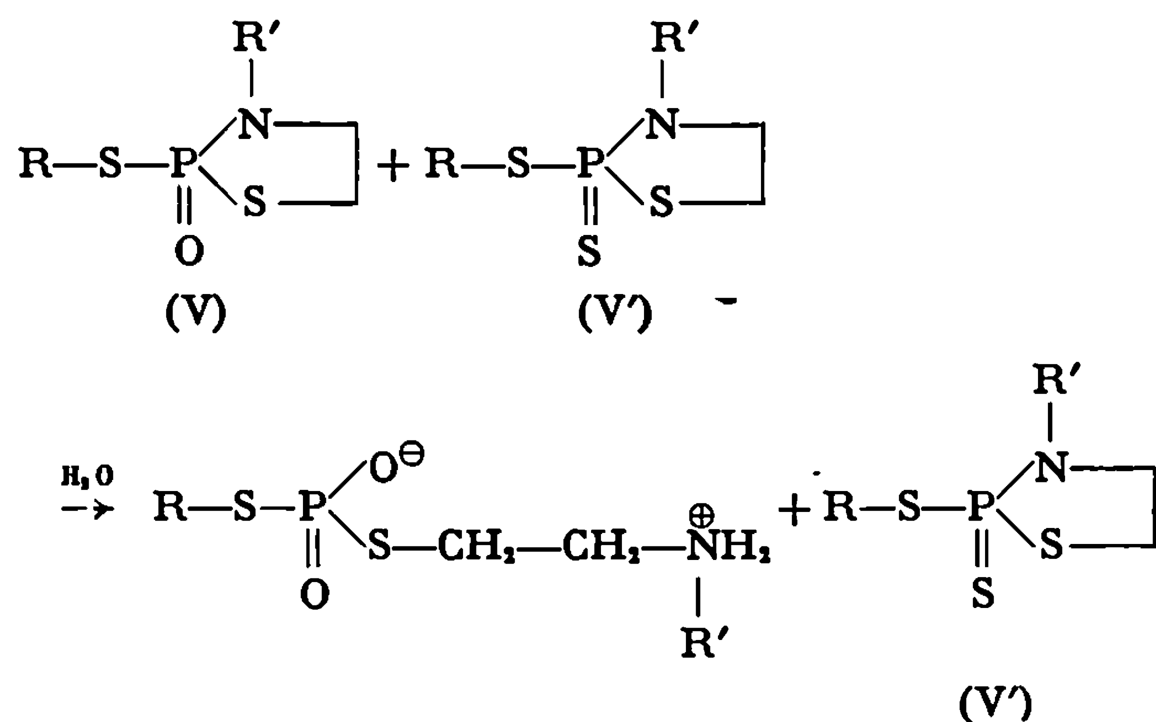
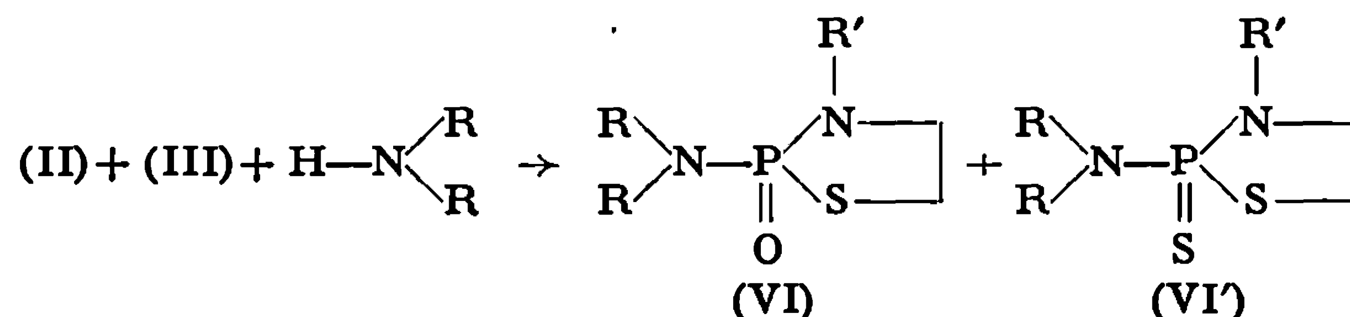


TABLEAU.

Réactifs.	É ou F (°C) du mélange.	Rdt (%).	F (°C). Sel interne (IV), (V).	F (°C) (V'), (VI').
C_2H_5OH	Liq. 110/0,01	55	168	–
$CH_3OCH_2CH_2OH$	Liq. 115-120/0,01	62	130	–
C_6H_5OH	Huile 140/0,01	60	162	–
p-$CH_3C_6H_4OH$	Huile	–	170	–
o-$CH_3OC_6H_4OH$	»	–	215	–
o-ClC_6H_4OH	»	–	178	–
p-ClC_6H_4OH	»	–	206	–
C_2H_5SH	Liq. 130-140/0,01	86	170-172	–
CH_3OCOCH_2SH	Huile	86	117	70
$C_2H_5OCOCH_2SH$	»	92	110	–
C_6H_5SH	Sol. 63	62	–	100
$(C_2H_5)_2NH$	Liq 117-118/0,01	85	–	–
▷N—H	Sol. 61-62	70	–	–
⬠NH	Sol. 150-154/0,01	86	–	88
⬡N—H	Sol. 58-60	70	–	93
O⬡N—H	Sol. 54-56	85	–	70

3. Amines. — Le traitement du mélange (II) + (III) dans le benzène à température ambiante par les amines secondaires conduit au mélange de diamides cycliques (VI) et (VI') qu'il ne nous a pas été possible de séparer.



L'éthylène imine dans des conditions identiques de réaction ne fournit que le diamide résultant de la condensation sur (II). On observe en r. m. p.

$-N-CH_3$ (IV) : $\delta \# 2{,}6.10^{-6}$, $J_{P-H} \# 10$ Hz;

$-N-CH_3$ (VI') : $\delta \# 2{,}56.10^{-6}$, $J_{P-H} \# 12{,}6$ Hz.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) P. Savignac, Thuong N. T. et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1791; P. Savignac, Thuong N. T. et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 183; P. Chabrier et P. Savignac, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1166.

(2) P. Savignac, J. Chenault et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2086.

(Centre Marcel-Delépine,
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
Faculté des Sciences,
45-Orléans-la-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un γ-cétoaldéhyde à fonction cétonique protégée : l'éthylènedioxy-4.4 pentanal.* Note (*) de MM. Éric Brown, Robert Dhal et Jacques Lavoue, présentée par M. Henri Normant.

Diverses méthodes ont été utilisées pour préparer l'éthylène-dioxy-4.4 pentanal qui constitue à notre connaissance le premier exemple d'un γ-cétoaldéhyde à fonction cétonique protégée. Ce composé a été préparé avec un rendement de 78 % et dans un grand état de pureté par ozonolyse de l'éthylènedioxy-6.6 méthyl-2 heptène-2 dérivé de la méthyl-6 heptène-5 one-2 commerciale. Toutes les autres méthodes employées ont donné des résultats médiocres ou négatifs.

A titre de réactions modèles relatives à la synthèse totale de la cassine ([1]) et de la prosopinine ([2]), nous avons préparé récemment selon une méthode originale le méthyl-6 pipéridinol-3 ([3]) et le diméthyl-2.6 pipéridinol-3 ([4]) en trois étapes à partir de l'éthylènedioxy-4.4 pentanal 1. Nous décrivons ci-après certains travaux effectués en vue de la synthèse du composé 1 qui est un dérivé de l'aldéhyde lévulinique, et qui constitue à notre connaissance le premier exemple d'un γ-cétoaldéhyde à fonction cétonique protégée.

O O (dioxolanne)
$CH_3-C-CH_2CH_2CHO$ **1**

Dans un premier stade, nous avons cherché à préparer 1 par réduction du nitrile correspondant. Ainsi, la méthylvinylcétone a été traitée par HBr dans l'éthylèneglycol, ce qui a fourni le bromo-1 éthylènedioxy-3.3 butane 2 décrit ([5]) avec un rendement de 40 %.

$CH_3-C(=O)-CH=CH_2$ —$HBr/(CH_2OH)_2$→ $CH_3-C(OCH_2CH_2O)-CH_2CH_2Br$ **2**

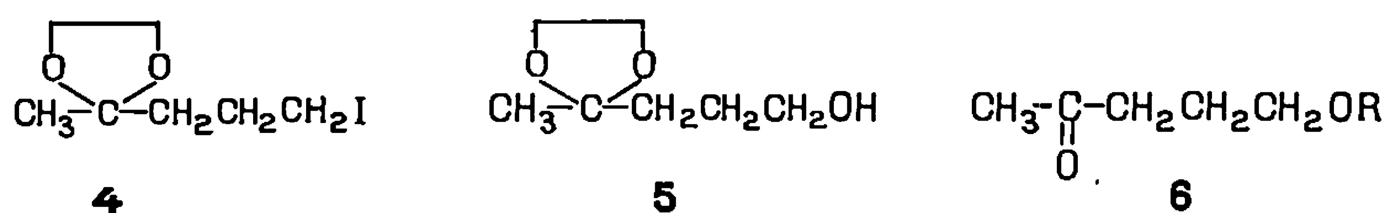
2 → $CH_3-C(OCH_2CH_2O)-CH_2CH_2CN$ **3**

3 —$LiAlH(OEt)_3$ (✗)→ $CH_3-C(OCH_2CH_2O)-CH_2CH_2CHO$ **1**

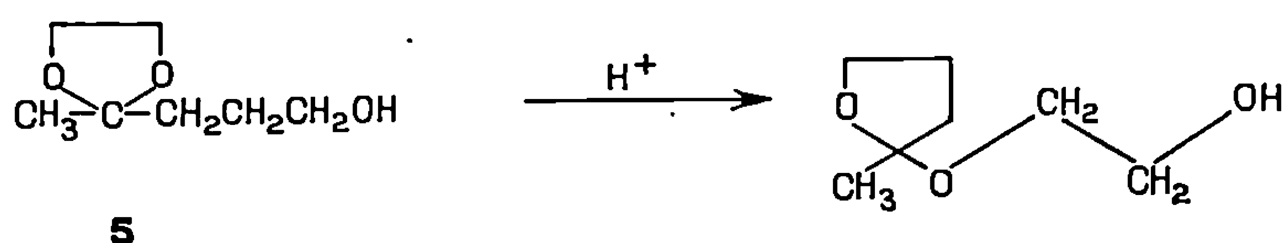
L'éthylènedioxy-4.4 valéronitrile 3 décrit ([6]) a été obtenu par action du cyanure de potassium sur le bromure 2 (Rdt 90 %). Nous avons alors entrepris de réduire ce nitrile 3 en imine au moyen d'aluminohydrure de lithium selon la méthode de Rogier ([7]), suivi d'hydrolyse acide (HCl) de l'imine formée à une température suffisamment basse pour ne pas couper le dioxolanne. Divers essais effectués à — 10° dans l'éther nous ont donné l'aldéhyde 1 avec un rendement ne dépassant pas 25 %, accompagné

d'un peu de produit de départ inchangé et d'une substance résineuse impossible à caractériser. Ces échecs relatifs sont à rapprocher de ceux rencontrés par Roberts ([8]) lors de ses tentatives de réduction de nitriles du type RCH_2CN par la même méthode. Nous avons par la suite essayé de réduire le nitrile 3 au moyen d'un agent plus doux et plus sélectif, le *tris*-éthoxy aluminohydrure de lithium $LiAlH(OEt)_3$ selon la méthode de Brown ([9]). Au cours des divers essais effectués, nous avons invariablement récupéré le nitrile initial inchangé.

D'autres voies d'accès à l'aldéhyde 1 ont été alors envisagées. Ainsi, nous avons tenté, mais sans succès, d'oxyder l'éthylènedioxy-2.2 iodo-5 pentane 4 par le diméthylsulfoxyde selon la méthode de Kornblum ([10]). Nous avons également cherché à préparer l'aldéhyde 1 par oxydation de l'alcool correspondant 5 ([11]).



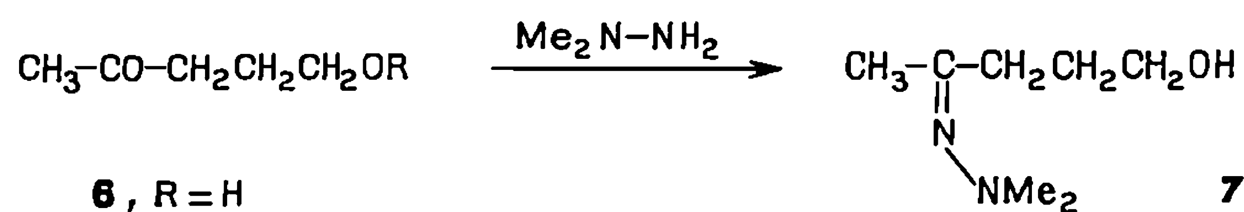
L'alcool 5 n'a pu être obtenu de façon intéressante à partir de l'hydroxy-1 pentanone-4 6 (R = H) ou du benzoate 6 ($R = CO—C_6H_5$) et a dû par conséquent être préparé à partir d'acide lévulinique selon la méthode de la littérature ([11]). Des oxydations chromiques de l'alcool 5 effectuées en milieu sulfurique selon les méthodes de Jones ([12]) ou de Krubiner ([13]) n'ont pas conduit à l'aldéhyde 1 attendu, vraisemblablement parce que le produit de départ 5 présente une forte tendance à s'isomériser en présence d'une trace d'acide, ainsi d'ailleurs qu'il nous l'a été confirmé par la suite ([14]) :



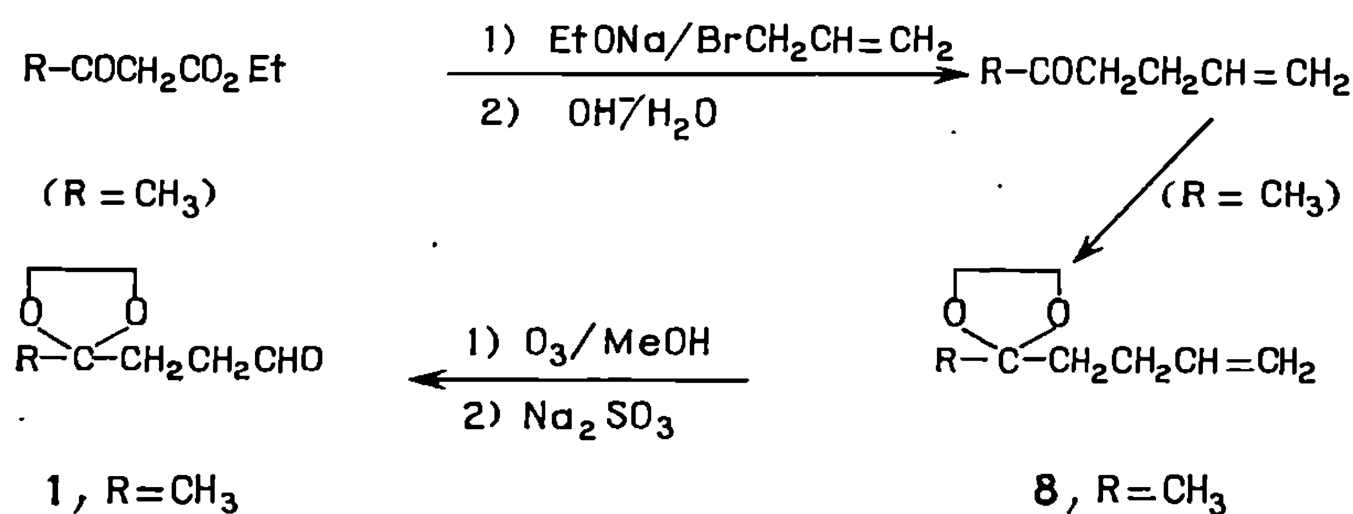
Par contre l'oxydation chromique de l'alcool 5 effectuée dans la pyridine selon Sarrett ([15]) a fourni l'aldéhyde 1 avec un rendement de 20 %. Ce résultat nous a incité à utiliser une version modifiée de la méthode de Sarrett et qui a été récemment décrite par Collins [([16]), ([17])]. Dans ces conditions, l'alcool 5 a fourni l'aldéhyde 1 attendu avec un rendement de 55 % et dans un grand état de pureté. Cependant, nous avons finalement abandonné cette méthode car elle s'est avérée médiocrement reproductible et surtout peu pratique en ce qui nous concerne.

Toujours dans l'optique de préparer un aldéhyde lévulinique à fonction cétonique protégée, nous avons synthétisé le N, N,-*diméthylhydrazono*-4 *pentanol*-1 7 selon la méthode de Levisalles ([18]), mais toutes les tentatives

d'oxyder la fonction alcool de ce composé ont entraîné l'élimination du groupement protecteur.



Finalement, c'est par ozonolyse de composés éthyléniques que nous avons pu obtenir des quantités relativement importantes d'éthylène-dioxy-4.4 pentanal 1. L'éthylènedioxy-5.5 hexène-1 8 ($R = CH_3$) décrit (19), aisément préparé à partir d'acétylacétate d'éthyle en trois étapes, a été traité par l'ozone dans le méthanol, puis par le sulfite de sodium aqueux (20) et a fourni l'aldéhyde 1 avec un rendement de 50 % :



La suite de réactions ci-dessus montre que cette méthode pourrait en principe être appliquée à la préparation de divers γ-cétoaldéhydes à fonction cétonique protégée. Malheureusement l'aldéhyde 1 ainsi obtenu était contaminé par des quantités importantes d'un composé cétonique de volatilité comparable et que nous n'avons pas encore pu identifier.

Par contre, l'éthylènedioxy-6.6 méthyl-2 heptène-2 aisément obtenu à partir de la cétone correspondante (qui est commerciale), a été ozonolysé dans les mêmes conditions que ci-dessus et a fourni l'aldéhyde 1 cherché dans un grand état de pureté et avec un rendement de 78 %.

Des microanalyses et des spectres infrarouge et de RMN satisfaisants ont été obtenus pour les composés nouveaux 1, 6 ($R = COC_6H_5$) et 7 décrits ci-dessus.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) W. J. Rice et J. L. Coke, *J. Org. Chem.*, 31 (4), 1966, p. 1010.
(2) G. Ratle, X. Monseur, B. C. Das, J. Yassi, C. K. Huong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2945.
(3) E. Brown, R. Dhal et J. Lavoue, Travaux non publiés.
(4) E. Brown, R. Dhal et J. Lavoue, *Tetrahedron Letters*, 1971 (sous presse).
(5) L. Willimann et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 2151.
(6) Ajinomoto Co. Inc., Brevet hollandais n° 301.953 du 11 octobre 1965.
(7) L. I. Smith et E. R. Rogier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4047.

([8]) J. D. Roberts, Communication personnelle.
([9]) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1085.
([10]) A. P. Johnson et A. Pelter, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 520.
([11]) S. Borcic, M. Nikoletic et D. E. Sunko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1615.
([12]) C. Djerassi, R. R. Engle et A. Bowers, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1547.
([13]) A. M. Krubiner, G. Savoy et E. P. Oliveto, *J. Org. Chem.*, 33 (9), 1968, p. 3548.
([14]) K. Parker, Communication personnelle.
([15]) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarrett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 422.
([16]) J. C. Collins, N. W. Hess et F. J. Frank, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3363.
([17]) J. C. Collins, Communication personnelle. .
([18]) M. Avaro et J. Levisalles, *Chem. Comm.*, 1969, p. 444.
([19]) C. Feugeas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.
([20]) R. H. Calligan et M. G. Wilt, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4912.

(Laboratoire de Synthèse organique,
C. S. U., Centre Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de dérivés furanniques tétrasubstitués.* Note (*) de M. **Alain Daver** (1), présentée par M. Henri Normant.

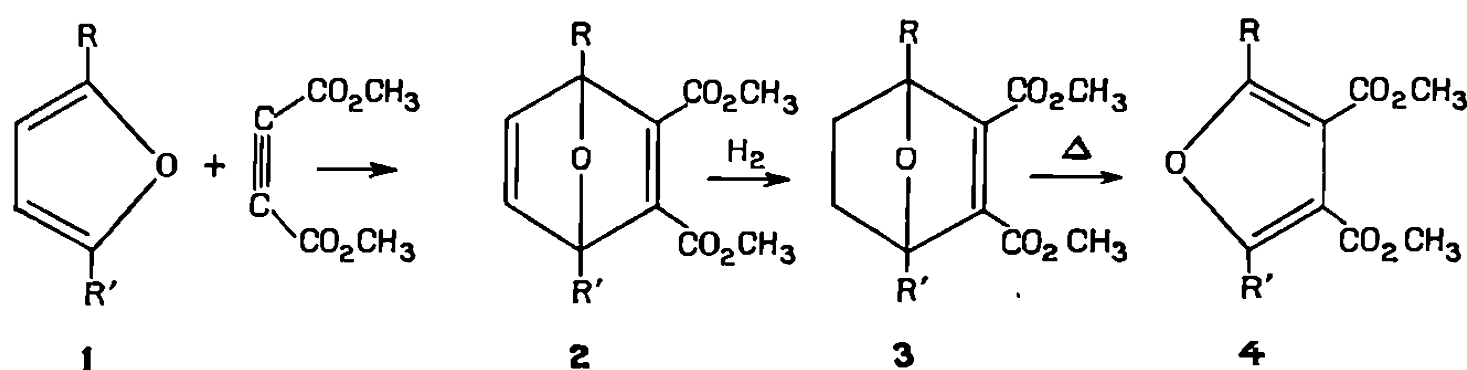
Par synthèse diénique et réaction d'Alder-Rickert entre l'acétylène dicarboxylate de méthyle et divers furannes disubstitués en 2.5, on a pu préparer des dérivés furanniques tétrasubstitués. Les diesters obtenus permettent d'obtenir des diacides, leurs chlorures et les diamides correspondants.

Afin de préparer des furo-[2.3 *d*] pyridazines et des furo-[3.4 *d*] pyridazines selon une méthode déjà décrite (2), nous avons été amenés à synthétiser divers furannes tétrasubstitués.

Jusqu'à présent, seuls les diméthyl-2.5 et diphényl-2.5 dicarbométhoxy-3.4 furannes ont été préparés par deux méthodes. Trefil'ev (3) les obtient par cyclisation d'α, α'-diacétyle ou α, α'-dibenzoyle succinate d'éthyle en présence de HBr. Le rendement de cette cyclisation a été amélioré à différentes reprises par l'emploi de H_2SO_4 (4) et surtout de H_3PO_4 (5) (Rdt 90 %). Higo et Mukaiyama (6) viennent de synthétiser les mêmes dérivés en faisant réagir des ylures de sulfonium sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Ces deux méthodes présentent l'inconvénient de ne donner accès qu'aux furannes tétrasubstitués symétriques.

L. Mavoungou-Gomes (7) ayant montré que la synthèse diénique était possible entre le diméthyl-2.5 furanne et l'acétylène dicarboxylate de méthyle, nous avons appliqué cette méthode à divers furannes disubstitués en 2.5 **1**. Dans le seul cas où $R = CH_3$ et $R' = CH\left\langle{}^{OEt}_{OEt}\right.$ nous avons isolé l'acétal du formyl-3 méthyl-6 endoxo-3.6 dihydro-3.6 phtalate de méthyle **2**, F 48° (Rdt 55 %). Généralement le produit d'addition **2** est hydrogéné en **3** puis craqué thermiquement pour conduire aux dicarbométhoxy-3.4 furannes disubstitués en 2.5 **4**, selon la réaction d'Alder-Rickert (8). Dans le cas où $R = R' = CO_2CH_3$, on ne peut obtenir **2**, même après emploi de divers solvants et avec des temps de réaction beaucoup plus longs que pour les autres dérivés.



L'acétal éthylique du formyl-2 méthyl-5 furanne, non décrit dans la littérature a été préparé par acétalisation du méthyl-5 furfural par l'orthoformiate d'éthyle. $É_{20}$ 100°; n_D^{25} 1,4477; Rdt 70 %.

Les autres furannes disubstitués en 2.5 sont préparés selon Fétizon et Baranger [9], sauf le diméthyl-2.5 furanne qui est commercialisé.

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les constantes et rendements des dérivés **4**.

TABLEAU I.

4. R.	4. R'.	É ou F (°C).	n_D^t.	Rdt %.
CH_3	CH_3	F 62	–	60
C_2H_5	C_2H_5	$É_{16}$ 166	$1,4737^{25}$	77
C_3H_7	C_3H_7	$É_{26}$ 182	$1,4734^{25}$	56
CH_3	C_2H_5	$É_{19}$ 154-155	$1,4780^{25}$	65
CH_3	$CH(OEt)_2$	$É_{32}$ 206	–	40
CH_3	$CO—CH_3$	F 57	–	20

La structure des dérivés **4** a été confirmée par l'analyse des spectres de RMN [10] dont les principaux résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

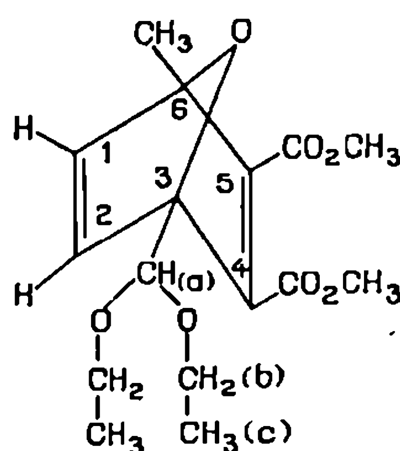
R.	δ(10^{-6}).	R'.	δ(10^{-6}).
CH_3	2,42 (s)	CH_2–CH_3	2,83 (q) 1,20 (t)
CH_2–CH_3	2,83 (q) 1,20 (t)	CH_2 CH_2–CH_3	2,82 (t) 1,70 (3 q) 0,93 (t)
CH_2 CH_2 CH_3...	2,82 (t) 1,70 (3 q) 0,93 (t)		
CH_3	2,43 (s)	CH_2 CH_3	2,83 (q) 1,20 (t)
CH_3	2,36 (s)	$CH(O-CH_2\ CH_3)(O-CH_2-CH_3)$	5,62 3,60 1,19
CH_3	2,43 (s)		
CH_3	2,42 (s)	$CO—CH_3$	2,66 (s)

Si la molécule est symétrique (R = R'), les groupements méthyles des fonctions esters ont le même déplacement chimique :

$$3,7.10^{-6} < \delta < 3,85.10^{-6}.$$

Dans le cas où $R = CH_3$ et $R' = CH_2—CH_3$, bien que la molécule soit dissymétrique on ne sépare pas ces deux méthyles. Par contre, lorsque $R = CH_3$, $R' = CO—CH_3$ ou $R = CH_3$, $R' = CH \begin{matrix} O—CH_2—CH_3 \\ O—CH_2—CH_3 \end{matrix}$ les déplacements chimiques sont différents, la valeur la plus faible est attribuée au méthyle du groupement ester le plus proche du radical le plus volu-

mineux (R′). On note $3{,}83.10^{-6}$ et $3{,}93.10^{-6}$ dans le premier dérivé, $3{,}77.10^{-6}$ et $3{,}81.10^{-6}$ dans le second.



Pour l'acétal éthylique du formyl-3 méthyl-6 endoxo-3.6 dihydro-3.6 phtalate de méthyle [2, R = CH_3, R′= $CH(O-CH_2-CH_3)_2$], on trouve

$$\delta_{H_1} = 7{,}02.10^{-6}; \quad \delta_{H_2} = 7{,}22.10^{-6}; \quad J_{H_1-H_2} = 5\ \text{Hz};$$

$$\delta_{(CH_3)_6} = 1{,}92.10^{-6}; \quad \delta_{(CO_2CH_3)_4} = 3{,}82.10^{-6}; \quad \delta_{(CO_2CH_3)_5} = 3{,}87.10^{-6};$$

$$\delta_{H_a} = 5{,}25.10^{-6}; \quad \delta_{H_b} = 3{,}81.10^{-6}; \quad \delta_{H_c} = 1{,}28.10^{-6}.$$

Ces dérivés dicarbométhoxy-3.4 furannes disubstitués en 2.5 (**4**) conduisent facilement aux diamides **5**, diacides **6** et dichlorures **7** correspondants.

Les diamides **5** sont obtenus en faisant réagir une solution méthanolique saturée d'ammoniac sur les dérivés **4**, soit en tube scellé à 100° pendant 16 h lorsque R = R′= alkyle, soit à température ambiante pendant une semaine dans les autres cas.

La saponification des diesters **4** conduit aux diacides **6** dont certains ont ensuite été transformés en chlorures **7** par l'action de $SOCl_2$; ces chlorures de diacides sont caractérisés sous forme de dianilides **8**. Le traitement de ces chlorures par NH_3 permet aussi d'obtenir les diamides **5**; il s'avère que les rendements de cette méthode, plus longue, sont meilleurs.

TABLEAU III

4.				
R.	R′.	5.	6.	8.
CH_3	CH_3	242° (13)	219-220° (5)	203-205° (5)
C_2H_5	C_2H_5	192-193°	144° (14)	175°
C_3H_7	C_3H_7	172-173	138-139°	189
CH_3	C_2H_5	181-182	139°	200
H	CH_2OH	213°	165	–
H	CO—Φ	224	200	–
H	$CONH_2$	319	–	–
H	COOH	–	281-282°	–
H	$CH(OEt)_2$	205°	–	–

Les mêmes méthodes ont été appliquées à quelques dérivés furanniques trisubstitués précédemment décrits : le tricarbométhoxy-2.3.4 furanne et l'acétal diéthylique du formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne ([11]), le méthylol-2 et le benzoyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes ([12]). Les produits obtenus nous serviront aussi à préparer des furo-[3.4 *d*] pyridazines.

Dans le tableau III sont rassemblés les points de fusion des composés **5**, **6** et **8**.

Les spectres infrarouges et les analyses de tous les dérivés décrits sont conformes aux structures proposées.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) Avec la collaboration technique de M. Serge Depont.

(2) G. Le Guillanton et A. Daver, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 643.

(3) I. A. Trefil'ev, *Chem. Zbl.*, 11, 1906, p. 110 et *Ukrainskii Khem. Zhur.*, 1, 1925, p. 121 ; I. A. Trefil'ev et E. V. Lifanov, *J. gen. Chem.* (U. R. S. S.), 11, 1941, p. 182.

(4) R. Pfleger et F. Reinhardt, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2404.

(5) D. V. Nightingale et B. Sukornick, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 497.

(6) M. Higo et T. Mukaiyama, *Tetrahedron Letters*, 1970 (29), p. 2565.

(7) L. Mavoungou-Gomes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 347.

(8) R. Alder et H. F. Rickert, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 1354.

(9) M. Fetizon et P. Baranger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1311.

(10) Les spectres RMN ont été enregistrés, soit sur l'appareil « Jeolco» 4 H 100 du Laboratoire de Physicochimie structurale de M. le Professeur Carrie, à Rennes, soit sur l'appareil « Varian » T 60 dans notre laboratoire.

(11) L. Mavoungou-Gomes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (5), p. 1764.

(12) L. Mavoungou-Gomes, M. Lamant et O. Riobe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1803.

(13) C. D. Weiss, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3514.

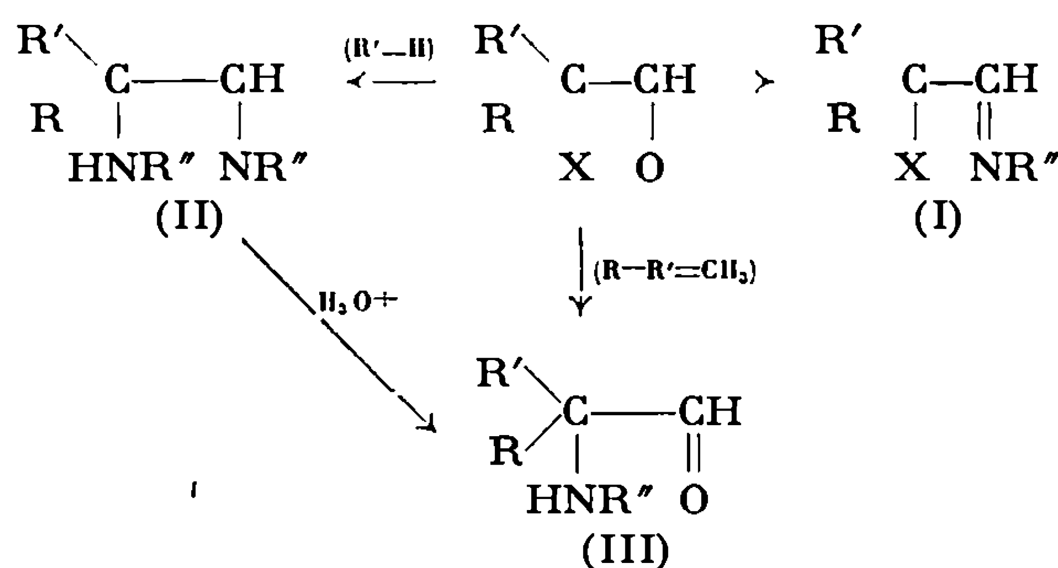
(14) R. B. Woodward et R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2229.

Laboratoire de Recherche
de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers
SEARA,
24, *rue Fonteneau*, 49-*Angers*,
Maine-et-Loire,
et *Équipe de Recherches C. N. R. S.*,
n° 14,
Faculté Libre des Sciences,
B. P. n° 858,
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines primaires sur les α-halogénoaldéhydes : synthèse d'α-aminoaldimines et d'α-aminoaldéhydes à fonction amine secondaire.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Jean-Yves Valnot**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines primaires en excès sur les aldéhydes α-bromés constitue une voie d'accès aux α-aminoaldéhydes à fonction amine secondaire (III). Ceux-ci sont obtenus, soit directement (termes ramifiés R' = R = CH_3), soit après hydrolyse des α-aminoaldimines intermédiaires (II) (termes linéaires R' = H). Les α-aminoaldéhydes ramifiés de ce type sont plus stables que les linéaires.

L'action directe des amines primaires sur les aldéhydes α-halogénés nous a permis d'isoler, selon les conditions expérimentales et les structures, les trois types de dérivés correspondant à la substitution, de l'oxygène [α-halogénoaldimines (I)], de l'halogène [α-aminoaldéhydes (III)] et des deux hétéroatomes [α-aminoaldimines (II)]. Le schéma suivant ne représente pas un mécanisme; il ne rend compte que des produits isolés :



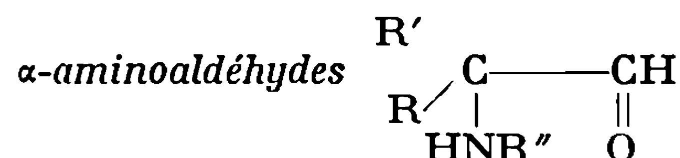
Nous avons décrit récemment ([1]), des imines α-chlorées et α-bromées obtenues à partir des α-halogénoaldéhydes linéaires et ramifiés ([1a]), à basse température et en utilisant des solutions diluées.

En présence d'un excès d'amine, les α-bromoaldéhydes linéaires ([1a]) conduisent aux α-aminoaldimines (II) (R' = H). Les composés de ce type ont été proposés comme intermédiaires dans la cyclisation de l'indole (R" = Ph) [([2]), ([3])]; quelques mono N-alkyl α-aminocétimines ou leurs structures tautomères ènediamines sont connues [([4]), ([5])]. Les α-aminoaldimines que nous décrivons sont stables, difficilement séparables par distillation, des α-bromoaldimines qui les accompagnent (2 à 15 % selon les termes). Elles ont été identifiées par infrarouge, RMN, l'analyse dans certains cas, et l'hydrolyse en α-aminoaldéhydes (III). Elles sont caractérisées en infrarouge par deux absorptions : l'une fine et peu intense à 3 300 cm^{-1} (N—H), l'autre intense à 1670 cm^{-1} (C=N). En RMN, le proton C$\underline{H}$=N— est un doublet situé vers $7{,}4.10^{-6}\ \delta$, et le signal du proton C$\underline{H}$—NH est centré vers $3{,}4.10^{-6}\ \delta$. Les spectres ne montrent pas la présence d'α-aminocétimine ou d'ènediamine tautomères.

α-aminoaldimines 

(II)

R.	R″.	Pureté (%) ([a]).	É (°C/mm Hg).	Rdt (%) ([b]).	Infrarouge (cm⁻¹) ([c]). $\nu_{C=N}$.	ν_{NH}.	RMN (δ.10⁻⁶) ([d]). C<u>H</u>=N.	C<u>H</u>NH.	N<u>H</u>.
C_2H_5	t-C_4H_9	85	42-44/1	61	1 670	3 300	7,40 (d)	3,25 (q)	1,15
n-C_4H_9	»	90	58-59/0,7	65	1 670	3 300	7,4 (d)	3,3 (m)	–
i-C_4H_9	»	92	77/0,9	68	1 670	3 300	7,4 (d)	3,4 (m)	1,8
néo-C_5H_{11}	»	92	67-68/0,6	73	1 670	3 300	7,45 (d)	3,5 (m)	1,8
n-C_5H_{11}	»	95	83-85/0,6	66	1 670	3 300	7,45 (d)	3,35 (m)	1,8
n-C_5H_{11}	i-C_3H_7	80	72-75/0,7	44	1 670	3 300	7,55 (d)	3,35 (m)	1,75

α-aminoaldéhydes 

(III)

R.	R″.	R′.	É (°C/mm Hg).	Rdt (%) ([b]).	Infrarouge (cm⁻¹) ([c]). $\nu_{C=O}$.	ν_{NH}.	RMN (δ.10⁻⁶) ([d]). C<u>H</u>=O.	C<u>H</u>NH.
C_2H_5	t-C_4H_9	H	52-54/16	46	1 730	3 320	9,65 (d)	3,15 (sex)
n-C_4H_9	»	»	45-46/0,6	46	1 730	3 320	9,5 (d)	3,15 (m)
n-C_5H_{11}	»	»	76-78/14	51	1 730	3 320	9,55 (d)	3,2 (m)
néo-C_5H_{11}	»	»	91/16	51	1 730	3 320	9,35 (*d*)	3,3 (sex)
CH_3	»	CH_3	112/130	29	1 735	3 350	9,65 (s)	–

([a]) Déterminée par chromatographie gazeuse.

([b]) Par rapport à l'aldéhyde bromé.

([c]) Infracord 237 « Perkin-Elmer », liquides purs.

([d]) « Varian » A 60 et « Perkin-Elmer » R 12, $CDCl_3$, repère interne TMS; sex : sextuplet; d : doublet; q : quadruplet; m : massif.

Leur hydrolyse a fourni les α-aminoaldéhydes correspondants. Ils ont été isolés avec une pureté supérieure à 95 %. A — 30°, sous atmosphère d'azote et en ampoules scellées, ils se conservent assez bien pendant quelques jours, mais ne sont pas stables à température ambiante. L'étude de leurs produits de transformation est en cours. En infrarouge, ils présentent des absorptions caractéristiques à 3 320 cm⁻¹ (NH) et à 1730 cm⁻¹ (CO); on remarque deux bandes larges et peu intenses à 2 720 et 2 800 cm⁻¹, qui peuvent correspondre à la vibration d'élongation du C—H aldéhydique. En RMN, on observe un doublet à $9{,}5.10^{-6}\,\delta$ (J = 2 Hz), caractérisant le proton aldéhydique et un signal centré vers $3{,}2.10^{-6}\,\delta$ correspondant à l'hydrogène C<u>H</u>—NH.

A partir de l'α-bromoisobutanal, seul aldéhyde halogéné ramifié ([10]) étudié, les résultats sont différents : en présence d'un excès d'amine primaire on n'isole pas d'α-aminoaldimine (II), mais directement un

aminoaldéhyde (III). L'α-tertiobutylamino-isobutanal [2.4-DNPH : F 126-127° ([6])], contrairement à son isomère linéaire, est très stable.

Quelques α-aminoaldéhydes ramifiés ([10]) à fonction amine secondaire étaient connus [([7]), ([8])] mais les linéaires ([10]) n'avaient pas encore été décrits. En ce qui concerne les stabilités, on constate une analogie avec les α-aminoaldéhydes à fonction amine tertiaire : les termes ramifiés sont beaucoup plus stables que les linéaires ([9]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Tertiobutylimino-1, tertiobutylamino-2 butane.* — A 0,6 M de tertiobutylamine refroidie à 5°, on ajoute lentement et sous vive agitation 0,1 M d'α-bromobutanal. On ajoute du tamis moléculaire 4 Å, laisse à température ordinaire pendant quelques heures, puis à + 5° pendant quelques jours. On distille sous vide et sous atmosphère inerte.

Tertiobutylamino-2 butanal. — A 0,03 M d'imine précédente dans 20 cm^3 d'eau refroidie à — 5°, on ajoute goutte à goutte une solution froide d'acide chlorhydrique à 15 % jusqu'à pH acide; on maintient l'agitation 15 mn, extrait la solution acide par trois fois 50 cm^3 d'éther froid, neutralise la phase aqueuse par une solution saturée froide de CO_3HNa, extrait six fois avec 50 cm^3 d'éther, sèche sur $MgSO_4$ pendant 2 h à — 30°, évapore et distille rapidement sous vide.

(*) Séance du 22 février 1971.

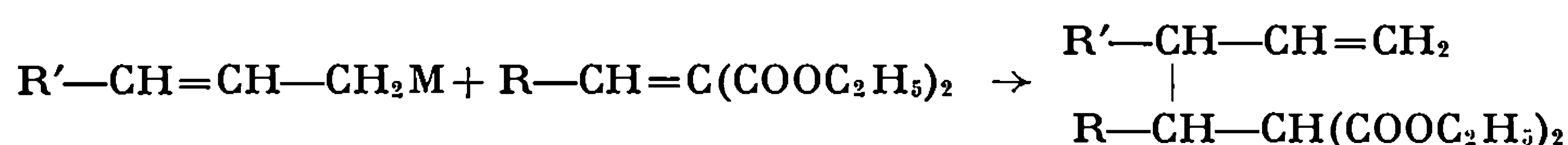
([1]) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et J. Y. VALNOT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1471.
([2]) N. NENCKI et J. BERLINERBLAU, D. R. P., 40889, 1886; *Ind.*, 1887, p. 150.
([3]) TREFLER, *Chem. and Ind.*, 56, 1945, p. 67.
([4]) J. PINSON et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1081.
([5]) I. UGI et U. FETZER, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2239.
([6]) J. C. SHEEMAN et I. LENGYU, *J. Org.*, 31, 1966, p. 4244.
([7]) K. A. O'GLOBIN et M. A. SAMARTSEV, *J. Chem. U. S. S. R.*, 30, 1960, p. 820.
([8]) M. DE POORTERE et F. C. DE SCHRYVER, *Tet. Lett.*, 1970, p. 3949.
([9]) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et L. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1732.
([10]) « Linéaire » : R = alkyle, R' = H; « ramifié » : R = R' = alkyle.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition conjuguée d'organométalliques α-insaturés et du dérivé zincique du bromacétate d'éthyle sur les alcoylidène-cyanacétates diéthyliques.* Note (*) de M. **Gérard Daviaud**, Mme **Michèle Massy-Barbot** et M. **Philippe Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

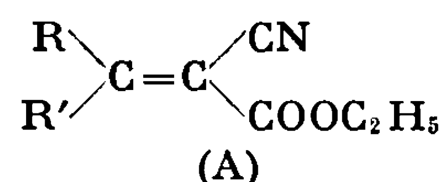
Dans l'action d'organométalliques α-insaturés et du réactif de Réformatsky sur des alcoylidène-cyanacétates d'éthyle, on observe essentiellement une réaction d'addition conjuguée.

Nous avons précédemment montré qu'un organométallique α-éthylénique s'additionnait en 1-4 sur un alcoylidène-malonate diéthylique ([1]) :



Il en est d'ailleurs de même avec le dérivé zincique du bromacétate d'éthyle [([2]), ([3])] et du γ-bromocrotonate de méthyle ([4]).

Nous avons envisagé des réactions analogues au niveau de composés du type (A) :



On sait que lorsque R et R′ sont tous deux des groupements alcoyles, l'addition 1-4 d'organomagnésiens saturés [([5]), ([6]), ([8])], vinyliques ([10]), phényliques [([5]), ([7]), ([9])] ou benzyliques [([5]), ([7])] a été fréquemment utilisée pour préparer des alcoylcyanacétates d'éthyle ramifiés. Cette réaction d'addition 1-4 semble favorisée par la présence de sels cuivreux ([8]) et elle est concurrencée, dans le cas des magnésiens saturés (sauf ceux de méthyle), par une réduction 1-4 du composé (A) [([6]), ([7]), ([8]), ([11])].

TABLEAU I.

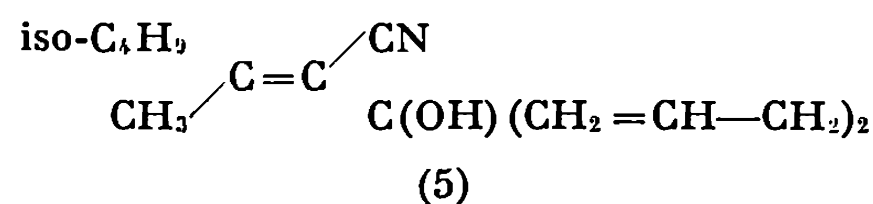
$CH_2=CH-CH_2-C(R)(R')-CH(CN)(COOC_2H_5)$

		É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	Rdt %.
(1)	R = R′ = CH_3	136/25	1,4468	45
(2)	R = CH_3, R′ = C_3H_7	148/16	1,4558	30
(3)	R et R′ = $(CH_2)_5$	172/17	1,480	20
(4)	R = CH_3, R′ = iso-C_4H_9	150-152/15	1,4572	15

L'action des magnésiens sur les cyanacétates (A) ($R' = H$) n'a été réalisée que dans quelques cas : $R = C_6H_5$ ([12]), $R = C_6H_5—CH=CH—$ (avec addition 1-4) ([13]) et $R = C_2H_5O—$ (avec double addition 1-4) [([10]), ([14])].

Les composés que nous avons obtenus en traitant les cyanacétates (A) (R et R' = alcoyles) par le magnésien du bromure d'allyle à 0°, figurent dans le tableau I. Notons que l'emploi du zincique du bromure d'allyle préparé dans le THF selon Gaudemar ([15]) ne conduit qu'à des mélanges très complexes.

Signalons qu'en réalisant la condensation du magnésien du bromure d'allyle sur le cyanacétate (A) ($R = CH_3$, $R' = \text{iso-}C_4H_9$) à — 50°, on obtient avec un rendement de 50 % un mélange renfermant 45 % du produit d'addition 1-4 (4), à côté de 55 % du produit d'addition 1-2 (5) :



(5)

Les cyanacétates obtenus par action du zincique du bromure d'allyle sur les alcoylidène-cyanacétates (A) ($R' = H$) figurent dans le tableau II.

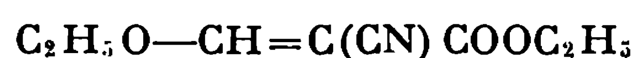
TABLEAU II.

$CH_2=CH—CH_2—CH(R)—CH(CN)COOC_2H_5$

		É (°C/mmHg).	n_D^{20}.	Rdt %.
(6)	$R = CH_3$	117/11	1,446	20
(7)	$R = C_2H_5$	131/15	1,4462	50
(8)	$R = C_3H_7$	141/14	1,450	35
(9)	$R = \text{iso-}C_3H_7$	132/12	1,4555	25 [40 (*)]
(10)	$R = C_6H_5$	183/21	1,508	15

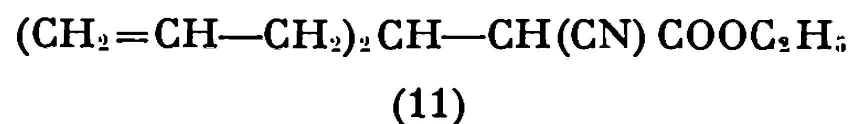
(*) Ce rendement a été obtenu en utilisant le magnésien au lieu du zincique du bromure d'allyle.

A partir de l'éthoxyméthylène-cyanacétate d'éthyle



$$C_2H_5O—CH=C(CN)COOC_2H_5$$

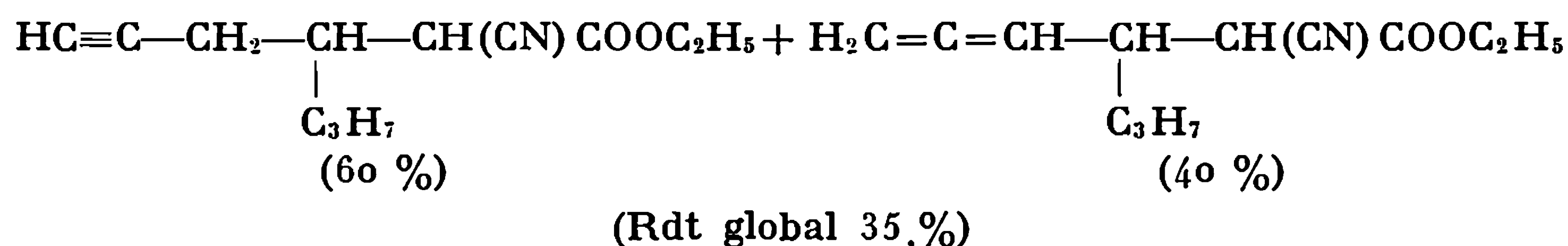
et du zincique du bromure d'allyle nous avons obtenu avec un rendement de 20 % le produit 11 qui correspond à une double addition conjuguée ($É_{13}$ 137°, n_D^{20} 1,459).



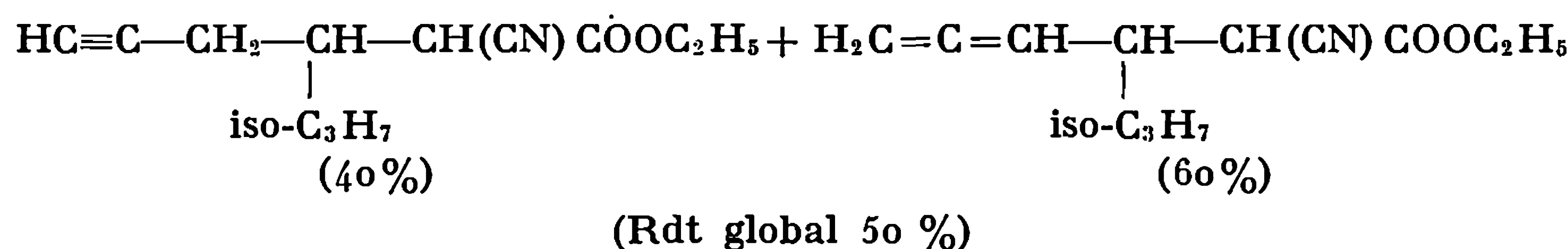
$$(CH_2=CH—CH_2)_2CH—CH(CN)COOC_2H_5$$

(11)

Considérant ensuite l'action du magnésien du bromure de propargyle sur les deux alcoylidène-cyanacétates (A) ($R = C_3H_7$, $R' = H$ et $R =$ iso-C_3H_7, $R' = H$), nous avons obtenu dans les deux cas un mélange de produits alléniques et acétyléniques difficilement séparables :



(Rdt global 35 %)



(Rdt global 50 %)

Rappelons, à titre de comparaison, que le produit d'addition 1-4, obtenu dans l'action d'un dérivé métallique du bromure de propargyle sur un alcoylidène-malonate, est uniquement acétylénique [(2), (16a)].

Nous avons ensuite envisagé l'action de quelques cyanacétates $R-CH=C(CN)COOC_2H_5$ sur le réactif de Réformatsky préparé selon Gaudemar (17) à partir du bromacétate d'éthyle au sein du méthylal. On obtient avec un assez bon rendement le produit d'addition 1-4 : tableau III.

TABLEAU III.

$$R-CH(CH_2-COOC_2H_5)-CH(CN)COOC_2H_5$$

		É (°C/mmHg).	n_D^{20}.	Rdt %.
(12)	$R = C_2H_5$	178/26	1,4425	50
(13)	$R = C_3H_7$	177/19	1,4425	60
(14)	$R =$ iso-C_3H_7	176/21	1,4465	50

Nous avons essayé de préparer ces mêmes produits en utilisant le réactif obtenu en traitant l'acétate d'éthyle par l'amidure de lithium (18) : les produits attendus ne se forment pas alors que ce même réactif réagit sur les alcoylidène-malonates pour donner avec un bon rendement les tri-esters qui résultent d'une addition 1-4 (16b). Par contre, des travaux en cours semblent montrer que le réactif obtenu en traitant l'acétate de tertiobutyle par l'amidure de lithium s'additionne en 1-4 aux alcoylidène-cyanacétates.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) G. DAVIAUD et PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1617.
(2) J.-L. MOREAU, Y. FRANGIN et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4511.
(3) G. DAVIAUD, M. MASSY et PH. MIGINIAC, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5169.
(4) G. DAVIAUD et PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).

(5) E. R. Alexander, J. D. Mc Collum et D. E. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950. p. 4791.
(6) F. S. Prout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5915.
(7) F. S. Prout, E. P. Y. Huang, R. J. Hartman et C. J. Korpics, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1911.
(8) N. Rabjohn, L. V. Phillips et R. J. Defeo, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1964; N. Rabjohn et R. J. Defeo, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1307; N. Rabjohn et C. A. Harbert, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3240.
(9) M. S. Newman et H. R. Flanagan, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 796.
(10) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2423.
(11) C. Amsterdamsky, G. Chauvière et Z. Welwart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4859; G. Chauvière et Z. Welwart, *Ibid.*, 1970, p. 771.
(12) E. P. Kohler et M. Reimer, *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 333.
(13) A. L. Mc Leod, *Amer. Chem. J.*, 44, 1910, p. 331.
(14) S. D. Gupte et S. V. Sunthankar, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1334.
(15) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(16) G. Daviaud, M. Massy-Barbot et Ph. Miginiac : (*a*) Travaux non publiés; (*b*) Travaux en cours.
(17) J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.
(18) W. R. Dunnavant et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 503.

(Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers,
Vienne.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le déplacement des températures de transition dans les transformations allotropiques inverses.* Note (*) de M. **Henri Mauras**, présentée par M. Georges Champetier.

Les transformations allotropiques directes $\alpha \rightarrow \beta$ et inverses $\beta \rightarrow \alpha$ des composés cristallins énantiotropes ne s'effectuent pas à la même température comme on l'admet généralement. Il existe entre ces températures un décalage plus ou moins important imputable à la variation de volume qui accompagne la transformation. On donne les valeurs correspondantes à quelques composés cristallins.

On sait que les diverses formes des corps polymorphes ont des propriétés physiques différentes et possèdent chacune un domaine de température où elles sont stables. On peut transformer une forme en une autre en faisant varier la température ou la pression. Cette transformation peut être réversible (énantiotropie) ou irréversible (monotropie).

On connaît actuellement près de 200 corps simples et composés cristallins énantiotropes. Pour chacun de ces corps le National Bureau of Standards a publié la température à laquelle s'effectue la transformation.

Si α et β sont les deux formes d'un corps A respectivement stables à la température ambiante et à température plus élevée, on écrit :

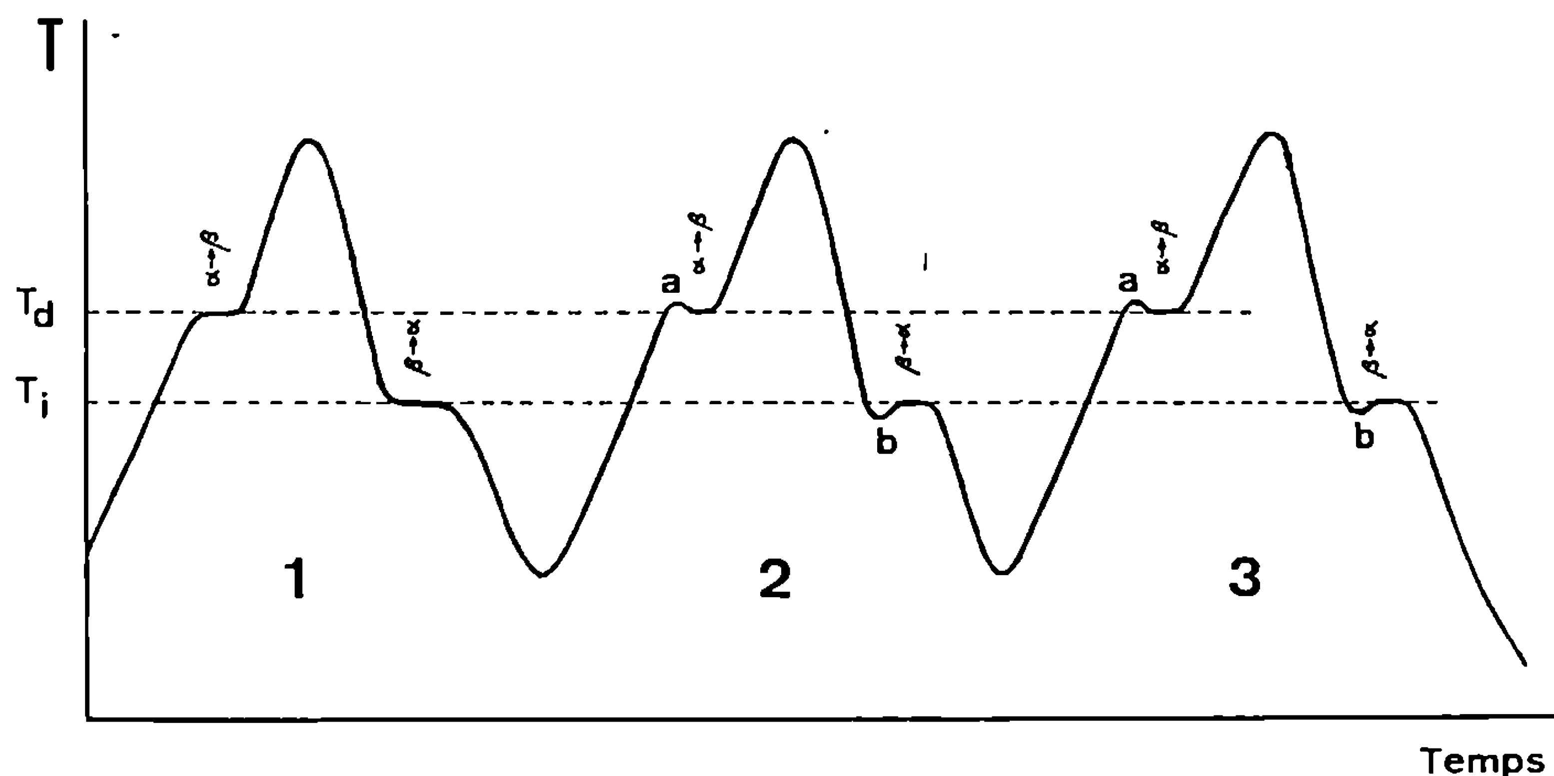
$$A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta.$$

La transformation est donc considérée comme équilibrée. Cela veut dire que si la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue à une certaine température t, la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue par refroidissement à la même température. Cette affirmation, basée sur l'égalité des tensions de vapeur des deux formes à la température de transformation, a pris rang parmi les faits bien établis. Or, il n'en est pas ainsi. Les expérimentateurs qui ont déterminé les températures de transformation ont constaté qu'au cours du chauffage ou du refroidissement les arrêts de température marquaient une certaine hystérésis qu'ils attribuaient à des retards.

Il faut noter que la majorité de ces mesures ont été effectuées il y a plus de 50 ans avec des moyens moins précis que ceux dont nous pouvons disposer maintenant. Ce n'est que beaucoup plus tard que des mesures nouvelles ont été entreprises sur certains métaux : fer, uranium ([1]), plutonium ([2]), lesquelles mirent en évidence l'existence de températures de transition qui variaient avec le sens de la transformation. Ces auteurs ont donné comme explication du décalage de ces températures l'apparition de contraintes internes liées aux changements de formes cristallines et ont justifié cette hypotyèse par des calculs s'appuyant sur l'équation de

Clapeyron et en mettant en jeu les caractéristiques mécaniques de ces métaux.

Nous avons repris l'étude des transformations allotropiques pour un certain nombre de sels pris arbitrairement dans les tables du N. B. S. ([3]). Nous avons soumis chacun d'eux à trois cycles de transformations thermiques successifs. La température est déterminée au moyen d'un couple thermoélectrique de très faible inertie thermique. Son enregistrement se présente sous la forme du graphique (*fig.*). Les températures t_d de transformation directe : $\alpha \rightarrow \beta$ et inverse t_i : $\beta \rightarrow \alpha$ sont décalées.



Il arrive que l'on observe des retards de transformation lors de la montée en température (pics *a*) et des retards de transformation inverse (pics *b*) lors du refroidissement du système. Ces retards ne sont que passagers et le retour du système aux températures t_d et t_i s'effectue dès que les premiers cristaux de la phase inverse apparaissent. Il arrive aussi que l'on n'observe aucun retard au premier cycle thermique mais que ceux-ci apparaissent aux cycles suivants. Ces retards, analogues à la surfusion, apportent la preuve formelle que l'hystérésis reconnue par les anciens auteurs n'était en fait qu'un déplacement des températures de transition, déplacements similaires à ceux qui ont été constatés pour les métaux précédemment cités. En effet, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue avec augmentation de volume. Pour que la phase β qui prend naissance puisse s'insérer dans l'édifice cristallin de A_α, il faut qu'elle impose à celui-ci une déformation locale qui entraîne la mise en œuvre d'un travail de contrainte. La phase β subit de ce fait une compression, laquelle déplace l'équilibre et entraîne une augmentation de la température de transformation.

La transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectuant avec diminution de volume annule ou diminue le travail de contrainte et la température de transformation est abaissée. L'écart de température observé dépend de la nature chimique du composé cristallin.

Il existe généralement de légères différences de température entre chacun des paliers des transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et entre chacun des paliers des transformations inverses. Ces différences ne sont jamais supérieures à quelques dixièmes de degrés Celsius. Ceci confirme encore l'explication selon laquelle la phase β de plus faible densité subit, lors de sa formation, une contrainte de la part de la forme α, contrainte dont la grandeur varie par suite des transformations successives des phases qui n'ont plus les mêmes caractéristiques physiques et mécaniques qu'aux cycles précédents.

En conclusion, l'existence des différences de températures dans les transformations allotropiques directes et inverses mises en évidence lors de récentes investigations dans le domaine de la métallurgie nucléaire, sont également observées pour les composés cristallins que nous avons arbitrairement choisis. On peut donc dire que le cas semble être général. Il sera donc nécessaire de préciser, dans tout changement d'état allotropique, la température correspondant au sens dans lequel s'effectue la transformation.

Les résultats que nous avons obtenus sur quelques composés cristallins, sont les suivants :

Corps.	Sens de la transformation.	1er cycle thermique.	Diff.	2e cycle thermique.	Diff.	3e cycle thermique.	Diff.
AgI	$\alpha \rightarrow \beta$	148,0°C	2,7°C	148,4°C	3,6°C	148,4°C	3,6°C
	$\beta \rightarrow \alpha$	145,3		144,8		144,8	
$AgNO_3$	$\alpha \rightarrow \beta$	161,6	2,0	161,4	2,2	161,2	2,0
	$\beta \rightarrow \alpha$	159,6		159,2		159,2	
Ag_2SO_4	$\alpha \rightarrow \beta$	428,9	11,6	428,4	11,3	428,2	11,5
	$\beta \rightarrow \alpha$	417,3		417,1		416,7	
KNO_3	$\alpha \rightarrow \beta$	129,8	4,6	129,2	4,5	–	
	$\beta \rightarrow \alpha$	125,2		124,7		–	
$TlNO_3$	$\alpha \rightarrow \beta$	146,0	2,6	146,0	2,6	–	
	$\beta \rightarrow \alpha$	143,4		143,4		–	
NH_4Cl	$\alpha \rightarrow \beta$	187,2	7,5	187,3	8,3	187,3	8,3
	$\beta \rightarrow \alpha$	179,7		179,0		179,0	
NH_4ClO_4	$\alpha \rightarrow \beta$	238,0	5,4	238,0		–	
	$\beta \rightarrow \alpha$	232,6		Décompose		–	
NH_4Br	$\alpha \rightarrow \beta$	144,2	16,2	146,2	19,0	146,2	18,9
	$\beta \rightarrow \alpha$	128,0		127,2		127,1	

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) P. Lehr, *Thèse*, 1958, Rapport C. E. A. n° 800, 50.
(2) B. Spriet, *J. Nucl. Mat.*, 13, n° 1, 1964.
(3) National Bureau of Standard, Circular 500, Part I, 1952.

(*Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse 04, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires et structures des dérivés substitués de la naphtazarine.* Note (*) de MM. Jean-Max Dumas, Armand Cohen et Maurice Gomel, présentée par M. Paul Laffitte.

La mesure des moments dipolaires de dérivés chlorés et méthylés de la naphtazarine permet de préciser que les substituants sont préférentiellement fixés au noyau quinonique de cette molécule.

Dans le cadre d'une étude générale de la synthèse et de la structure de quinones substituées des séries du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène [(1), (2), (3)], nous avons déjà eu l'occasion de proposer une solution au problème de structure que pose la naphtazarine : une étude de la polarisation diélectrique de plusieurs dihydroxy et diméthoxyquinones de ces séries nous a conduits, en particulier, à attribuer à la naphtazarine une forme quinone « vraie » (tableau I, *fig.* 1). Cette forme étant admise, la configuration des dérivés substitués de la naphtazarine pose à son tour un nouveau problème car, les deux noyaux n'étant pas équivalents, il devient nécessaire de préciser les positions occupées par les substituants [c'est-à-dire opter dans chaque cas pour une configuration de type *a* ou *b* (*cf.* tableau I, *fig.* 2, 3 et 4)]. Dans ce but, nous avons mesuré les moments dipolaires de six dérivés substitués de la naphtazarine (tableau II). De plus, afin d'éprouver l'énergie de la chélation déjà mise en évidence au sein de la naphtazarine (3), nous avons mesuré son moment dans un solvant assez basique, le dioxanne.

Résultats expérimentaux. — La mesure de la constante diélectrique, de la masse volumique et de l'indice de réfraction d'un grand nombre de solutions benzéniques a permis, selon la méthode de Debye (4) de parvenir à la valeur du moment dipolaire de chaque composé (tableau II). La valeur de la polarisation extrapolée à dilution infinie a été obtenue à 25°C, à l'aide de la méthode de Halverstadt et Kumler à partir des grandeurs expérimentales α_0 et β définies par ces auteurs (5). Tous les produits étudiés étant très peu solubles, les déterminations expérimentales ont été rendues particulièrement difficiles. Ces déterminations ont été multipliées sur des échantillons plusieurs fois recristallisés, afin de conduire à des résultats de précision suffisante.

L'appareil utilisé est un dipolemètre « W. T. W. » type D. M. O. 1; cellule type D. F. L. 2 (capacité : 8 cm^3); étalonnage au benzène sec ($\varepsilon = 2,2727$) et à l'air sec ($\varepsilon = 1,0006$).

Interprétation. — La comparaison des valeurs expérimentales du moment à celles que l'on peut calculer pour les diverses structures possibles

(tableau I) permet de retenir la structure la plus probable. Ces calculs ont fait appel à plusieurs valeurs de moments de groupements issus des moments des molécules suivantes : toluène [μ = 0,43 D ([6])], xylène [μ = 0,53 D ([6])],

TABLEAU I.

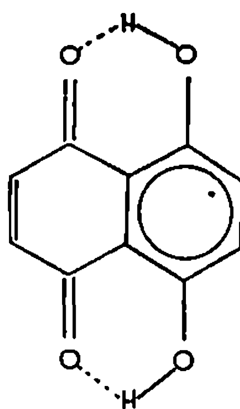


Fig. 1.

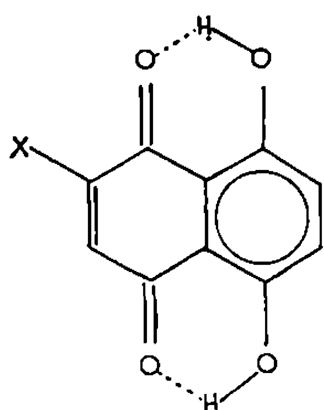


Fig. 2 *a*.

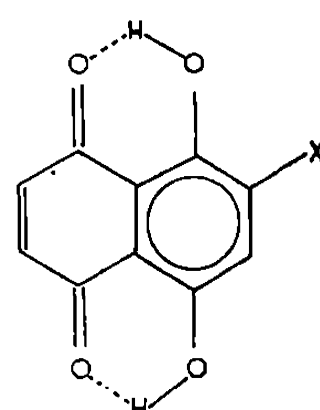


Fig. 2 *b*.

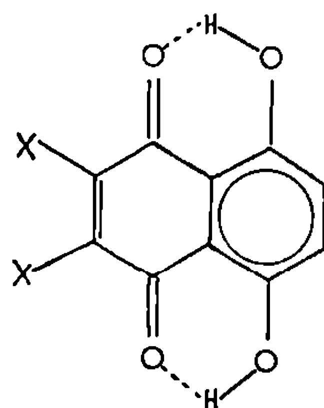


Fig. 3 *a*.

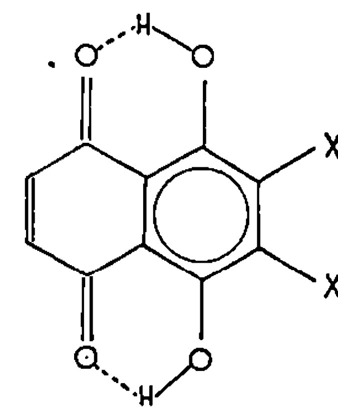


Fig. 3 *b*.

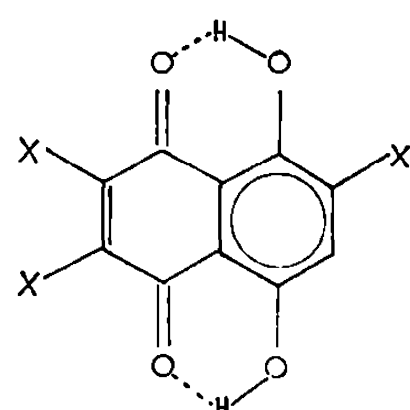


Fig. 4 *a*.

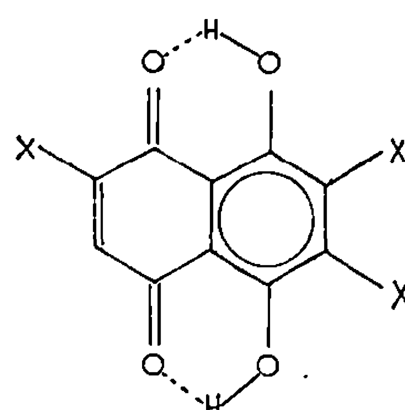


Fig. 4 *b*.

chlorobenzène [μ = 1,58 D ([6])], *o*-dichlorobenzène [μ = 2,27 D ([6])] et naphtazarine [μ = 1,1 D ([3])].

Dérivés monosubstitués. — Les valeurs expérimentales de 1,61 D pour le dérivé méthylé et 1,58 pour le dérivé chloré ne sont en accord qu'avec les

valeurs des moments (respectivement 1,48 et 1,40 D) calculées pour une structure de type 2 *a* où le substituant est sur le noyau quinonique. Dans le cas d'une structure de type 2 *b* les moments calculés seraient respectivement de 0,88 et 2,58 D.

Dérivés disubstitués. — Les valeurs expérimentales de 1,90 D pour le dérivé diméthylé et 1,30 D pour le dérivé dichloré ne sont en accord qu'avec

TABLEAU II.

Soluté.	Solvant.	(W).	α.	β.	(P).	(R_{MD}).	(μ).
Naphtazarine....	Dioxanne	$< 8.10^{-3}$	1,05	—0,270	71,2	44,9	1,13 ± 0,04
Méthyl-naphtazarine...	Benzène	< 8 »	1,50	—0,425	101,3	48,4	1,61 ± 0,13
Diméthyl-naphtazarine...	»	<13 »	1,86	—0,380	125,9	51,8	1,90 ± 0,18
Triméthyl-naphtazarine...	»	< 8 »	1,17	—0,420	101,1	55,3	1,49 ± 0,15
Chloro-naphtazarine...	»	< 7 »	1,39	—0,505	101,5	50,3	1,58 ± 0,14
Dichloro-naphtazarine...	»	< 8 »	1,49	—0,470	124,7	55,7	1,30 ± 0,09
Trichloro-naphtazarine...	»	< 8 »	1,10	—0,495	117,0	66,1	1,65 ± 0,09

(W) : Échelle de fraction massique des solutions.
(P) : Polarisation molaire du soluté (cm^3).
(R_{MD}) : Réfraction molaire du soluté (cm^3).
(μ) : Moment dipolaire du soluté (D).

les valeurs des moments (respectivement 1,63 et 1,17 D) calculées pour une structure de type 3 *a* où les substituants sont le noyau quinonique. Dans le cas d'une structure de type 3 *b* les moments calculés seraient respectivement 0,57 et 3,37 D.

Dérivés trisubstitués. — Les valeurs expérimentales de 1,49 D pour le dérivé triméthylé et 1,65 D pour le dérivé trichloré ne sont en accord qu'avec les valeurs des moments (respectivement 1,27 et 1,42 D) calculées pour une structure de type 4 *a* où deux substituants sont sur le noyau quinonique. Dans le cas d'une structure de type 4 *b* les moments calculés seraient respectivement 0,29 et 2,98 D.

Chélation dans la molécule de naphtazarine. — μ naphtazarine (dans $C_4H_8O_2$) = 1,13 D; μ naphtazarine (dans C_6H_6) = 1,10 D. Cette comparaison révèle que la double chélation présentée par la naphtazarine en solution benzéniquc subsiste en solution dioxannique, malgré la relative basicité de ce dernier solvant.

ORIGINE DES PRODUITS ÉTUDIÉS. — Les dérivés substitués ont été synthétisés par condensation de l'anhydride maléique (ou dé l'anhydride substitué)

avec l'hydroquinone correspondante, en présence de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium.

Conclusion. — Cette étude de la polarisation diélectrique de dérivés substitués de la naphtazarine permet de préciser que les substituants sont préférentiellement fixés au noyau quinonique de cette molécule. Ces conclusions complètent les résultats partiels obtenus récemment par l'un d'entre nous au terme d'une étude par spectrométrie ultraviolette et RMN des dérivés méthylés [1].

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) A. Cohen, *Thèse*, Bordeaux, 1968.
(2) A. Cohen, *Tetrahedron Letters*, n° 42, 1968, p. 4409, Pergamon Press.
(3) J.-M. Dumas, A. Cohen et M. Gomel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 69.
(4) P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publication, New York, 1929.
(5) J. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(6) A. L. Mc Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.

(*Département de Chimie,*
Faculté des Sciences, Rabat,
Maroc
et *Laboratoire de Chimie XIII,*
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle application de la réaction de conversion ortho-parahydrogène : Étude du film d'oxygène adsorbé sur graphite.* Note (*) de MM. **Jacques Dericbourg** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

Nous avons mis en évidence la formation du dimère de l'oxygène en phase adsorbée au moyen de la réaction de conversion ortho-parahydrogène. Cette même réaction permet d'apporter quelques renseignements sur l'évolution de l'état du film d'oxygène adsorbé sur graphite au cours de son élaboration à 77°K.

On sait depuis les tout premiers travaux ([1]) que les corps paramagnétiques catalysent la réaction de conversion ortho-parahydrogène par le mécanisme magnétique à basse température. Nous avons montré dans une Note précédente que le graphite était inactif vis-à-vis de cette réaction ([2]). Cette propriété est mise à profit en utilisant cette surface homogène de graphite comme support de centres paramagnétiques. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence une modification de l'état du film d'oxygène adsorbé sur graphite au cours de sa formation à la température de l'azote liquide. Les basses températures utilisées excluent la possibilité d'une chimisorption activée et irréversible de l'oxygène, et ne permettent qu'une physisorption réversible.

Détails expérimentaux. — Ils ont été brièvement décrits dans une Note précédente ([2]). La séparation chromatographique des isomères fera l'objet d'une publication ultérieure. Nous noterons cependant la difficulté de les doser en présence d'oxygène, car celui-ci s'accumulant dans la colonne catalyse la réaction de conversion, change la composition de l'hydrogène, ce qui fausse l'analyse. Néanmoins, la technique de l'activation quoique très délicate est maintenant bien maîtrisée et nous pouvons doser ces isomères avec une précision bien meilleure que le pour-cent, et en moins de 1 mn.

Le matériau utilisé comme support est un graphite exfolié d'aire spécifique 50 m^2/g, obtenu par dissociation thermique du composé d'insertion avec le pentachlorure d'antimoine d'une graphite naturel de Madagascar purifié (1/1000 de cendres). On sait que le graphite exfolié possède une surface d'une homogénéité exceptionnelle ([3]). La pression de l'hydrogène était de 100 Torr.

Résultats. — La vitesse de conversion obéit à la loi cinétique du premier ordre :

$$\text{Log}\,\frac{x - x_e}{x_0 - x_e} = -\,k.t,$$

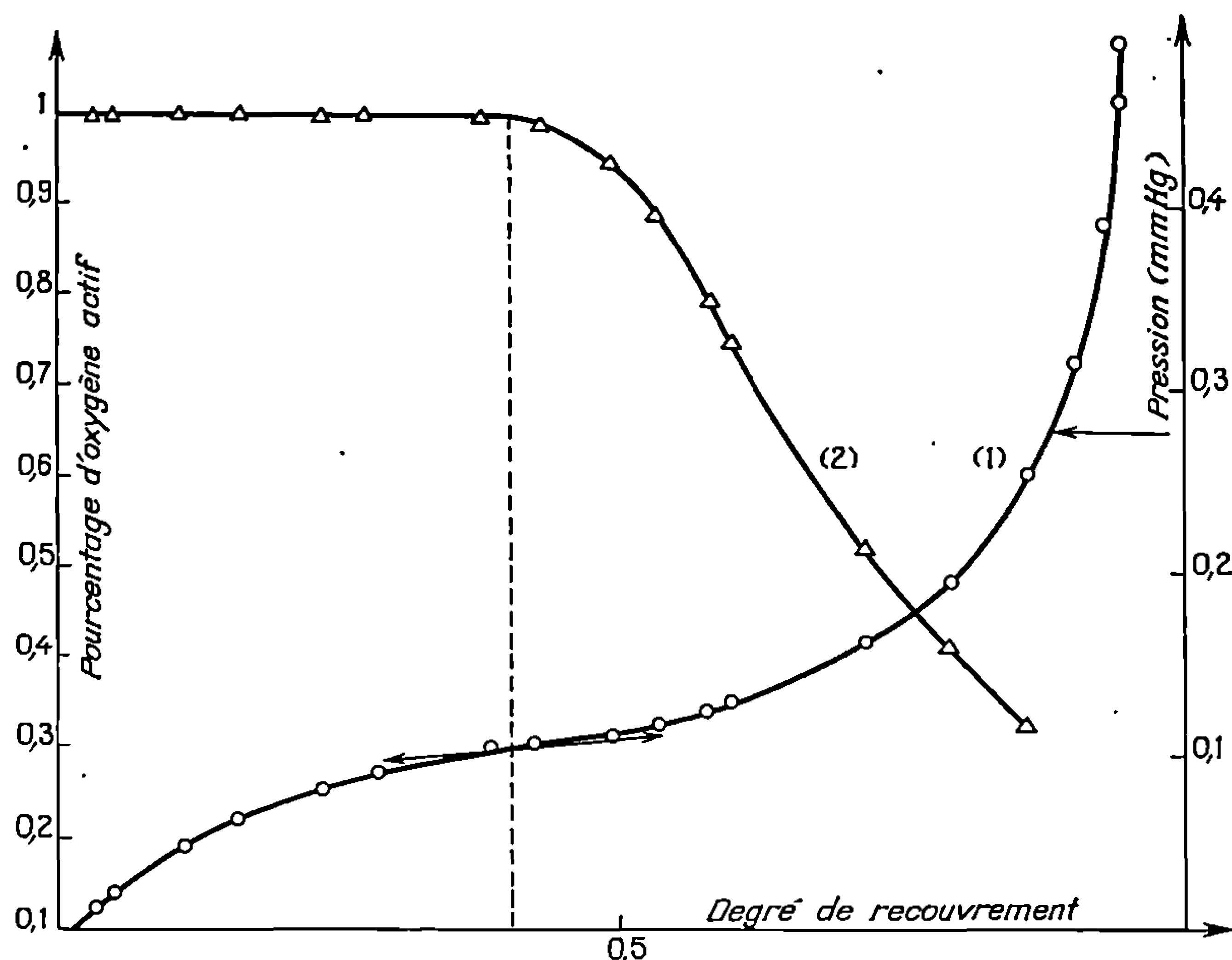
où

t, temps;

x, pourcentage de parahydrogène à l'instant t;

x_0, pourcentage de parahydrogène à l'instant initial, ici $x_0 = 0{,}25$;
x_e, pourcentage de parahydrogène à l'équilibre, ici $x_e = 0{,}50$;
k, constante de vitesse; elle caractérise l'activité du catalyseur dans les conditions opératoires données.

La forme de l'isotherme d'adsorption de l'oxygène sur le graphite exfolié à 77°K, représentée sur la figure, montre que l'on se trouve légèrement au-dessus de la température critique de condensation bidimensionnelle.



(1) Isotherme d'adsorption de l'oxygène sur du graphite exfolié à 77°K.
(2) Activité catalytique spécifique *vs* quantité d'oxygène adsorbé (courbe réduite).

Dans ce domaine, on qualifie le film de « gazeux » puisque celui-ci ne subit aucun changement de phase au cours de sa formation.

L'activité catalytique est toujours d'abord proportionnelle à la quantité d'oxygène adsorbé, passe par un maximum puis décroît. Parallèlement, l'activité spécifique, représentée sur la figure par une courbe affine, est tout d'abord constante puis décroît rapidement, montrant très nettement l'existence d'un point anguleux.

Interprétation. — La décroissance de l'activité spécifique s'interprète en supposant une modification des propriétés magnétiques du film d'oxygène, par la formation de son dimère O_4 diamagnétique. Son existence en phase volumique a d'ailleurs été bien établie par différentes méthodes physiques, spectre d'absorption ([4]), susceptibilité magnétique ([5]), biréfringence électrique ([4]) et magnétique ([6]).

En phase adsorbée, certains auteurs interprètent la décroissance de la susceptibilité magnétique lors de l'adsorption par la formation de ce dimère ([7]).

DISCUSSION. — La courbe représentant l'activité spécifique se divise en deux parties. Dans un premier domaine, l'activité spécifique est constante jusqu'à un taux de recouvrement de 40 %, et est due aux molécules d'oxygène seules. Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées susceptibles de modifier leur activité catalytique. De plus, ceci impose à cause du mécanisme même de la réaction de conversion une répartition homogène de l'oxygène sur toute la surface quel que soit le degré de recouvrement, ce qui justifie *a posteriori* le terme de « film gazeux ».

Dans le second domaine, certaines molécules d'oxygène sont suffisamment rapprochées pour donner lieu à un couplage spin-spin qui annule leur paramagnétisme. Leur nombre augmentant quand la concentration superficielle croît, explique alors la décroissance continue de l'activité catalytique. Ces interactions ne prennent naissance que lorsque la distance entre les molécules adsorbées est de l'ordre de grandeur du diamètre de la molécule, ce qui montre bien que ce sont des forces à très court rayon d'action.

Enfin, il est remarquable de voir une transition aussi brutale et qui se situe au voisinage du point d'inflexion de l'isotherme.

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) A. FARKAS, *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen*, Cambridge University Press, London, 1935.

([2]) J. DERICBOURG et X. DUVAL, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1484.

([3]) X. DUVAL et A. THOMY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4007.

([4]) R. GUILLIEN, *Thèse*, Paris, 1937.

([5]) A. PERRIER et H. K. ONNES, *Comm. Leiden*, n° 139 *d*, 48, 1914; G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2027.

([6]) P. LAINE, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1218.

([7]) R. JUZA et F. GRASENICK, *Z. Elektrochem.*, 54, 1950, p. 145; L. N. MULAY et L. K. KEYS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4489.

(*Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, 54-Villers-lès-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique d'adsorption de l'hydrogène sur le platine, en milieu* H_4SO_2N. Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Gilbert Pesleree**, présentée par M. Georges Champetier.

Des études récentes [1] ont montré que le mécanisme de l'adsorption de l'hydrogène sur le platine ne s'effectuait pas suivant le schéma unique : $H_2 \rightarrow 2\,H$, mais impliquait l'adsorption sur certains sites, d'hydrogène atomique et sur d'autres d'hydrogène non dissocié, faiblement lié. Afin de préciser de quelle façon ces deux processus d'adsorption peuvent être couplés, il est nécessaire de procéder à l'analyse non plus seulement des données isothermes, mais du comportement à l'état transitoire du système étudié. La méthode d'analyse sélective de l'adsorption permet cette étude en l'absence d'un courant global de transfert. Durant une première phase, l'électrode est recouverte d'un mince film d'électrolyte en contact avec l'atmosphère contenant le réactif gazeux (H_2). Après une période dite d'adsorption pendant laquelle le réactif gazeux a diffusé dans le film d'électrolyte et s'est adsorbé à l'électrode, cette dernière est polarisée anodiquement de telle façon que puisse être déterminée par coulométrie la quantité d'électricité correspondant à la seule oxydation de l'hydrogène fixé à la surface. Cependant, il convient de corriger cette quantité d'électricité puisque les oxydes existant initialement sont progressivement réduits à l'aide d'une partie de l'hydrogène adsorbé par suite de l'évolution cathodique du potentiel lorsque le recouvrement en H_{ad} augmente.

Les courbes $Q_H = f(t)$ où Q_H représente la quantité d'électricité provenant de l'oxydation de l'hydrogène fixée durant le temps t (compte tenu de la correction précitée), ont l'allure visible sur la figure; la courbe (A) correspond à une pression partielle d'hydrogène faible ($\# 3\ \%$) et la courbe (B) à une pression relativement proche de celle de saturation de la surface (33 %). Dans les deux cas, on peut remarquer la présence d'un maximum précédant le palier correspondant à l'équilibre d'adsorption. L'interprétation de telles formes de courbe nécessite une description de la cinétique d'adsorption des deux types d'hydrogène adsorbés.

En ce qui concerne le mécanisme de l'adsorption de l'hydrogène atomique, considérons, afin d'en simplifier l'analyse, une électrode monocristalline de plan (111). Suivant l'hypothèse que nous avons développée dans une Note précédente [1], les sites capables de fixer H se trouvent disposés aux sommets de motifs triangulaires équilatères. Même dans le cas de sites tous énergétiquement identiques, le remplissage en H s'effectuera au hasard suivant une répartition statistique. Supposons en première

approximation que la cinétique de recouvrement en H_{at} soit de la forme

$$\frac{d\theta_H}{dt} = \vec{K}_1 P (1 - \theta)^2 - \overleftarrow{K}_1 \theta^2.$$

En ce qui concerne l'adsorption de l'hydrogène peu lié, on a montré [1] que H_2 ne pouvait se fixer que sur des sites qui se trouvent au centre de gravité d'un triangle sur deux, formé par les sites possibles pour H atomique. On conçoit aisément que la molécule faiblement chimisorbée ne sera fixée d'une façon stable que dans la mesure où il n'existe pas à proximité deux sites accepteurs pour H atomique, cette dernière configuration entraînant un transfert de H_2 faiblement lié en 2 H, forme plus liée donc plus stable. Il en résulte que le recouvrement en H_2 ne commencera que lorsque les plus proches voisins du site actif pour H_2 seront occupés, c'est-à-dire que sa vitesse dépendra approximativement du nombre de motifs triangulaires constitués par fixation de 3 H atomiques. Ce nombre de motifs complets dépend lui-même de la disposition des atomes fixés sur la surface. Une méthode analogique a permis de déterminer la fonction $n^*_{H_2} = f(n_H)$ où $n^*_{H_2}$ représente le nombre de sites capables de stabiliser la forme faiblement liée et n_H le nombre d'atomes H adsorbés. Dans ces conditions et en admettant pour la cinétique de recouvrement en H_2 peu lié une forme analogue à celle admise pour H_{at} (absence d'interaction), on a

$$\frac{d\theta_{H_2}}{dt} = \vec{K}_2 P (1 - \theta_{H_2}) - \overleftarrow{K}_2 \theta_{H_2}.$$

A l'équilibre puisque $d\theta_{H_2}/dt$ et $d\theta_H/dt = 0$, on peut tirer θ_{H_2} et θ_H existant à une pression P déterminée.

Comme $\theta_{H_2} = n_{H_2}/(n_{H_2})^*$ et $\theta_H = n_H/n_0$ (avec n_{H_2}, nombre de molécules adsorbées et n_0, nombre de sites accepteurs pour H atomique) et que la quantité d'électricité collectée au palier est donnée par l'expression

$$Q_{T(111)} = Q_{H_2} + Q_H = \frac{2 F n^*_{H_2}}{\mathcal{N}} \frac{1}{1 + \dfrac{\overleftarrow{K}_2}{\vec{K}_2 P}} + \frac{F n_0}{\mathcal{N}} \frac{1}{1 + \sqrt{\dfrac{\overleftarrow{K}_1}{\vec{K}_1 P}}},$$

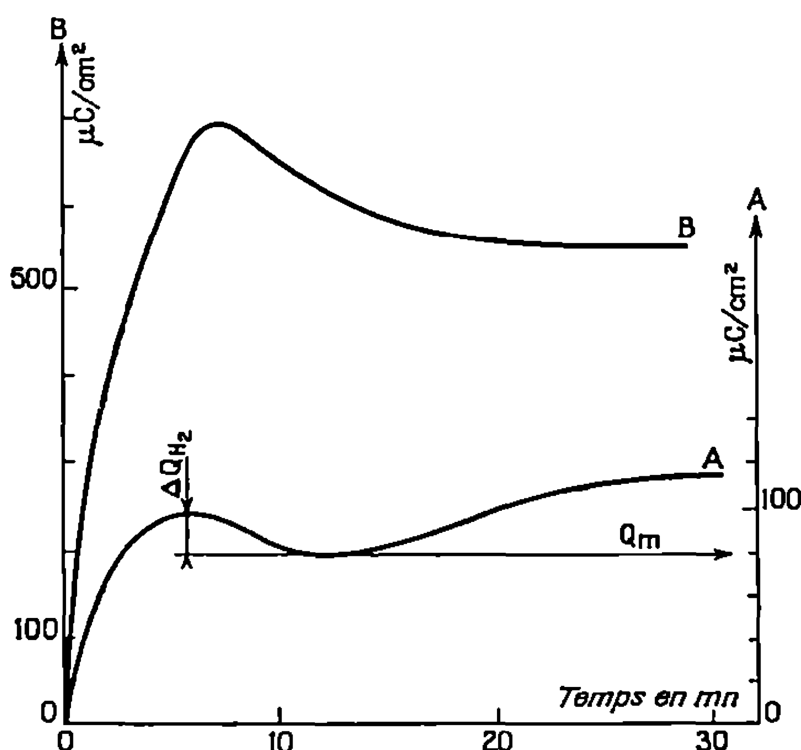
on a en définitive :

$$Q_T = K\theta_{ap(111)} = \frac{F}{\mathcal{N}} \left\{ 2 \left[f\left(\frac{n_0}{1 + \dfrac{1}{\sqrt{P}} \exp \dfrac{\Delta H_1}{2RT}} \right) \right] \times \left[\frac{1}{1 + \dfrac{1}{P} \exp \dfrac{\Delta H_2}{RT}} \right] + \left[\frac{n_0}{1 + \dfrac{1}{\sqrt{P}} \exp \dfrac{\Delta H_1}{2RT}} \right] \right\}.$$

Cette dernière expression permet de relier le recouvrement apparent θ_{ap}

aux différents paramètres caractéristiques du système : ΔH_1, ΔH_2 respectivement, chaleur d'adsorption de H et de H_2, et P. On peut constater que la relation $\theta_{ap(111)} = f(P)$ est particulièrement compliquée, bien qu'il ne soit considéré dans ce calcul qu'un seul plan cristallin et que les cinétiques d'adsorption ne tiennent pas compte de phénomènes d'interaction.

En ce qui concerne l'interprétation du maximum visible sur les courbes $\theta_{ap} = f(t)$, on peut admettre que cet effet de désorption intéresse essen-



Variations du recouvrement en hydrogène en fonction du temps d'adsorption, pour deux pressions partielles d'hydrogène (0,03 et 0,33).

tiellement les espèces les plus faiblement liées à la surface, donc seulement H_2.

Pour les faibles recouvrements, il est probable que cette désorption est causée par la fixation sur les sites occupés par H_2, d'espèces contenues dans la solution, HSO_4^- par exemple (2). En revanche, cette adsorption compétitive ne peut déplacer H plus fortement lié à son site. Il n'est cependant pas exclu que pour des recouvrements importants en H_{at}, il puisse se produire une désorption de H_2 liée à des interactions entre les sites occupés ou à un réarrangement de l'adsorbat.

En admettant que, pour une faible pression partielle, la petite quantité de H_2-adsorbé soit entièrement déplacée par SO_4H^-, l'amplitude du pic de désorption est caractéristique du recouvrement qui existait en H_2 au maximum de la courbe $Q = f(t)$, c'est-à-dire pour un recouvrement $\theta_H = KQ_m$ en H_{at} adsorbé [*fig.*, (A)]. Un calcul a été effectué et il a été montré que la valeur prévisible pour la quantité d'hydrogène fixée pour un taux de recouvrement connu en H_{at} était du même ordre que celle déterminée par mesure de l'amplitude du maximum de la courbe $Q = f(t)$. Le fait que ce maximum se situe à des temps plus grands lorsque la pres-

sion partielle de H_2 est plus élevée s'explique par un ralentissement de la cinétique de recouvrement en HSO_4^- dû au fait que le potentiel d'électrode est d'autant plus négatif que le recouvrement est plus élevé en hydrogène. Il est remarquable qu'un recouvrement notable en H_2 existe à l'état d'équilibre pour les pressions partielles élevées, alors que dans les mêmes conditions il peut être considéré comme négligeable aux pressions faibles. Il en résulte qu'à partir de la quantité d'électricité correspondant à l'état d'équilibre pour une pression faible, on peut en déduire ΔH^* et ΔH ($\Delta H^* = \Delta H \rightarrow \theta \rightarrow 0$), même dans le cas très général d'une adsorption mettant en jeu des phénomènes d'interaction :

$$\Delta H = \Delta H^* - \frac{m Q \mathcal{N}}{z F n_0} = 2 RT \operatorname{Log}\left[\sqrt{P}\left(\frac{n_0 z F}{Q \mathcal{N}} - 1\right)\right].$$

A l'aide de cette formule, on a pu calculer que ΔH pour $\theta_H \# 0,45$ était de 8 kcal/mol (à 5 % près), l'adsorption de H_2 s'étant effectuée sur une électrode polycristalline de platine maintenue à 25°C, en présence de H_2SO_4 N, le potentiel de l'électrode étant de l'ordre de + 400 mV/E.N.H.

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) M. Bonnemay, G. Bronoël et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 724.

([2]) I. I. Pyshnograeva, Yu. B. Vasil'ev et V. S. Bagotskii, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, n° 11, novembre 1969, p. 2361-2366.

(*Laboratoire d'Électrolyse,*
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la concentration en eau des solutions électrolytiques dans l'acétonitrile sur les phénomènes interfaciaux mercure-solution.* Note (*) de M. Paul Champion, présentée par M. Georges Champetier.

L'influence, sur l'interphase mercure-solution électrolytique, dans l'acétonitrile, de la présence d'eau a été étudiée dans deux cas expérimentaux définis : dans des solutions contenant des traces d'oxygène et dans des solutions exemptes d'oxygène. Dans le premier cas, l'effet perturbateur de l'oxygène se trouve amplifié, dans le deuxième l'action de l'eau est comparable à celle déjà remarquée dans d'autres solvants.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'oxygène dissous même à l'état de traces dans des solutions anhydres de sels ($NaClO_4$ par exemple) dans l'acétonitrile agissait sur la forme des courbes de capacité différentielle-potentiel C(E) et d'intensité-potentiel, courbes obtenues lors de l'étude de ce système électrochimique au contact d'une électrode de mercure. Lors de cette étude nous avons remarqué la très grande influence que pouvait avoir la présence d'eau. Pour préciser cette action nous avons étudié, d'une part des solutions contenant une concentration d'oxygène fixe et de l'eau en concentration variable et, d'autre part, des solutions exemptes d'oxygène contenant de l'eau en concentration variable. Cette étude se fait en traçant les courbes C(E) sur gouttes de mercure pendantes par la méthode de balayage en potentiel [2].

L'examen des courbes obtenues avec des solutions contenant de l'oxygène (*fig.* 1) permet les remarques suivantes :

— En balayage cathodique en solution anhydre on observe un maximum dû à l'oxygène vers — 0,65 V/E. C. S. aq. Lorsqu'on fait varier la concentration en eau de 0 à 1 % en volume ($\simeq$ 0,5 M) ce maximum croît et se déplace vers les potentiels anodiques.

— En balayage anodique la courbe n'est pas superposable à la courbe obtenue en balayage cathodique. Il y a un phénomène d'hystérésis. Le pic observé à — 0,45 V/E. C. S. aq. prend de l'ampleur en hauteur et en largeur en gardant la même position jusqu'à la concentration en eau 0,005 M; entre 0,005 et 0,5 M il se déplace vers les potentiels anodiques jusqu'à venir se confondre avec la barrière anodique.

— A partir de la concentration 0,5 M les courbes ressemblent aux courbes C(E) obtenues lors des études d'adsorption d'espèces neutres en solutions aqueuses et sont identiques à celles que nous décrirons plus loin pour des solutions exemptes d'oxygène.

La présence de petites quantités d'eau amplifie donc très notablement l'influence de traces d'oxygène sur les phénomènes interfaciaux. D'autre part, le phénomène d'hystérésis remarqué conduit à penser qu'il y a produc-

tion d'impuretés dont l'adsorption est irréversible. On peut supposer que la réduction de l'oxygène dissous suivant la réaction $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ admise pour les solutions dans le diméthylformamide est également valable pour l'acétonitrile. L'action directe de O_2^- sur CH_3CN semble peu probable. On peut alors émettre l'hypothèse que les propriétés basiques de O_2^- catalysent l'hydratation du nitrile en acétamide grâce aux traces d'eau présentes et que l'acétamide s'adsorbe d'une manière irréversible sur l'électrode de mercure.

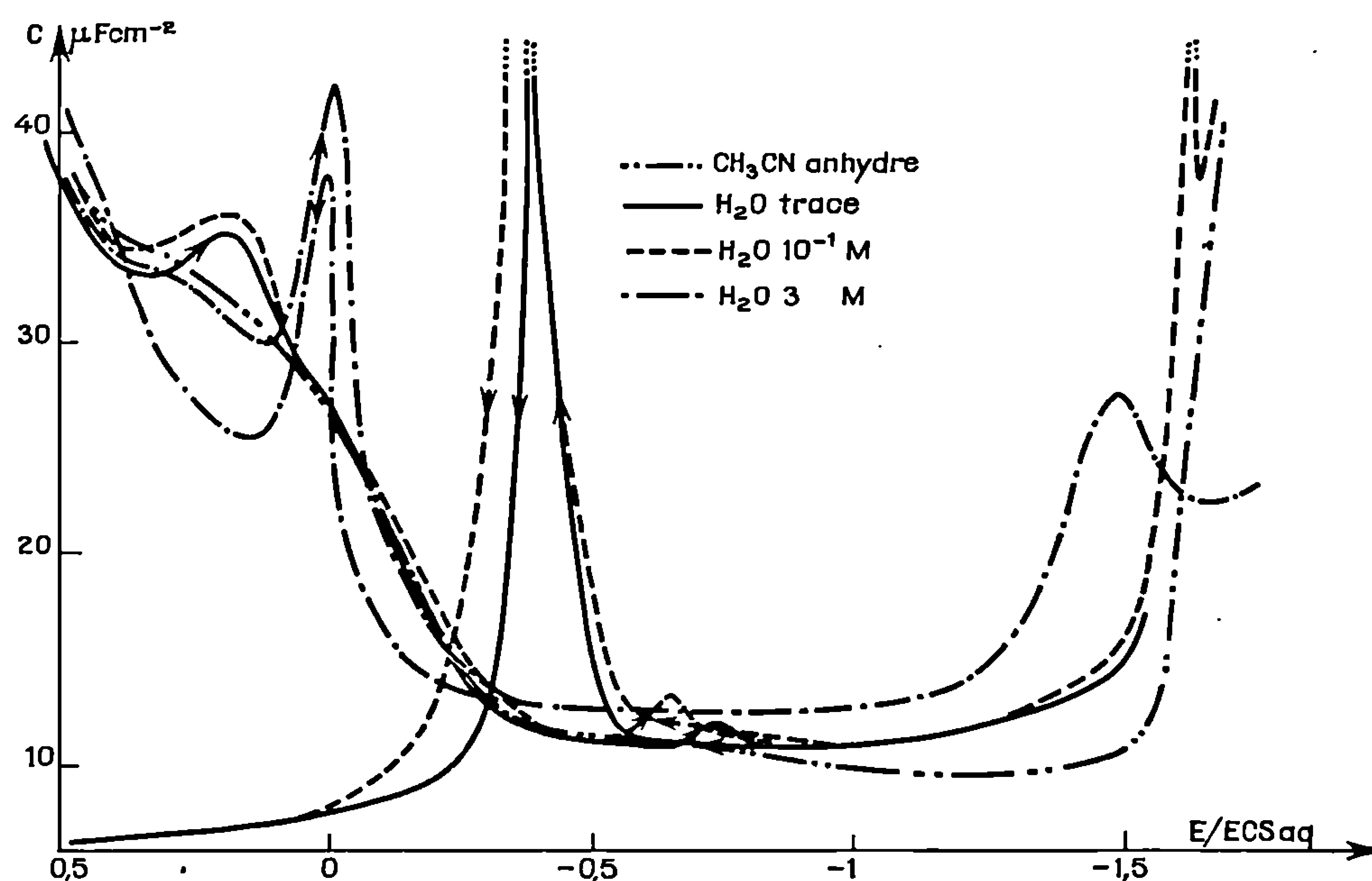


Fig. 1.

En absence d'oxygène dissous dans les solutions, l'influence de la concentration en eau sur les courbes C(E) obtenues à l'aide de gouttes renouvelées ou pendantes ressemblent aux courbes obtenues pour d'autres solvants. Nous avons fait varier le rapport des concentrations en volume de l'eau et de l'acétonitrile de 0 à 1. Sur la figure 2 sont présentées les courbes C(E) obtenues en solutions à forte concentration en eau, sur la figure 3 celles à forte concentration en acétonitrile. L'addition d'acétonitrile inférieure à 3.10^{-2} M dans les solutions aqueuses ne modifie pas sensiblement les courbes C(E). Pour des concentrations variant entre 0,03 et 0,3 M le maximum anodique habituellement observé dans les solutions aqueuses de $NaClO_4$ est légèrement modifié mais le reste de la courbe est inchangé. L'acétonitrile est donc un composé qui s'adsorbe peu car d'autres espèces neutres tel que l'alcool amylique en concentration de même ordre provoquerait un recouvrement de l'électrode presque total dans la zone de

potentiel entourant le potentiel de charge nulle. Pour les concentrations supérieures à 0,3 M en CH_3CN le maximum anodique diminue d'ampleur et se déplace vers des potentiels plus positifs pour disparaître complètement à la concentration de 9,5 M (volumes égaux de CH_3CN et de H_2O). Dans le domaine cathodique de potentiel, apparaît un maximum d'abord très large et peu élevé qui se transforme en pic tout en se déplaçant vers les potentiels cathodiques quand la concentration en CH_3CN augmente. Nous sommes en présence d'un pic d'adsorption-désorption de l'acétonitrile

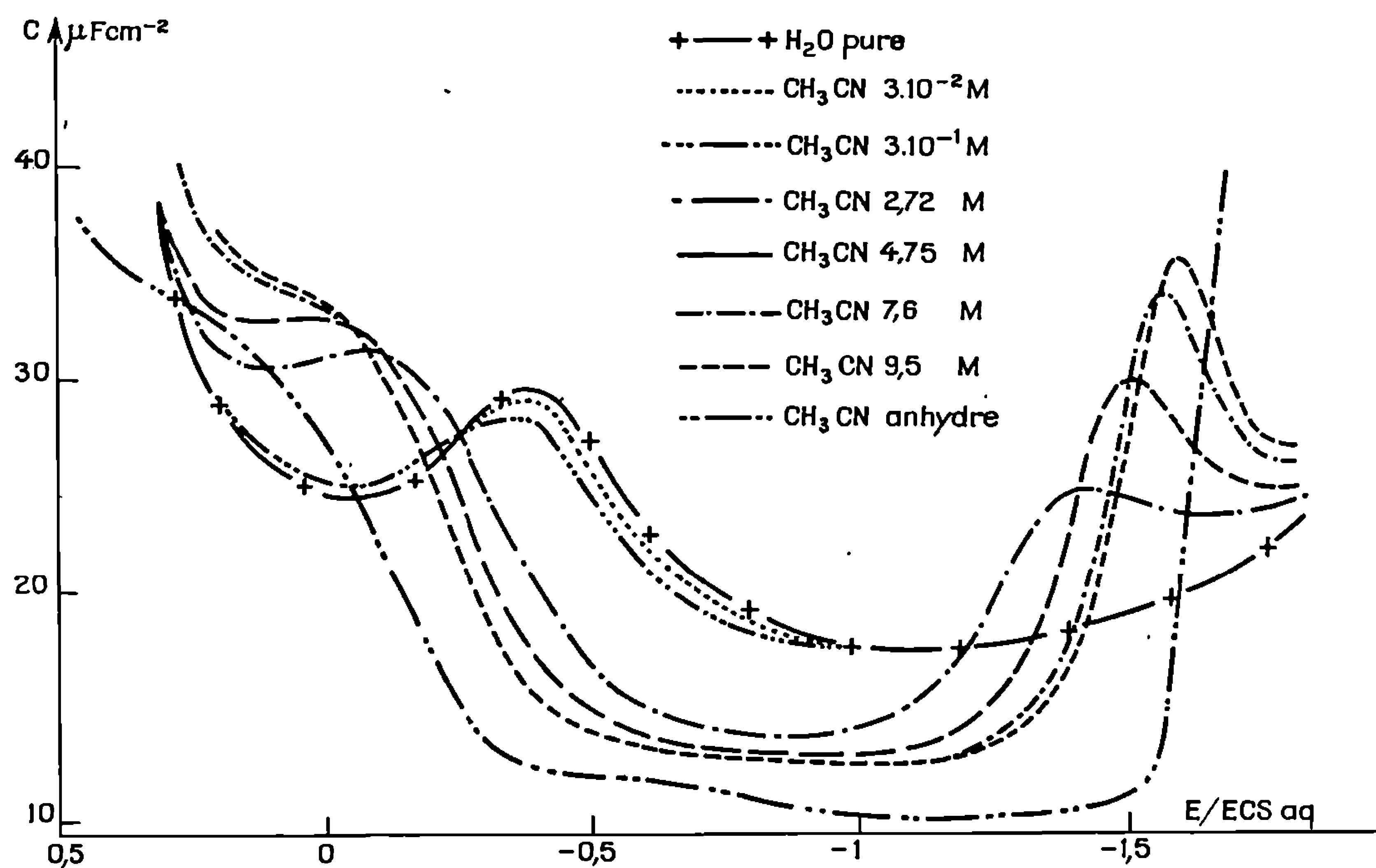


Fig. 2.

sur l'électrode. Jusqu'aux concentrations de 16,3 M, c'est-à-dire 6/7 en volume d'acétonitrile pour 1/7 d'eau, les barrières de potentiel anodiques et cathodiques sont celles observées en solution aqueuse.

Pour les faibles concentrations d'eau dans l'acétonitrile (jusqu'à 5.10^{-2}M) les courbes C(E) sont à peu près celles obtenues pour des solutions de $NaClO_4$ dans l'acétonitrile anhydre. Nous devons remarquer que, dans la région anodique de potentiel, n'apparaît pas de pic d'adsorption-désorption comme cela se produit en général dans le cas d'adsorption d'espèces neutres aliphatiques.

L'allure des courbes C(E) obtenues pour les concentrations d'acétonitrile inférieures à 10 M, dans les solutions aqueuses de $NaClO_4$ 0,1 M permet de penser que l'adsorption de l'acétonitrile sur l'électrode de mercure obéit à l'isotherme de Langmuir. En effet, les pics sont larges et arrondis traduisant des interactions faibles entre les molécules adsorbées et l'électrode [3]. Nous avons calculé le recouvrement des électrodes par les molécules d'acéto-

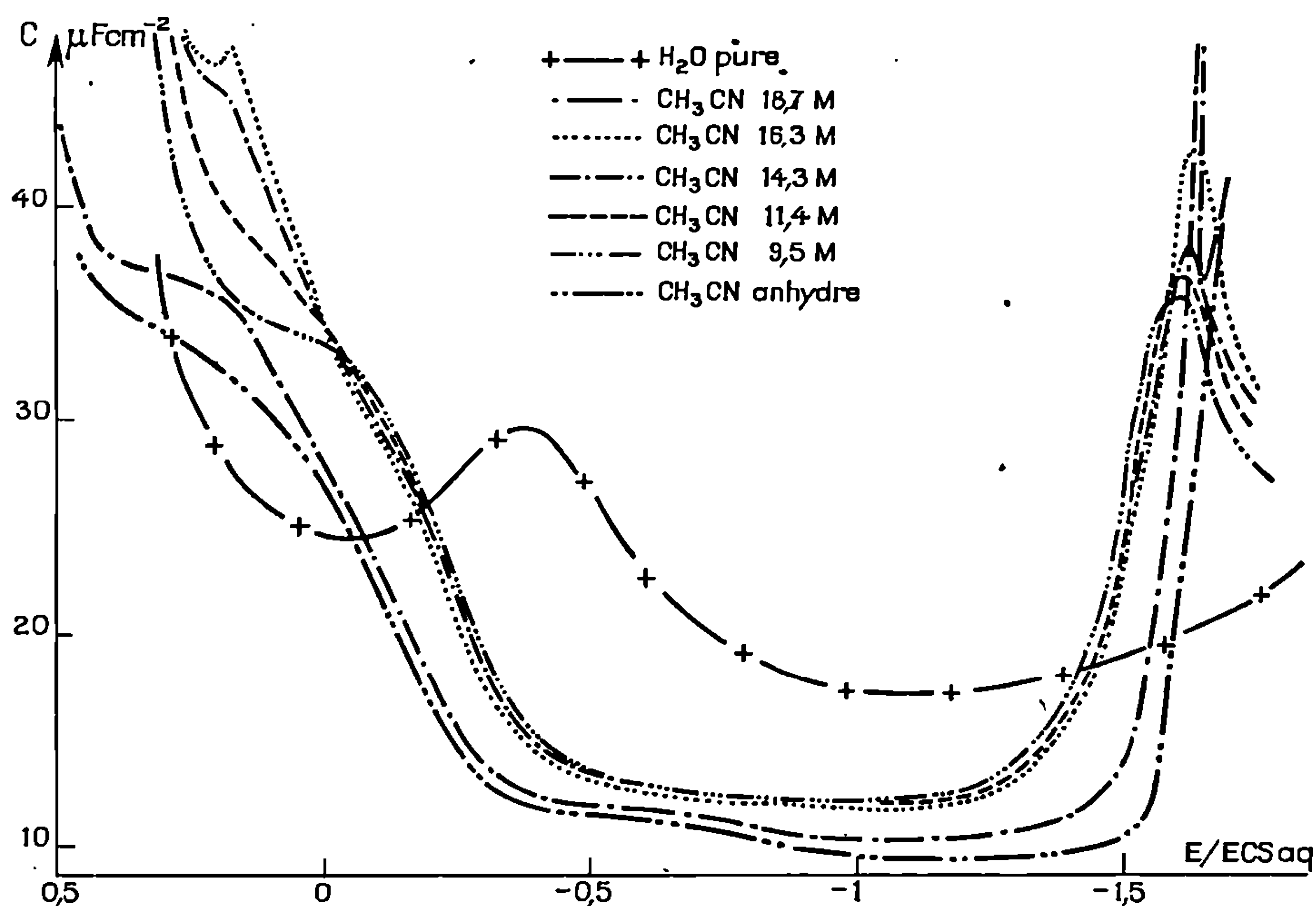


Fig. 3.

nitrile en appliquant la théorie de Frumkin ([3]). Quand le recouvrement varie peu avec le potentiel (par exemple pour E = — 1 V/E. C. S. aq.) il se calcule à partir de l'expression

$$\theta = \frac{C_{\theta=0} - C}{C_{\theta=0} - C_{\theta=1}}.$$

Si le recouvrement obéit à l'isotherme de Langmuir comme nous l'avons supposé nous devons avoir pour toutes valeurs de recouvrement $B.C = \theta/1 - \theta$ avec B constant. Pour les concentrations d'acétonitrile inférieures à 9,5 M nous avons trouvé B sensiblement constant et égal à 0,300.

(*) Séance du 1er mars 1971.

([1]) P. Champion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 545.

([2]) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1966, p. 191.

([3]) A. N. Frumkin et B. B. Damaskin, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 3, J. O'M. Bockris, Editor, Buttherworths, London.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
du Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris,* 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude conductométrique du benzoate de potassium en milieux hydroéthanoliques et mobilités ioniques correspondantes. Produits de Walden relatifs aux ions benzoate, phénate et anilinium.* Note (*) de MM. **Elias Bou Karam** [1] et **Gérard Douhéret**, présentée par M. Georges Champetier.

Une précédente étude a été faite sur le chlorhydrate d'anilinium et le phénate de potassium. Nous avons publié [2] leurs conductances équivalentes limites dans les mélanges hydroéthanoliques allant de 0 à 100 % en poids de solvant organique. Des mesures faites, par la suite, sur le benzoate de potassium dans ces mêmes milieux, nous permettent de donner leurs conductances équivalentes limites.

La détermination des conductances équivalentes limites est nécessaire pour la connaissance des mobilités ioniques qui nous serviront à calculer les tensions de diffusion selon les équations de Henderson [3] ou de Planck [4].

Suivant les caractéristiques mécaniques et physicochimiques de la jonction utilisée, on verra quelle sera parmi ces relations mathématiques celle qui donnera les valeurs s'adaptant le mieux aux résultats expérimentaux en vue d'une application ultérieure à des problèmes analytiques [5]. Le matériel utilisé a été décrit précédemment [2]. Les résultats expérimentaux ont été traités par l'équation de Fuoss-Onsager [6] :

$$\Lambda_\eta = \Lambda^0 - S\sqrt{Cx} + ECx \log Cx + JCx - K_A Cx f^2 \Lambda_\eta,$$

où les différents termes ont la signification donnée par ces auteurs. Les calculs ont été faits à l'aide d'une calculatrice électronique « Wang » 370. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I

Tableau I.

Conductances équivalentes limites ($\Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}$) *du benzoate de potassium dans les milieux eau-éthanol, à* 25°C.

x_s..........	0	0,09	0,21	0,37	0,61	1
Λ_0..........	106,7	58,3	40,4	34,7	34,5	35,8

Les variations de Λ^0 du benzoate de potassium en fonction de la composition du solvant sont représentées (*fig.* 1), en même temps que les valeurs relatives au phénate de potassium et au chlorhydrate d'anilinium.

On voit que ces grandeurs restent pratiquement constantes dès que la teneur en constituant organique du mélange atteint la valeur de 0,25 en fraction molaire. On peut attribuer le phénomène au pouvoir nivelant important du solvant à partir de cette composition, ce qui laisse supposer

des modifications non négligeables des mécanismes de transport par rapport à l'eau. Les valeurs de λ^0, relatives aux ions K^+ et Cl^- considérés dans les mêmes mélanges, ayant été données dans la littérature (7) nous avons pu en déduire les contributions individuelles dues aux ions benzoate, phénate et anilinium à partir des valeurs de Λ^0; les résultats sont groupés dans le tableau II.

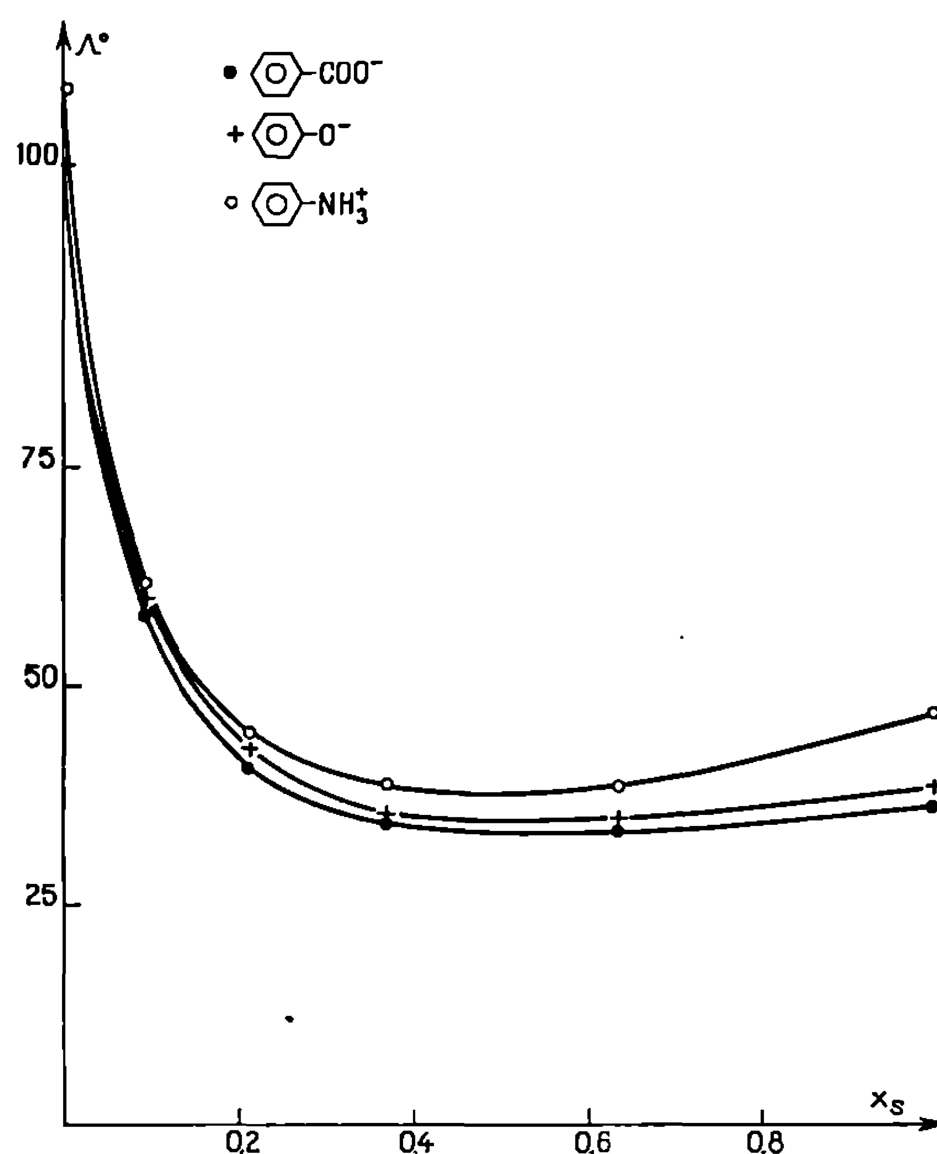


Fig. 1. — Variations de Λ^0 en fonction de la composition du solvant.

La diminution brutale de la conductance équivalente ionique limite lorsque la fraction molaire x_s atteint 0,1 à 0,2 peut s'expliquer par une modification importante de la solvatation du fait de l'intervention des molécules de solvant organique dont les propriétés solvatantes peuvent être assez différentes de celles de l'eau.

TABLEAU II.

Conductances équivalentes ioniques limites λ^0_+, λ^0_- ($\Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}$) *dans les mélanges eau-éthanol, à* 25°C.

	x_s	0.	0,09.	0,21.	0,37.	0,61.	1.
(*a*)	C_6H_5—COO^-	33,2	16,6	11,9	11,9	13,0	13,8
(*b*)	C_6H_5—O^-	35,7	18,7	14,5	12,6	13,5	16,2
(*b*)	C_6H_5—NH_3^+	41,7	21,6	15,2	14,5	16,1	24,6

(*a*) Ce travail.
(*b*) Référence (1).

Pour analyser le phénomène, nous avons étudié les produits de Walden $\Lambda^0 \eta_0$ relatifs aux sels. Ces produits, contrairement à la loi de Stokes, ne sont pas constants et présentent des maximums plus ou moins marqués, qui tous correspondent à une même composition du solvant, x_s, voisine de 0,1. Cependant, ces maximums peuvent résulter d'un effet de compensation entre les espèces chargées; il paraît donc plus indiqué

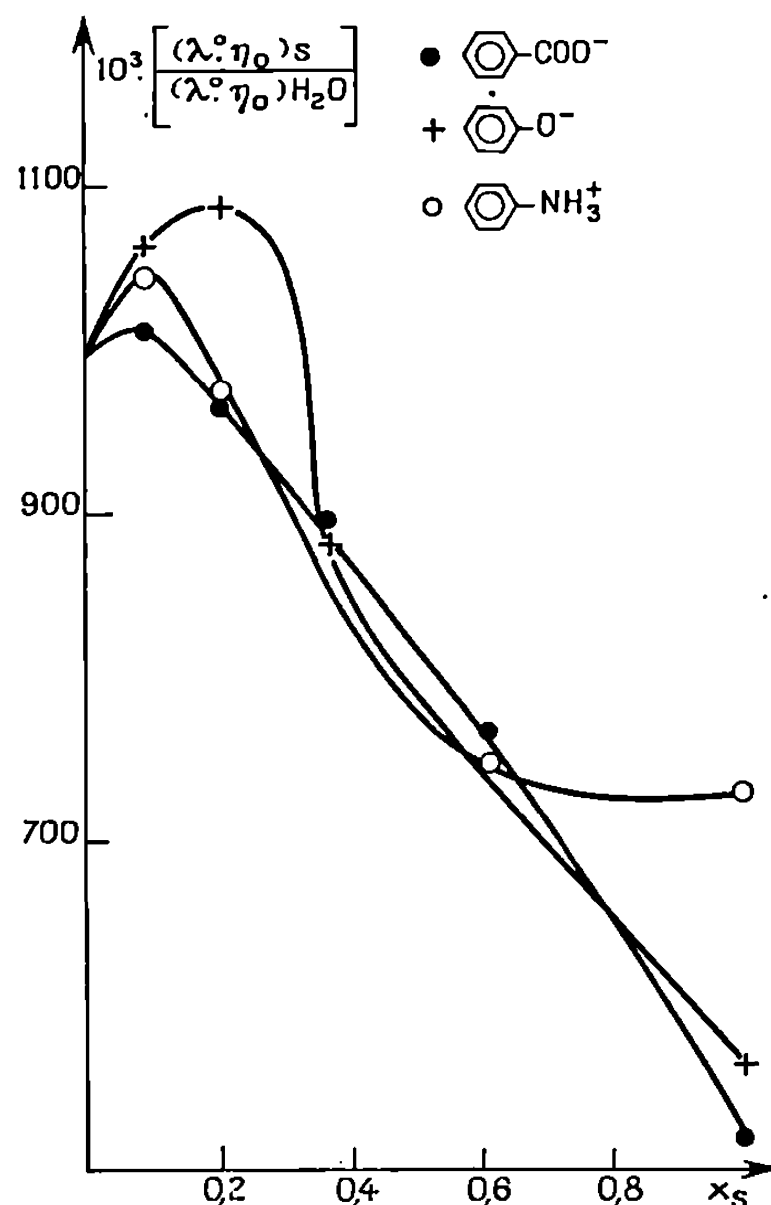


Fig. 2.

de considérer les produits de Walden relatifs aux ions rapportés à leurs valeurs dans l'eau. Les valeurs de $(\lambda^0 \eta_0)_S/(\lambda^0 \eta_0)_{H_2O}$ sont données dans le tableau III.

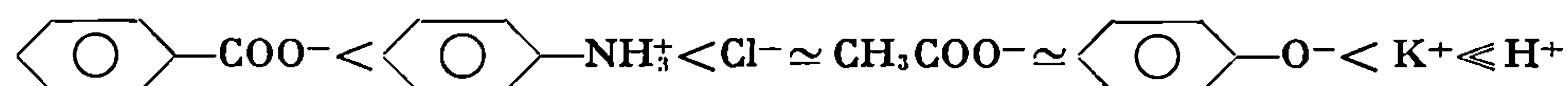
La figure 2 montre que nous avons des maximums du rapport étudié pour des fractions molaires allant de 0,1 à 0,2. Il semble difficile de rattacher,

TABLEAU III.

Rapport $\frac{(\lambda^0 \eta_0)_S}{(\lambda^0 \eta_0)_{H_2O}}$ *des ions benzoate, phénate et anilinium.*

x_s	0.	0,09.	0,21.	0,37.	0,61.	1.
C_6H_5—COO^-	1	1,013	0,953	0,896	0,764	0,512
C_6H_5—O^-	1	1,063	1,082	0,881	0,737	0,561
C_6H_5—NH_3^+	1	1,046	0,971	0,866	0,748	0,727

pour l'instant, le caractère promoteur ou briseur de structure dû aux ions à l'abscisse de ces maximums. En effet, K^+ et Cl^- réputés être de légers briseurs de structure présentent un maximum pour $x_s = 0{,}09 - 0{,}1$, de même que H^+ dont on a démontré les propriétés promotrices de structure ([7]). Ceci corrobore les résultats de Franks et Ives ([8]), selon lesquels un maximum de structuration est atteint pour une fraction molaire voisine de 0,1. L'ion $C_6H_5-NH_3^+$ paraît cependant avoir, à un degré moindre un comportement voisin de l'ion H^+. On note les mêmes positions des extrémums $x_s = 0{,}1$ et 0,85, les différences étant dues à la présence du noyau benzénique hydrophobe et aux mécanismes d'échange protonique au niveau de l'atome d'azote. On constate par ailleurs que le maximum est d'autant plus faible que l'ion est moins solvaté par les molécules d'eau. Une classification approximative donnerait :



(*) Séance du 1er mars 1971.
(1) Boursier du C. N. R. S. libanais.

(2) E. Bou Karam et G. Douhéret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2029.
(3) P. Henderson, *Z. Physik. Chem.*, 59, 1907, p. 118 et 63, 1908, p. 325.
(4) M. Planck, *Ann. Physik.*, 39, 1890, p. 161.
(5) R. Thuaire, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1970.
(6) R. M. Fuoss et L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2581.
(7) O. Spivey et T. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2165.
(8) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
Université de Clermont,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination quantitative des orientations préférentielles des dépôts électrolytiques.* Note (*) de MM. **Jean Amblard, Michel Froment** et **Georges Maurin**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit une méthode d'étude quantitative par diffractométrie de rayons X de la texture de fibre des dépôts électrolytiques, à partir de l'analyse des distributions polaires au voisinage de la normale au plan des échantillons. Application à l'étude de l'orientation des dépôts électrolytiques de nickel.

L'existence de la texture de fibre des dépôts électrolytiques a été établie par de nombreux auteurs utilisant la diffraction des rayons X ou des électrons. Très peu d'entre eux cependant se sont attachés à décrire ce type de texture de façon quantitative, en déterminant la distribution des orientations individuelles des cristallites autour de l'axe de fibre. Seuls, à notre connaissance, F. Ogburn et C. Newton ([1]) ont fait une tentative en ce sens dans le cas particulier de dépôts électrolytiques de cuivre d'orientation [110], en mesurant la distribution des pôles (110) au moyen d'une méthode diffractométrique particulière. Cette méthode, due à M. Field et E. Merchant ([2]), permet le tracé de figures de pôles, en combinant le mouvement de l'échantillon dans son plan avec un mouvement autour de l'axe du diffractomètre. Compte tenu de la symétrie de révolution de la texture de fibre, ce dernier mouvement suffit à déterminer une figure de pôles (hkl) complète, à partir de la mesure de la densité polaire dans une section méridienne de la sphère de pôles (hkl) contenant l'axe de fibre. La densité polaire ne dépend alors en effet que du paramètre ψ, distance angulaire entre les pôles (hkl) et la normale au plan de l'échantillon qui joue ici le rôle d'un axe de fibre.

Désignant par $[uvw]$ la direction cristallographique perpendiculaire au plan (hkl), nous nous proposons de montrer dans cette Note que l'on peut décrire quantitativement la texture de fibre $[uvw]$ à partir de l'analyse de la densité $D(\psi)$ des pôles (hkl) au voisinage de $\psi = 0$.

Rappelons tout d'abord le principe de la méthode diffractométrique utilisée pour déterminer la densité des pôles (hkl) en fonction de ψ : le détecteur étant fixé à la position $2\theta_{hkl}$, on amène en position de diffraction les plans (hkl) faisant l'angle ψ avec le plan de l'échantillon en inclinant celui-ci d'un même angle ψ autour de l'axe du diffractomètre. L'intensité $I(\psi)$ alors reçue par le détecteur est fonction de la probabilité de trouver des plans (hkl) en mesure de diffracter, donc proportionnelle à $D(\psi)$. Cependant, comme le mouvement ψ entraîne une défocalisation importante, accompagnée d'une variation du volume diffractant, le facteur de proportionnalité dépend de ψ :

$$I(\psi) = f(\psi)\, D(\psi).$$

Ce facteur peut être déterminé en relevant la courbe $I_{r0}(\psi)$ obtenue avec un échantillon désorienté de même nature, pour lequel en effet la densité D_{r0} des pôles (*hkl*) est uniforme :

$$I_{r0}(\psi) = f(\psi)\, D_{r0}.$$

La densité $D(\psi)$ déterminée de cette façon ne donne qu'une image partielle de la figure de pôles (*hkl*), l'échantillon interceptant le faisceau incident ou le faisceau diffracté lorsque ψ est extérieur à l'intervalle $[-\theta, +\theta]$. Cette limitation n'est gênante que si les pôles (*khl*) sont très dispersés autour de la normale et l'angle θ petit, auquel cas il faut utiliser une longueur d'onde plus grande ou construire la figure de pôles (2*h*, 2*k*, 2*l*).

La densité $D(\psi)$ des pôles (*hkl*) étant ainsi connue au voisinage de $\psi = 0$, il est possible d'en tirer des informations quantitatives concernant la texture [*uvw*] au moyen de l'hypothèse suivante : nous supposons que le nombre total N_{hkl} des pôles sur la sphère de pôles (*hkl*) se conserve d'un échantillon à l'autre. Cette hypothèse semble raisonnable si les échantillons, d'épaisseur infinie pour le rayonnement utilisé, ont des dimensions moyennes de cristallites de l'ordre du micron, ce qui élimine simultanément les phénomènes d'extinction et l'élargissement des raies consécutif à une diminution de la taille des cristallites. Ces N_{hkl} pôles se répartissent uniformément sur la sphère de pôles (*hkl*) relative à l'échantillon désorienté, avec la densité :

$$D_{r0} = \frac{N_{hkl}}{4\pi}.$$

Pour un échantillon présentant une texture de fibre [*uvw*], les pôles (*hkl*) se rassemblent préférentiellement dans des zones sphériques distinctes jouant, pour des raisons de symétrie, des rôles équivalents. Lorsque tous les cristallites de l'échantillon participent à l'orientation [*uvw*] la zone polaire entourant l'axe de fibre rassemble (N_{hkl}/p) pôles (*hkl*), si p représente la multiplicité des plans $\{hkl\}$. Le plus souvent cependant, seule une fraction t du volume de l'échantillon est concernée par l'orientation préférentielle [*uvw*], la fraction complémentaire $(1 - t)$ pouvant se rapporter soit à des cristallites d'orientation aléatoire, soit à d'autres orientations. La même zone polaire rassemble alors seulement $t(N_{hkl}/p)$ pôles dans un angle solide Ω_0 de demi-angle d'ouverture ψ_0. Ce nombre peut également être calculé à partir de la distribution $D(\psi)$:

$$t\frac{N_{hkl}}{p} = \int_{\Omega_0} D(\psi)\, d\omega = 2\pi J,$$

en posant

$$J = \int_0^{\psi_0} D(\psi) \sin\psi\, d\psi,$$

d'où la valeur de t :

(1) $$t = \frac{pJ}{2 D_{r0}}.$$

Cette expression comporte l'intégrale J qui représente l'aire sous la courbe $D(\psi)$ modulée par le facteur $\sin\psi$. Il est possible cependant de calculer directement cette intégrale lorsque l'expression analytique de la distribution $D(\psi)$ est connue. Si, par exemple, cette distribution est de type gaussien :

$$D(\psi) = D_0 \exp\left(-\frac{\psi^2}{2\sigma^2}\right),$$

le calcul donne $J = D_0\sigma^2$ en remplaçant dans l'intégrale $\sin\psi$ par la valeur de l'angle en radians, ce qui assure pour des distributions même dispersées ($\sigma = 0{,}2$ rd) une précision de l'ordre de 1 %. L'expression (1) s'écrit dans ce cas :

(2) $$t = \frac{p\,D_0}{2\,D_{r0}}\sigma^2.$$

Cette formule, qui permet le calcul du paramètre t caractérisant l'orientation $[uvw]$ de façon quantitative, appelle plusieurs remarques :

— elle fait intervenir le terme σ^2 qui est une mesure de la dispersion des pôles (hkl) autour de l'axe de fibre. L'orientation $[uvw]$ est d'autant plus fine que ce terme est plus faible;

— l'orientation $[uvw]$ est par ailleurs d'autant plus marquée qu'elle intéresse une proportion plus importante du volume de l'échantillon, c'est-à-dire que t est plus grand.

Au total, une orientation préférentielle $[uvw]$ est donc d'autant meilleure que le quotient $Q = t/\sigma^2$ de ces deux paramètres est plus grand.

Ce quotient, qui représente au facteur p près l'augmentation du pouvoir réflecteur des plans (hkl) pour les rayons X du fait de la texture, mesure l'acuité d'orientation préférentielle $[uvw]$.

Les trois grandeurs t, σ^2 et Q, définies à partir de la distribution des pôles (hkl) au voisinage de l'axe de fibre, suffisent à caractériser la texture de fibre $[uvw]$. Le même traitement permet l'étude d'un échantillon à texture de fibre complexe, dont on déterminera pour chaque composante $[uvw]$ la distribution polaire correspondante sur la sphère de pôles (hkl). Le calcul du paramètre t au moyen de la formule (2) fournit alors directement le poids de la composante $[uvw]$ dans la texture complexe de l'échantillon.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'influence du potentiel cathodique sur la texture des dépôts électrolytiques de nickel préparés dans une solution électrolytique de type Watts. On sait que pour une composition donnée de cette solution, la texture de tels dépôts est déterminée essentiellement par le pH de l'électrolyte et par le potentiel cathodique V_c [3]. Ayant fixé le pH à 4,5, les orientations sont successivement $[110]^A$, [211], [100] et $[110]^B$ pour des valeurs croissantes de V_c. Nous avons donc analysé les figures de pôles (220), (422) et (200) de nombreux dépôts obtenus entre 650 et 1050 mV/E. C. S., ce qui correspond à des densités de courant

variant de 0,1 à 50 A/dm^2. Toutes les distributions polaires étudiées étant de type gaussien, nous avons calculé pour chacune les valeurs correspondantes de t, σ^2 et Q.

Nous avons constaté qu'aucun dépôt n'est complètement texturé, la fraction restant désorientée diminuant lorsque V_c augmente. En outre, les textures des dépôts obtenus pour de grandes valeurs de V_c sont nettement moins dispersées que celles des dépôts préparés aux potentiels plus bas. Une augmentation du potentiel cathodique favorise donc l'ordre dans l'organisation des cristallites au sein d'un dépôt. Ce rôle apparaît de façon encore plus nette si l'on examine les variations de l'acuité d'orientation en fonction de V_c : de 10 pour les meilleures textures $[110]^A$, ce facteur est au maximum de 60 pour la texture [211], puis de 100 pour la texture [100] et de l'ordre de 800 pour des dépôts d'orientation $[110]^B$ obtenus aux plus grands potentiels cathodiques.

Il faut cependant noter qu'avec des dimensions moyennes de cristallites de l'ordre du micron, tous les dépôts de nickel étudiés vérifiaient l'hypothèse de conservation des pôles indispensable à notre calcul. Nous proposerons par ailleurs, une adaptation pour l'analyse d'échantillons constitués de cristallites plus petits, tels que les dépôts de nickel préparés dans des électrolytes contenant de fortes concentrations d'adjuvants organiques.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) F. Ogburn et C. Newton, *J. Electroch. Soc.*, 110, 1963, p. 1148.
(2) M. Field et E. Merchant, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 741.
(3) G. Maurin, M. Froment et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1520.

*(Groupe de Recherche du C. N. R. S. n° 4,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université de Paris VI,
11, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)*

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'oxygène dissous sur le comportement à la traction du zirconium α polycristallin entre 25 et 700°C.* Note (*) de MM. **Jacques Com-Nougué** et **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxygène dissous dans le zirconium α (h. c.) augmente sa fragilité et sa dureté [1]. Certains auteurs, qui se sont cependant limités aux teneurs en oxygène inférieures à 5 at. %, ont étudié son influence sur le comportement à la traction du zirconium à diverses températures [[2] à [5]]. Dans cette Note, les propriétés à la traction dans le sens du laminage du zirconium Kroll (430.10^{-6} O soit 0,30 at. %; 15.10^{-6} N; 4.10^{-6} H; 300.10^{-6} Fe; $<100.10^{-6}$ Hf) ont été mesurées jusqu'à des teneurs de 12 at. %. Les éprouvettes après recuit (2 h à 800°C sous vide de 10^{-6} Torr) avaient une taille de grain de 25 μm. Le mode de chargement, qui a déjà été décrit [6], entraîne une augmentation de la taille du grain avec la teneur croissante en oxygène (55 μm pour 2 at. % à 400 μm pour 12 at. %). Les essais de traction ont été effectués entre 25 et 700°C, d'une part, avec une micromachine Chévenard à double enregistrement optique et électronique — les essais étant faits sous courant d'argon —, et d'autre part, avec une machine Instron opérant sous vide de 10^{-5} Torr. La vitesse de déformation était de 6,7 % mn^{-1}.

Les résultats obtenus (*fig.* 1 et 2) montrent que l'oxygène augmente la contrainte à la rupture σ_R et la limite élastique $\sigma_{0,2\%}$ du zirconium jusqu'à une teneur critique C_c au-delà de laquelle le zirconium devient fragile. Dans ce dernier cas, la rupture se fait sans allongement plastique et la limite élastique se confond avec σ_R. A une température donnée, l'effet durcissant de l'oxygène peut s'exprimer par

$$\frac{(\sigma_R)_c - (\sigma_R)_0}{(\sigma_R)_0} = \frac{(\Delta\sigma_R)_{max}}{(\sigma_R)_0},$$

$(\sigma_R)_0$ étant la contrainte à la rupture du zirconium de base et $(\sigma_R)_c$ la contrainte à la rupture pour la teneur C_c. Le tableau donne les valeurs de C_c et de $(\Delta\sigma_R)_{max}/(\sigma_R)_0$ à chaque température de déformation.

Température (°C)	25	350	500	700
Concentration en oxygène C_c (at. %)	2	4	5	8
$\frac{(\Delta\sigma_R)_{max}}{(\sigma_R)_0}$ (%)	55	150	120	140

Ce tableau montre que, d'une part, la teneur en oxygène C_c pour laquelle l'effet durcissant maximal est observé croît avec la température de défor-

mation, et que, d'autre part, l'effet durcissant relatif est moins important à l'ambiante — en raison de la grande fragilité de la solution Zr-O à cette température — qu'aux hautes températures où l'augmentation est sensiblement constante. Aux hautes températures ($\geqq$ 350°C), la limite élastique

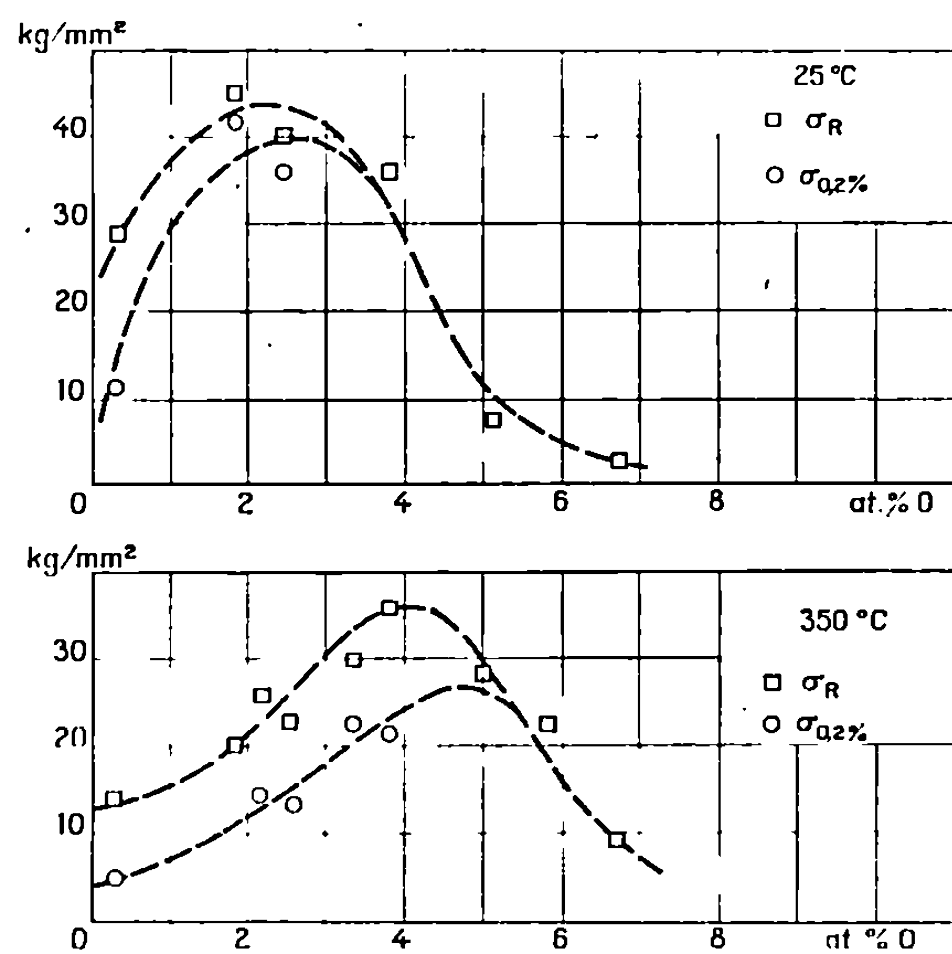


Fig. 1.

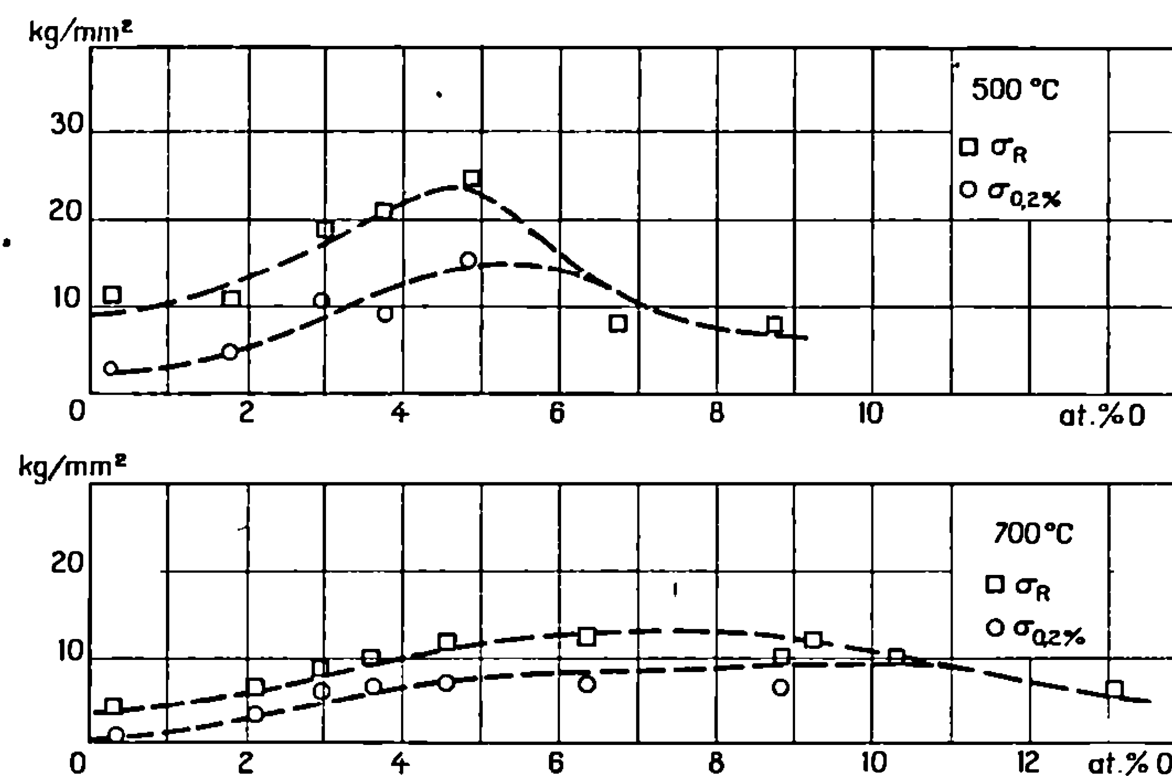


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Influence de l'oxygène dissous sur les caractéristiques mécaniques du zirconium à 25, 350, 500 et 700°C.

du zirconium de base varie peu avec la température. Par contre, pour des teneurs en oxygène $\geqq$ 1,5 at. %, qui n'entraînent pas de rupture fragile, la limite élastique est très influencée par la température de la déformation (*fig.* 3).

Par ailleurs, à haute température la limite élastique, à une température donnée, varie linéairement avec la teneur en oxygène (*fig.* 4). Nous avons rappelé ci-dessus que la dissolution d'oxygène entraînait une augmentation assez importante de la taille du grain du zirconium ([6]). Or, en général,

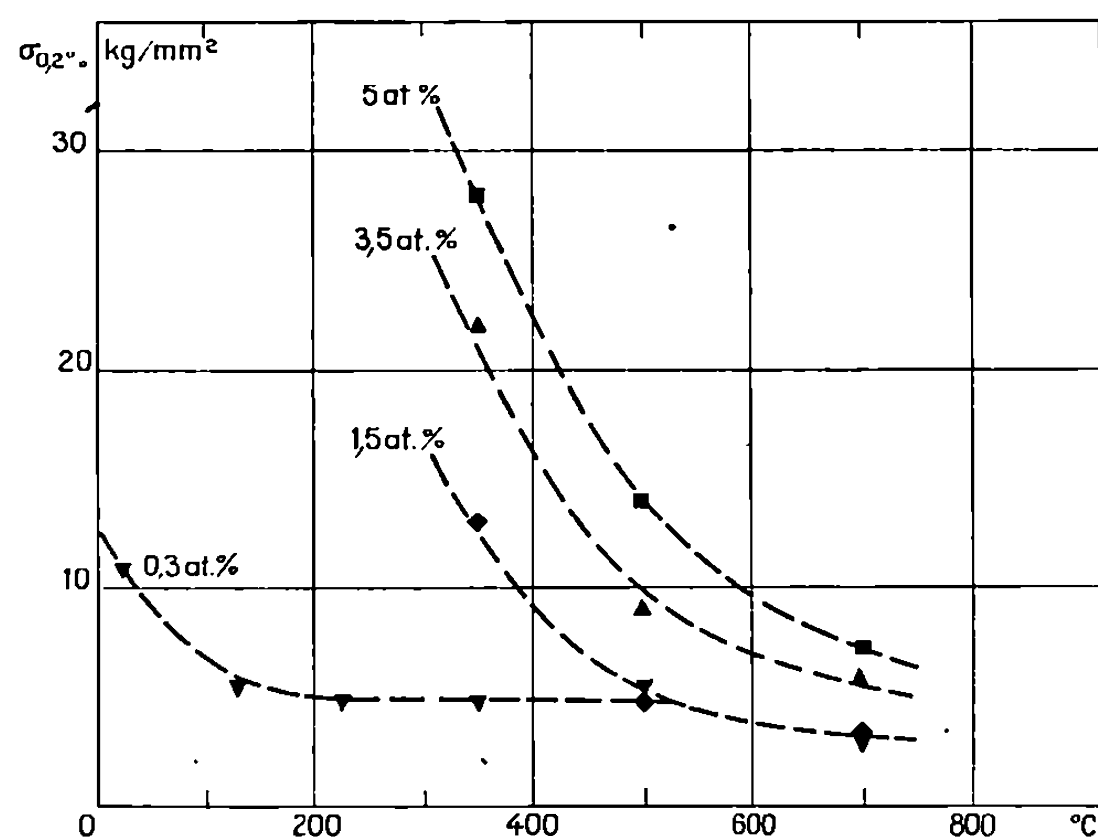


Fig. 3. — Limite élastique du zirconium pour différentes teneurs en oxygène.

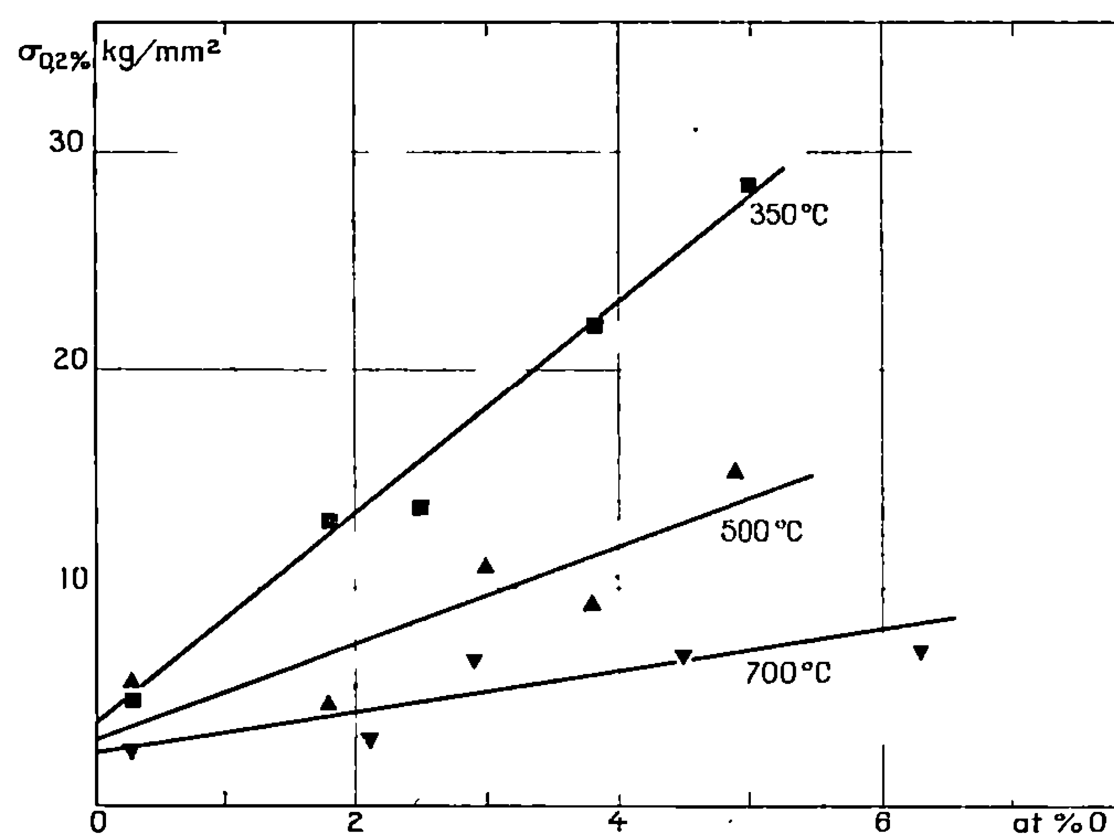


Fig. 4. — Influence de l'oxygène dissous sur la limite élastique du zirconium à 350, 500 et 700°C.

la limite élastique et la résistance à la rupture diminuent quand la taille du grain augmente, ce qui est vrai aussi pour le zirconium ([7]). Donc la dissolution d'oxygène dans la zirconium se traduit par deux effets opposés, à savoir un effet durcissant intrinsèque et un effet dû à l'augmentation de la taille du grain, l'effet durcissant l'emportant sur celui adoucissant du grossissement du grain.

La solution solide Zr-O est interstitielle, l'oxygène étant sur les sites octaédriques [8]. Selon le modèle de Fleischer [9], les atomes en insertion peuvent provoquer dans les métaux c. f. c. des distorsions asymétriques entraînant un durcissement très rapide. On peut penser que les interstitiels jouent le même rôle dans les métaux h. c. Dans le cas du titane, l'effet durcissant des interstitiels est attribué à ce type de distorsions [10]. Il est donc possible que le même phénomène puisse se produire dans le cas du zirconium. De plus, la liaison zirconium-oxygène est partiellement ionique et ce caractère ionique augmente avec la concentration en oxygène [11]. Les rayons atomique et ionique de l'oxygène étant respectivement de 0,60 et 1,40 Å [12], l'effet de durcissement dû à l'insertion d'oxygène serait encore accentué par le caractère progressivement ionique de la liaison avec la teneur croissante en oxygène.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 10, 1967, p. 895.
(2) D. H. BALDWIN et R. E. REED-HILL, *Trans. T. M. S.-A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 661.
(3) P. DAS GUPTA et V. S. ARUNACHALAM, *Trans. Indian Inst. Metals*, décembre 1968, p. 29.
(4) D. MILLS et G. B. CRAIG, *Trans. T. M. S.-A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1881.
(5) P. SOO et G. T. HIGGINS, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 177.
(6) J. COM-NOUGUÉ, K. ONO, B. DE GÉLAS, G. BÉRANGER et P. LACOMBE, *J. Less-Common Metals*, 19, 1969, p. 259.
(7) C. E. COLEMAN et D. HARDIE, *J. Inst. Metals*, 94, 1966, p. 387.
(8) B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 919.
(9) R. L. FLEISCHER, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 835.
(10) H. CONRAD, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1631.
(11) B. ROOS, *Arkiv för Fysik* (Suède), 25, 1963, p. 363.
(12) L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, 1960.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'interaction des cations monovalents avec les carboxyméthylcelluloses par mesure en autodiffusion.* Note (*) de Mme Marguerite Rinaudo, MM. Bernard Loiseleur, Michel Milas et Raphaël Varoqui, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé les coefficients d'autodiffusion des ions Na^+ et Cs^+ dans les solutions aqueuses de CMC à $\overline{DS}$ variables. Lés résultats sont comparés aux coefficients d'activité mesurés par potentiométrie, et l'apparition d'une sélectivité ionique est mise en évidence par la variation du rapport des coefficients de diffusion des deux ions étudiés. Les résultats sont discutés à l'aide des théories proposées pour un modèle de polyélectrolyte à symétrie cylindrique.

On sait que l'activité des contre-ions en solution est directement reliée à la densité linéaire de charge des polyélectrolytes; un traitement électrostatique tel que celui qui a été proposé par Lifson et Katchalsky [1] prévoit là diminution du coefficient d'activité mais non l'apparition des sélectivités ioniques. Ce dernier phénomène est mis en évidence expérimentalement notamment par l'étude du volume spécifique [[2], [3]] et de l'absorption des ondes ultrasonores sur des solutions de polyélectrolyte [4] en présence de différents cations; en effet, ces techniques prouvent clairement l'existence d'une association forte du type paire d'ions à l'origine de la sélectivité. Le travail que nous présentons permet de comparer les coefficients d'autodiffusion et les coefficients d'activité des cations monovalents pour des polyanions à densité de charge variable, et de discuter ces données à l'aide d'un modèle théorique.

L'étude porte sur quatre carboxyméthylcelluloses (CMC) de $\overline{DS}$ 1,25, 1,70, 2,40 et 2,90. Les concentrations sont respectivement de 5.10^{-3} N pour les études potentiométriques, et 2.10^{-2} N pour les mesures d'autodiffusion.

L'activité des ions Na^+ est déterminée par potentiométrie à l'aide d'une électrode spécifique Jena et d'un potentiomètre Tacussel TS 40. Les coefficients d'autodiffusion des ions alcalins sont déterminés en utilisant la technique du tube capillaire d'Anderson et Saddington [5]; les conditions expérimentales sont celles qui ont été décrites par Varoqui et coll. [6]. Les ions traceurs contenus dans le capillaire diffusent dans la solution inactive environnante, et la radioactivité A contenue dans le capillaire diminue en fonction du temps; dans ce type d'expérience, la résolution de l'équation de Fick fournit la solution suivante :

$$A = \frac{8}{\pi^2} A_0 \exp\left\{ - \frac{\pi^2 D t}{4 L^2} \right\}, \qquad (1)$$

dès que $Dt/L^2 \geq 0{,}2$ avec A_0 l'activité radioactive initiale, L la longueur du capillaire et D la constante d'autodiffusion de l'ion traceur.

L'ensemble des valeurs expérimentales est consigné dans le tableau ci-dessous :

$\overline{DS}$ CMC.	$D_{Na^+}.10^5$.	$D_{Cs^+}.10^5$.	$\left(\frac{D}{D_0}\right)_{Na^+}$.	$\left(\frac{D}{D_0}\right)_{Cs^+}$.	γ_{Na^+}.	$\left(\frac{D}{D_0}\right)_{Na^+}/\left(\frac{D}{D_0}\right)_{Cs^+}$.
1,25...	0,820	1,260	0,630	0,665	0,520	1,05
1,7....	0,786	1,230	0,604	0,650	0,410	1,07
2,4....	0,610	0,992	0,470	0,523	0,290	1,11
2,9....	0,630	1,072	0,485	0,565	0,275	1,17

$(D_0)_{Na^+} = 1,3.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$; $(D_0)_{Cs^+} = 1,9.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$.

On voit apparaître une sélectivité ionique qui augmente avec le $\overline{DS}$ et qui conduit à une séquence par affinité croissante $Na^+ > Cs^+$; ces résultats ont été retrouvés par d'autres techniques ([7]). On montre également que le coefficient d'activité mesuré par potentiométrie est toujours inférieur à la valeur obtenue en mesure dynamique. On doit noter qu'il existe un échange entre les différentes espèces de contre-ions localisées au voisinage du polyion; néanmoins, le fait que la relation (1) soit vérifiée signifie que la vitesse est au moins supérieure à 10^{-3} équiv/h ([6]). Si on suppose que la mobilité du polyion est petite devant celle du contre-ion, les résultats peuvent être interprétés à l'aide d'un modèle cylindrique de polyélectrolyte [([6]), ([8])]. Pour une diffusion perpendiculaire à l'axe du cylindre, la relation liant D à la valeur du potentiel électrostatique ψ est la suivante :

$$D = D_0 \{ \langle \exp \varphi \rangle_V . \langle \exp - \varphi \rangle_V \}^{-1}, \tag{2}$$

avec $\varphi = e\psi/kT$, et D_0 le coefficient de diffusion à champ nul; les moyennes sont prises sur le volume élémentaire V attribué à chaque polyélectrolyte ([1]). La valeur obtenue par l'expression (2) est la limite inférieure que l'on peut attendre pour une distribution anisotrope des cylindres dans l'espace ([9]); pour tenir compte de cette anisotropie, Varoqui et Pefferkorn ([6]) ont proposé une valeur moyenne D_M telle que

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{3D_0} + \frac{2}{3D}. \tag{3}$$

Nous avons pour notre part calculé la valeur théorique donnée par l'expression (2); nous avons étudié précédemment la distribution du potentiel $\psi(r)$ pour les différents produits ([10]). On peut admettre que $\langle e^{\pm\varphi} \rangle_S \equiv \langle e^{\pm\varphi} \rangle_V$ et qu'il suffit de prendre une moyenne sur une section cylindrique. Il vient

$$\langle e^{\pm\varphi} \rangle_S = \frac{1}{\pi(R^2 - a^2)} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{r=a}^{r=R} e^{\pm\varphi} r\,dr\,d\theta = \frac{2}{R^2 - a^2} \int_{r=a}^{r=R} e^{\pm\varphi} r\,dr.$$

Si l'on adopte pour le potentiel l'expression proposée par Lifson et Katchalsky [1] :

$$e^{\varphi} = \frac{2\lambda}{|\beta|^2}\frac{r^2}{R^2 - a^2}\sin^2(|\beta|\,\mathrm{Ln}\,Ar)$$

pour des polyélectrolytes à densité de charge élevée ou bien l'expression de la différence de potentiel [10] en posant par exemple $\psi(R) = 0$, on montre que la relation (2) est indépendante de l'origine des potentiels. Par ailleurs,

$$\langle e^{-\varphi}\rangle_S = \frac{2}{R^2 - a^2}\int_a^R e^{-\varphi}\, r\, dr = 1,$$

d'où

$$\frac{D_0}{D} = \langle e^{\varphi}\rangle_S = \frac{4\lambda}{(R^2 - a^2)^2|\beta|^2}\int_{r=a}^{r=R} r^3 \sin^2(|\beta|\,\mathrm{Ln}\,Ar)\, dr$$

qui s'intègre directement et donne

$$\frac{D_0}{D} = \frac{2\lambda r^4}{(R^2 - a^2)^2|\beta|^2}\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{(|\beta|^2+4)}\left\{\frac{|\beta|}{2}\sin 2|\beta|\,\mathrm{Ln}\,Ar + \cos 2|\beta|\,\mathrm{Ln}\,Ar\right\}\right]_{r=a}^{r=R}.$$

Si $R \gg a$, l'expression approchée est

$$\frac{D_0}{D} = \frac{\lambda}{2}\frac{(13 + |\beta|^2)}{(|\beta|^2+1)(|\beta|^2+4)}. \tag{4}$$

Dans le contexte des hypothèses de Marcus [13], cette expression correspond au coefficient d'activité γ^+ des contre-ions en absence de sel monovalent.

Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$\overline{\text{DS}}$ CMC.	λ.	$\lvert\beta\rvert^2$.	$\frac{D}{D_0}$ (4).	$\frac{D_M}{D^0}$ (3).	$\left(\frac{D}{D_0}\right)_{Cs^+}$ (exp.).
1,25	1,698	0,339	0,572	0,667	0,665
1,70	2,309	0,386	0,444	0,545	0,650
2,40	3,260	0,404	0,321	0,415	0,523
2,9	3,980	0,405	0,266	0,352	0,565

On peut conclure que les valeurs calculées sont toujours inférieures aux valeurs expérimentales, surtout à densité de charge élevée; par ailleurs, les coefficients d'activité des ions Cs^+ et Na^+ déterminés par la technique d'autodiffusion sont d'autant plus différents que la densité de charge augmente, contrairement à ce qui est admis pour des techniques d'équilibre [11]; on rejoint ce qui est trouvé dans des méthodes de transfert telle que l'électrophorèse [12]. La technique d'autodiffusion rend compte de l'existence de paires d'ions, et dès lors il serait raisonnable d'introduire

des constantes de diffusion caractéristiques des différentes espèces ioniques. Ce point a été discuté précédemment [6], et aucun calcul exact ne peut être fait à l'heure actuelle puisqu'on ne connaît pas la répartition exacte des ions entre l'atmosphère ionique et les sites du polyion; néanmoins, on peut montrer que la valeur calculée (D/D_0) est une bonne approche du coefficient d'activité γ^+, ce qui rejoint les conclusions de Marcus [13]. De plus, il est à noter qu'à densité de charge égale les valeurs expérimentales obtenues pour les CMC sont nettement supérieures à celles obtenues sur l'acide polyacrylique [[6], [14]] ou les copolymères acide maléique-méthylvinyléther [6]; ceci semble impliquer un mécanisme de transport des ions fondamentalement différent qui dépend de la nature de la chaîne macromoléculaire.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) S. Lifson et A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, 13, 1954, p. 43-55.
(2) U. P. Strauss et Y. P. Leung, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1476.
(3) C. Pierre et M. Rinaudo, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1280.
(4) C. Tondre et R. Zana, I. U. P. A. C., Leiden, 1970.
(5) J. S. Anderson et K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 381.
(6) E. Pefferkorn et R. Varoqui, *European Polym. J.*, 6, 1970, p. 663.
(7) M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1489; *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1190.
(8) S. Lifson et J. L. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2410.
(9) J. L. Jackson et S. R. Coriell, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 959.
(10) M. Rinaudo et B. Loiseleur, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(11) A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz et O. Kedem, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, Wiley, New York, 1964, p. 295.
(12) P. D. Ross et R. L. Scruggs, *Biopolymers*, 2, 1964, p. 79-89.
(13) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 23, 1957, p. 1057.
(14) F. T. Wall et P. F. Grieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4228.

(M. R., B. L. et M. M. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales*, *C. N. R. S.*, Cedex 53, 38-*Grenoble-Gare, Isère;*
R. V. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules*, *C. N. R. S.*, 6, *rue Boussingault*, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et identification de combinaisons d'addition de la thiourée avec des polyesters à base d'acide orthophtalique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mlle **Michèle Dubusc**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polyorthophtalate de 1.2-propylèneglycol et le polyorthophtalate de 2.3-butanediol donnent avec la thiourée des composés définis. Deux méthodes de préparation sont utilisées. L'étude radiocristallographique montre qu'il s'agit d'une simple insertion de polyester dans la thiourée, sans déformation du réseau cristallin.

Poursuivant l'étude des combinaisons [(1), (2)] et des diagrammes de phases [(3), (4)] que donnent les polyesters, associés à divers produits organiques, nous avons pu isoler et identifier deux composés nouveaux donnés par l'addition de polyorthophtalates à la thiourée.

Plusieurs combinaisons de l'urée avec des polyesters [(1), (2), (5), (6)] et des polyoxyéthylènes [(7), (8)], d'une part, et de la thiourée avec des polyoxyéthylènes [(7), (8)] d'autre part, ont été isolées, mais jusqu'à présent aucune combinaison de la thiourée avec des polyesters n'avait été obtenue.

Les polyesters utilisés sont préparés par polycondensation de mélanges stœchiométriques d'un diacide (ou d'un anhydride de diacide) et d'un dialcool. Leur degré de polycondensation moyen en nombre est égal à 10.

Dans cette étude, nous avons essayé systématiquement de nombreux polyesters à base d'acide succinique, d'acide adipique, d'acide sébacique, d'acide fumarique, d'acide orthophtalique et d'éthylèneglycol, de 1.4-butanediol, de 1.2-propylèneglycol, de 1.3-butanediol, de 2.3-butanediol, de diéthylèneglycol. Mais de tous ces produits, deux seulement, sont susceptibles de réagir avec la thiourée : le polyorthophtalate de 1.2-propylèneglycol, que nous représenterons par la lettre (A), et le polyorthophtalate de 2.3-butanediol, que nous représenterons par la lettre (B).

On peut remarquer que tous les polyesters donnant des combinaisons avec l'urée [(1), (2)] n'en donnent pas avec la thiourée et que, d'autre part, les produits (A) et (B) étudiés ici ne se combinent pas à l'urée. Il faut donc, pour qu'il y ait addition, que les macromolécules soient suffisamment encombrantes et, de ce fait, la présence de noyaux aromatiques et de groupements méthyles semble indispensable (les polyorthophtalates de 1.2-propylèneglycol et de 2.3-butanediol sont les plus volumineux, le polyorthophtalate de 1.3-butanediol l'est déjà un peu moins et ne réagit plus).

Les deux composés d'addition peuvent être préparés par deux méthodes différentes.

— Le premier procédé consiste à agiter de la thiourée, finement broyée (préalablement purifiée par recristallisation), dans une solution du produit

TABLEAU.

Résultats cristallographiques.

$\left(\frac{1}{d}\right)_{exp}$ ($Å^{-1}$).	$\left(\frac{1}{d}\right)_{calc}$ ($Å^{-1}$).	Indexation orthorhombique. *h.*	*k.*	*l.*	Intensité.
0,131	0,131	1	0	0	f
0,173	0,175	1	1	0	f
0,186	0,182	0	0	1	f
0,214	0,217	0	1	1	f
0,238	0,233	0	2	0	F
0,240	0,245	2	0	4	m
0,259	0,261	2	0	0	F
0,285	0,286	2	1	0	F
0,310	0,319	2	0	1	m
0,324	0,323	1	2	1	TF
0,341	0,340	2	1	1	f
0,352	0,351	0	3	0	F
0,373	0,374	1	3	0	F
0,383	0,383	0	1	2	F
0,395	0,396	0	3	1	F
0,406	0,405	1	1	2	m
0,416	0,414	3	0	0	F
0,437	0,437	2	3	0	m
0,448	0,452	3	0	1	f
0,466	0,466	3	1	1	m
0,474	0,475	3	2	0	f
0,490	0,486	1	4	0	tf
0,517	0,523	4	0	0	m
0,531	0,536	4	1	0	m
0,550	0,548	4	0	1	f
0,566	0,566	4	1	1	tf

macromoléculaire dans le dichloro-1.2 éthane, maintenue à 45°C. La concentration de la solution est voisine de 20 % et la masse de thiourée est égale au tiers de celle du polyester dissous. Nous avons aussi essayé d'utiliser le monochlorobenzène, mais avec ce solvant l'addition des macromolécules ne se produit pas, les molécules aromatiques semblent bloquer la réaction.

Le taux d'absorption du polyester par la thiourée croît dans le temps pour atteindre une valeur limite, indépendante des conditions opératoires. Les vitesses de réaction sont beaucoup plus grandes que celles obtenues avec l'urée; on peut dire que la préparation est terminée après 200 h d'agitation à 45°C.

Après réaction, le produit est séparé de la solution par centrifugation et lavé abondamment par un mélange de chlorobenzène (3/4) et de dichloro-1.2 éthane (1/4), puis il est séché. Il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche.

— La seconde méthode consiste à ajouter à 250 cm^3 d'une solution saturée de thiourée dans l'alcool isopropylique à 25°C, 0,5 g de thiourée et 2,5 g de polyester; à chauffer jusqu'à 70°C, de manière à obtenir une

dissolution des réactifs; puis à laisser refroidir très lentement, pendant 3 jours, jusqu'à 25°C. Les combinaisons cristallisent sous la forme d'arborescences blanchâtres dans lesquelles aucun monocristal important n'a pu être isolé.

Les produits obtenus par l'une ou l'autre méthode, sont décomposés par l'eau avec précipitation du polyester. Ils sont solubles dans le formamide. Les solvants aromatiques sont sans action.

La quantité de thiourée contenue dans les combinaisons a été déterminée par analyse chimique élémentaire. Le taux maximal de polyester absorbé par 100 g de thiourée est de 80 g pour le polyorthophtalate de 1.2-propylène-glycol (A) et de 85 g pour le polyorthophtalate de 2.3-butanediol (B).

Les températures de fusion ont été déterminées par microanalyse thermique différentielle. Tout comme les combinaisons de l'urée avec les polyesters non ramifiés, qui donnaient des fusions congruentes supérieures à celle de l'urée pure [(1), (2)], les deux composés de la thiourée se décomposent à une température supérieure à celle de la fusion de la thiourée (182°C) : 193°C pour (A) et 198°C pour (B).

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur des poudres, à l'aide du rayonnement K_α du cuivre. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau. Nous y avons porté les inverses des distances réticulaires expérimentales ainsi que les inverses des distances réticulaires calculées à partir du réseau orthorhombique de la thiourée dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 7{,}64\ \text{Å}, \quad b = 8{,}54\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 5{,}47\ \text{Å}.$$

L'examen des distances réticulaires des deux combinaisons indique qu'il s'agit d'une simple insertion de chaînes macromoléculaires dans le réseau de la thiourée. Alors que l'urée voyait son réseau quadratique transformé en canaux hexagonaux, ici, l'addition de polyester n'entraîne pas de modifications ou de déformations du squelette de thiourée.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) J. C. Rosso, F. Raffelini et M. Dubusc, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 587.
(2) J. C. Rosso et M. Dubusc, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 530.
(3) J. C. Rosso, R. Guieu et L. Carbonnel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2849.
(4) L. Carbonnel, R. Guieu et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2855.
(5) R. Mayer, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1964.
(6) R. Mayer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1966, p. 2998.
(7) G. Hild, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Strasbourg, 1968.
(8) G. Hild, A. Kihler et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2284.

*(Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Marseille-Luminy,
70, route L.-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Matrices* **G**, **F** *et* **Σ** *relatives aux molécules* XY_3Z_2 *de symétrie* D_{3h}. Note (*) de MM. **Edgar Wendling** et **Saâd Mahmoudi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les matrices **G**, **F** et **Σ** nécessaires au calcul des constantes de force f et des amplitudes moyennes de vibration u dans le cadre de la méthode des pas logarithmiques sont indiquées pour des molécules XY_3Z_2 de symétrie D_{3h}.

Pour les molécules XY_3Z_2 trigonales bipyramidales de symétrie D_{3h}, il se trouve de nombreuses erreurs [4] dans les matrices *énergie cinétique* **G** publiées et les approximations concernant les matrices *énergie potentielle* **F** et *amplitude carrée moyenne* **Σ** sont contradictoires [4]. Nous avons donc

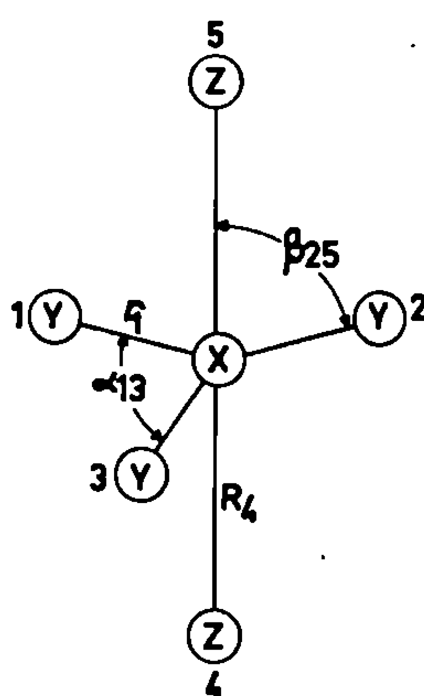


Figure.

repris la détermination de ces matrices en vue de les utiliser dans le cadre de la méthode des pas logarithmiques [[1] à [4]].

Nous n'indiquons que les résultats en faisant ressortir les analogies formelles existant entre les matrices **G′**, **F′** et **Σ′**, **G***, **F*** et **Σ*** et enfin entre **G**, **F** et **Σ** [notations habituelles, *cf.* [1] à [4]].

Les éléments des matrices **G′**, **F′** et **Σ′** symétriques 14×14 se disposent comme l'indique le « tableau » 1. Pour le numérotage des coordinats et les notations des coordonnées internes, on se reportera à la figure.

Les expressions des éléments de **G′** et **F′** figurent dans le tableau 2 :

μ_X, μ_Y, μ_Z : inverses des masses des atomes X, Y et Z respectivement;
r_e : distance internucléaire d'équilibre X — Y;
$\rho = r_e/R_e$ avec R_e, distance internucléaire d'équilibre X — Z.

Remarque. — Les expressions des éléments de **Σ′** se déduisent de celles de **F′** en remplaçant les f par des σ, $(r_e f)$ par $((1/r_e)\sigma)$ et $(r_e^2 f)$ par $((1/r_e^2)\sigma)$, les indices restant inchangés.

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	ΔR_4	ΔR_5	$\Delta\alpha_{12}$	$\Delta\alpha_{13}$	$\Delta\alpha_{23}$	$\Delta\beta_{14}$	$\Delta\beta_{15}$	$\Delta\beta_{24}$	$\Delta\beta_{25}$	$\Delta\beta_{34}$	$\Delta\beta_{35}$
Δr_1	A	C	C	E	E	F	F	J	H	H	K	K	K	K
Δr_2		A	C	E	E	F	J	F	K	K	H	H	K	K
Δr_3			A	E	E	J	F	F	K	K	K	K	H	H
ΔR_4				B	D	G	G	G	I	L	I	L	I	L
ΔR_5					B	G	G	G	L	I	L	I	L	I
$\Delta\alpha_{12}$						M	O	O	S	S	S	S	T	T
$\Delta\alpha_{13}$							M	O	S	S	T	T	S	S
$\Delta\alpha_{23}$			SYM.					M	T	T	S	S	S	S
$\Delta\beta_{14}$									N	R	P	Q	P	Q
$\Delta\beta_{15}$										N	Q	P	Q	P
$\Delta\beta_{24}$											N	R	P	Q
$\Delta\beta_{25}$												N	Q	P
$\Delta\beta_{34}$													N	R
$\Delta\beta_{35}$														N

« TABLEAU » 1.

	G'	F'
A	$G_r = \mu_X + \mu_Y$	f_r
B	$G_R = \mu_X + \mu_Z$	f_R
C	$G_{rr} = -\mu_X/2$	f_{rr}
D	$G_{RR} = -\mu_X$	f_{RR}
E	$G_{rR} = 0$	f_{rR}
F	$G_{r\alpha} = -(1/r_e)[\sqrt{3}\mu_X/2]$	$r_e f_{r\alpha}$
G	$G_{R\alpha} = 0$	$r_e f_{R\alpha}$
H	$G_{r\beta} = -(1/r_e)[\rho\mu_X]$	$r_e f_{r\beta}$
I	$G_{R\beta} = -(1/r_e)[\mu_X]$	$r_e f_{R\beta}$
J	$G'_{r\alpha} = (1/r_e)[\sqrt{3}\mu_X]$	$r_e f'_{r\alpha}$
K	$G'_{r\beta} = (1/r_e)[\rho\mu_X/2]$	$r_e f'_{r\beta}$
L	$G'_{R\beta} = (1/r_e)[\mu_X]$	$r_e f'_{R\beta}$
M	$G_\alpha = (1/r_e^2)[3\mu_X + 2\mu_Y]$	$r_e^2 f_\alpha$
N	$G_\beta = (1/r_e^2)[(1 + \rho^2)\mu_X + \mu_Y + \rho^2\mu_Z]$	$r_e^2 f_\beta$
O	$G_{\alpha\alpha} = -(1/r_e^2)[(3\mu_X/2) + \mu_Y]$	$r_e^2 f_{\alpha\alpha}$
P	$G_{\beta\beta} = (1/r_e^2)[(1-(\rho^2/2))\mu_X - (\rho^2\mu_Z/2)]$	$r_e^2 f_{\beta\beta}$
Q	$G'_{\beta\beta} = -(1/r_e^2)[(1+(\rho^2/2))\mu_X]$	$r_e^2 f'_{\beta\beta}$
R	$G''_{\beta\beta} = -(1/r_e^2)[(1-\rho^2)\mu_X + \mu_Y]$	$r_e^2 f''_{\beta\beta}$
S	$G_{\alpha\beta} = (1/r_e^2)[\rho\sqrt{3}\mu_X/2]$	$r_e^2 f_{\alpha\beta}$
T	$G'_{\alpha\beta} = -(1/r_e^2)[\rho\sqrt{3}\mu_X]$	$r_e^2 f'_{\alpha\beta}$

TABLEAU 2.

Ainsi le champ de forces de valence généralisé (C. F. V. G.) conduit à 20 constantes de force f et à 20 amplitudes carrées moyennes σ : leurs définitions se déduisent des tableaux 1 et 2.

A	A	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	B	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	B	$-B$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	C	$-C$	C	$-C$	C	$-C$
$2C$	$-C$	$-C$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	$-C$	$-C$	$2C$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	$2D$	$2D$	$-D$	$-D$	$-D$	$-D$
0	0	0	0	0	0	0	0	$2D$	$-2D$	$-D$	D	$-D$	D
0	0	0	0	0	A	A	A	0	0	0	0	0	0
0	B	$-B$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	$-B$	B	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E	E	$-E$	$-E$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E	$-E$	$-E$	E
0	0	0	0	0	0	0	0	C	C	C	C	C	C

« TABLEAU » 3.

11	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		33	34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				55	56	57	0	0	0	0	0	0	0
					66	67	0	0	0	0	0	0	0
						77	0	0	0	0	0	0	0
							88	0	0	0	0	0	0
								0†	0	0	0	0	0
									55	56	57	0	0
		SYM.								66	67	0	0
											77	0	0
												88	0
													0†

« TABLEAU » 4.

La matrice orthogonale **U** s'écrit comme l'indique le « tableau » 3 avec $A = 1/\sqrt{3}$, $B = 1/\sqrt{2}$, $C = 1/\sqrt{6}$, $D = 1/\sqrt{12}$ et $E = 1/2$.

Les éléments des matrices 14×14 $\mathbf{G}^*$, $\mathbf{F}^*$ et $\mathbf{\Sigma}^*$ diagonales par blocs se disposent comme indiqué dans le « tableau » 4. Les éléments 11, 12 et 22 se rapportent aux vibrations normales $\nu_1(A'_1)$ et $\nu_2(A'_1)$, les éléments 33, 34 et 44 à $\nu_3(A''_2)$ et $\nu_4(A''_2)$, les éléments 55, 56, 57, 66, 67 et 77 à $\nu_5(E')$, $\nu_6(E')$ et $\nu_7(E')$, enfin, l'élément 88 à $\nu_8(E'')$. Les *deux* « 0† » sont des éléments

nuls dus à l'existence de *deux* conditions de redondance liant les coordonnées internes d'angle. Les expressions des éléments des matrices **G*** et **F*** figurent dans le tableau 5.

	G	F
11	$G_r + 2G_{rr}$	$f_r + 2f_{rr}$
12	$\sqrt{6}G_{rR}$	$\sqrt{6}f_{rR}$
22	$G_R + G_{RR}$	$f_R + f_{RR}$
33	$G_R - G_{RR}$	$f_R - f_{RR}$
34	$\sqrt{3}(G_{R\beta} - G'_{R\beta})$	$r_e[\sqrt{3}(f_{R\beta} - f'_{R\beta})]$
44	$G_\beta+2G_{\beta\beta}-2G'_{\beta\beta}-G''_{\beta\beta}$	$r_e^2[f_\beta+2f_{\beta\beta}-2f'_{\beta\beta}-f''_{\beta\beta}]$
55	$G_r - G_{rr}$	$f_r - f_{rr}$
56	$-(G_{r\alpha} - G'_{r\alpha})$	$-r_e(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha})$
57	$\sqrt{2}(G_{r\beta} - G'_{r\beta})$	$r_e[\sqrt{2}(f_{r\beta} - f'_{r\beta})]$
66	$G_\alpha - G_{\alpha\alpha}$	$r_e^2(f_\alpha - f_{\alpha\alpha})$
67	$-\sqrt{2}(G_{\alpha\beta} - G'_{\alpha\beta})$	$-r_e^2[\sqrt{2}(f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta})]$
77	$G_\beta-G_{\beta\beta}-G'_{\beta\beta}+G''_{\beta\beta}$	$r_e^2(f_\beta-f_{\beta\beta}-f'_{\beta\beta}+f''_{\beta\beta})$
88	$G_\beta-G_{\beta\beta}+G'_{\beta\beta}-G''_{\beta\beta}$	$r_e^2(f_\beta-f_{\beta\beta}+f'_{\beta\beta}-f''_{\beta\beta})$

TABLEAU 5.

Remarques :

— Les éléments de Σ^* se déduisent de ceux de **F*** comme les éléments de Σ' se déduisaient de ceux de **F'**.

— La sous-matrice 8×8 dans le coin supérieur gauche du « tableau » 4 indique la manière dont se disposent les éléments des matrices **G**, **F** et Σ.

(*) Séance du 22 février 1971.

(¹) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4248.

(²) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1007.

(³) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopya* (U. R. S. S.), article nº 7891, 1971.

(⁴) E. J. L. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MACCORDICK, *J. Chem. Soc.* (A) (London), 1971, Paper 0/1795.

(Faculté des Sciences d'Alger,
Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie minérale physique,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger,
République Algérienne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *A propos d'une étude de diffusion chimique en phase solide* (Na ↔ K) I. Note (*) de Mlle **Yvette Bouillaud**, MM. **Nguyen-Ba-Chanh** et **Philippe Garin**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons réalisé des expériences de diffusion chimique sur des pastilles polycristallines de NaI et KI accolées sous pression d'environ 10 t/cm^2 (Ø grains = 50 μ). Le domaine de température utilisé s'étend de 500 à 560°C, les temps de traitement isotherme allant jusqu'à 215 h. Les profils de diffusion (*fig.* 1) ont été obtenus par analyse radiocristallographique sur des coupes au microtome (20 μ). Dans chaque cas, nous avons déterminé les coefficients de diffusion chimique $\overline{D}_{exp}$ par la méthode classique de Boltzmann-Matano ([1]). Nous avons au préalable vérifié que la condition d'applicabilité de cette méthode $(x = \lambda\sqrt{t})$ est parfaitement remplie dans le cas de notre système.

Par ailleurs, nous nous sommes proposés d'atteindre les valeurs de $\overline{D}$ par le calcul. Pour ce faire, nous avons utilisé les trois relations suivantes :

(*a*) $\overline{D} = N_A D_B + N_B D_A$, relation de Darken ([2]);

(*b*) $D_A = D_{A^*}^{AB}\left(1 + \frac{\partial \mathrm{Log}\,\gamma_A}{\partial \mathrm{Log}\,N_A}\right)$, relation de Dehlinger ([3]);

(*c*) $D_{A^*}^{AB} = D_{A^*}^{A}.\gamma_A$, relation de Pines et Smushkov ([4]).

D_A, D_B, coefficients de diffusion intrinsèques;
$D_{A^*}^{A}$, coefficient d'autodiffusion de A* dans A pur;
$D_{A^*}^{AB}$, coefficient d'hétérodiffusion de A* dans une solution solide AB à concentration constante N_A;
γ_A, coefficient d'activité de A dans une solution solide AB à la concentration N_A.

Ces deux dernières relations découlent l'une de l'autre et reposent sur la notion *a priori* suivant laquelle la cause de la diffusion chimique réside dans l'existence d'un gradient de potentiel chimique.

Pour atteindre les $\overline{D}_{calc}$ nous voyons qu'il faut connaître, d'une part les coefficients d'autodiffusion des corps purs et d'autre part les coefficients d'activité γ_A et γ_B à chaque concentration. Nous avons utilisé les valeurs $D_{K^*}^{KI}$ et $D_{Na^*}^{NaI}$ données respectivement par Laurent ([5]) et Hoodless, Strange et Wylde ([6]) :

$$D_{A^*}^{A} = D_{K^*}^{KI} = 10^{-3} \exp\left(-\frac{14\,800}{RT}\right),$$

$$D_{B^*}^{B} = D_{Na^*}^{NaI} = 38,9 \exp\left(-\frac{37\,700}{RT}\right).$$

Les coefficients γ ont été déterminés par exploitation du diagramme d'équilibre NaI-KI selon une méthode ([7]) plusieurs fois éprouvée particulièrement dans le cas des halogénures alcalins. La figure 2 permet de constater que le désaccord entre $\overline{D}_{obs}$ et $\overline{D}_{calc}$ est flagrant.

Nous nous sommes interrogés sur les raisons de ce désaccord. Tout d'abord, il nous paraît que la relation de Darken ne puisse pas être mise en cause. En effet, les hypothèses sur lesquelles elle repose nous semblent tout à fait recevables (conservation du nombre de lacunes à une température donnée, volumes des différents sites considérés comme égaux).

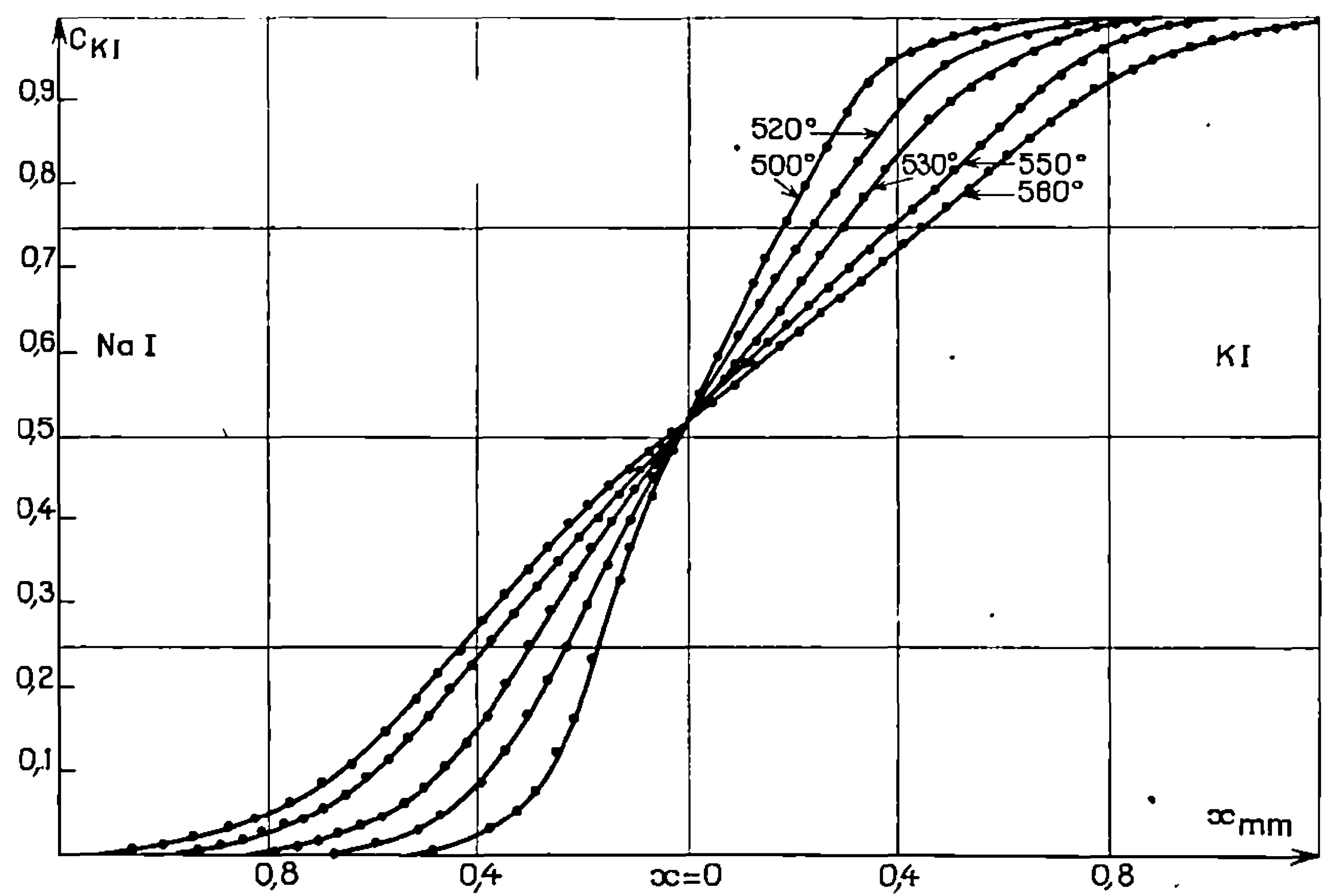


Fig. 1. — Profils de diffusion à température variable (t = 70 h).

Cela nous amène à incriminer les relations (b) et (c). Un examen bibliographique nous a révélé, d'une part que ces relations avaient été utilisées avec succès dans le cas du système KCl-RbCl ([8]), d'autre part que la relation de Dehlinger semblait également satisfaisante dans le cas du système Au-Ni où Reynolds, Averbach et Cohen ([9]) partent directement des valeurs expérimentales de $D_{A^*}^{AB}$. L'exploitation des données de ces auteurs nous a, par contre, convaincus de la non-applicabilité dans ce cas de la relation de Pines et Smushkov (tableau). Toutefois, on ne peut mettre

TABLEAU.

x_{Ni}.	$D_{Ni^*}^{Au-Ni}$ (900°C) (cm²/s). Valeurs calculées d'après (c).	Valeurs exp. d'après ([9]).	$D_{Au^*}^{Au-Ni}$ (900°) (cm²/s). Valeurs calculées d'après (c).	Valeurs exp. d'après ([9]).
0,0.....	$5{,}0.10^{-12}$	$9{,}0.10^{-10}$	$1{,}0.10^{-9}$	$1{,}0.10^{-9}$
0,2.....	1,6 »	$1{,}4.10^{-9}$	1,1 »	1,4 »
0,4.....	1,0 »	$8{,}0.10^{-10}$	1,4 »	1,1 »
0,6.....	$8{,}0.10^{-13}$	3,3 »	2,0 »	$5{,}0.10^{-10}$
0,8.....	7,0 »	$4{,}0.10^{-11}$	4,0 »	$7{,}5.10^{-11}$
1,0.....	5,5 »	$5{,}5.10^{-13}$	$3{,}0.10^{-8}$	1,0 »

en doute la validité de cette relation qu'en mettant en cause également la relation de Dehlinger dont elle découle. Il est inexact que le gradient de potentiel chimique soit la seule cause de la diffusion chimique. On sait que le véritable moteur de la diffusion est l'agitation thermique, et que le frein est constitué par la hauteur plus ou moins grande des barrières

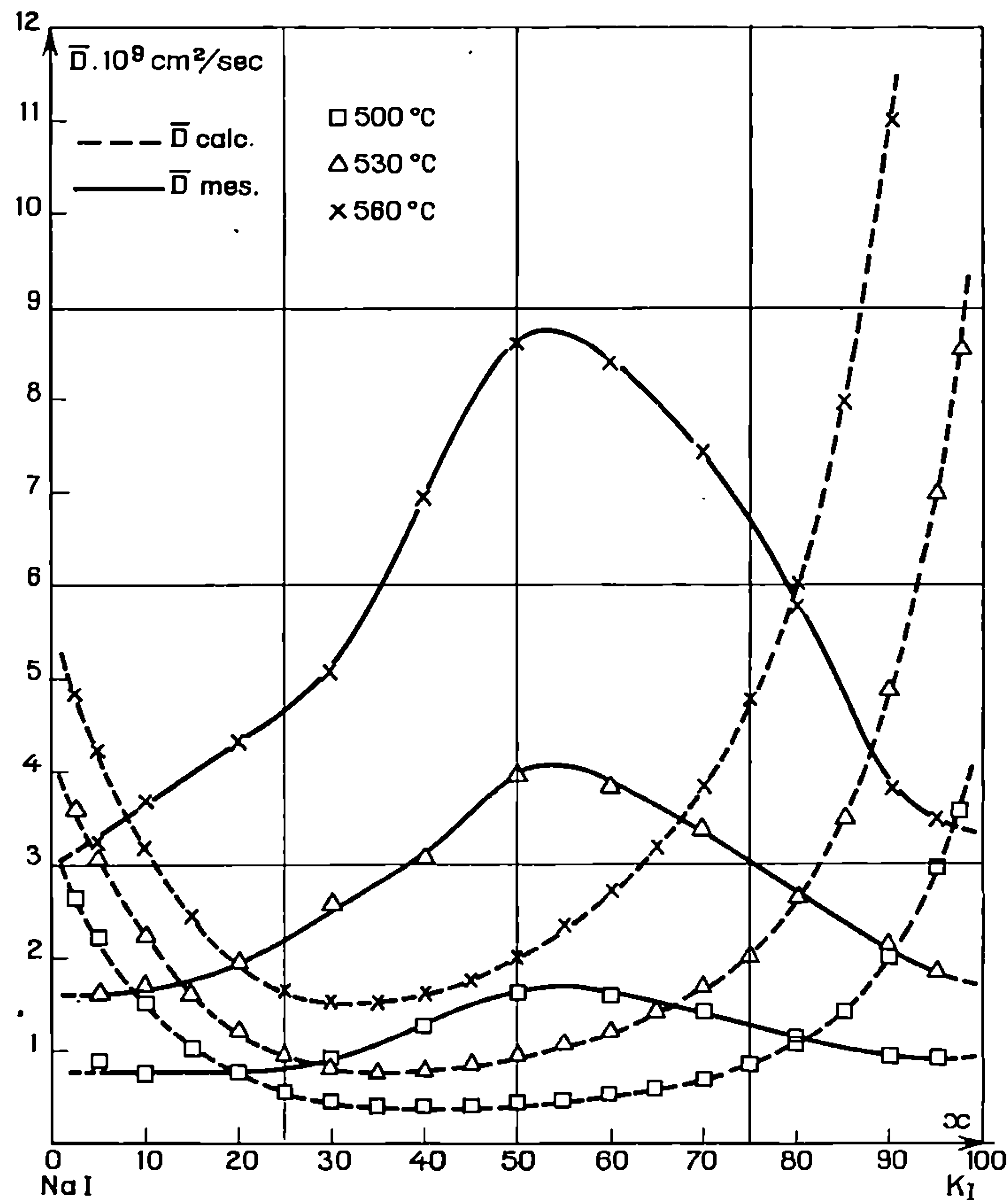


Fig. 2. — Comparaison entre valeurs calculées et mesurées des coefficients $\bar{D}$ dans le cas du système (Na ↔ K) I.

de potentiel, hauteur E variable avec la concentration. La direction du gradient du potentiel chimique ne fait qu'augmenter (ou éventuellement diminuer) le flux des particules diffusantes. Le rôle du potentiel chimique peut n'être que secondaire. Nous avons traité ([10]) le modèle simple tenant compte de ce que la hauteur des barrières est effectivement fonction de la concentration, cela nous permet de proposer une formulation plus générale que celle de Dehlinger :

$$(d) \qquad D_A^{*} = D_{A^*}^{AB}\left[1 + \frac{\partial \mathrm{Log}\,\gamma_A}{\partial \mathrm{Log}\,N_A} + \frac{1}{RT}\,\frac{\partial E_A}{\partial \mathrm{Log}\,N_A}\right],$$

l'expression du coefficient de diffusion chimique s'écrit alors :

$$\tilde{D} = \underbrace{[D_{A^*}^{AB} N_B + D_{B^*}^{AB} N_A] \left[1 + \frac{\partial \operatorname{Log} \gamma_A}{\partial \operatorname{Log} N_A} \right]}_{\textbf{Terme I}} + \underbrace{\frac{N_A N_B}{RT} \left[D_{A^*}^{AB} \frac{\partial E_A}{\partial N_A} + D_{B^*}^{AB} \frac{\partial E_B}{\partial N_B} \right]}_{\textbf{Terme II}}.$$

Utiliser la relation de Dehlinger revient à se limiter au terme I. On voit donc que des vérifications de cette relation peuvent survenir fortuitement si le terme II vient à être négligeable. C'est le cas si $\partial E_A/\partial N_A$ et $\partial E_B/\partial N_B$ sont tous deux voisins de zéro comme dans les systèmes à très faible interaction où les solutions solides sont quasi parfaites; exemple : système KCl-RbCl. C'est encore le cas s'il y a compensation entre ces deux termes lesquels peuvent être de signes contraires, le système Au-Ni est précisément de ce type.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) C. MATANO, *Japan J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.
(2) L. S. DARKEN, *Trans A. I. M. E.*, 174, 1948, p. 184.
(3) U. DEHLINGER, *Z. Physik*, 102, 1936, p. 633.
(4) B. PINES et I. V. SMUSKHOV, *Soviet Physics Solid State*, 3 (1), 1961, p. 105.
(5) J. F. LAURENT et J. BÉNARD, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 7; 7, 1958, p. 218.
(6) J. M. HOODLESS, J. H. STRANGE et L. E. WYLDE, Communication privée, Faculty of Natural Sciences, University of Kent at Canterbury, 1970.
(7) N. B. CHANH, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1181.
(8) M. KANTOLA et R. LINDSTROM, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A-VI, 1967, p. 222.
(9) J. E. REYNOLDS, B. L. AVERBACH et M. COHEN, *Acta Metallurgica*, 5, 1957, p. 29.
(10) Y. BOUILLAUD, N. B. CHANH et PH. GARIN (à paraître).

Voir également :

Diffusion in and through solids, Cambridge University Press, 1951.
Colloque sur la diffusion à l'état solide, C. E. N., Saclay, 1959.
Y. ADDA et J. PHILIBERT, *Diffusion dans les solides*, I et II, P. U. F., 1966.
Diffusion Data, Diffusion information Center, 1967 à 1970.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Polytypisme dans le système* Ti-S. *Polytype* $TiS_{1,00}$ 12 H. Note (*) de Mme **Élisabeth Tronc** et M. **Michel Huber**, présentée par M. Jean Wyart.

Plusieurs polytypes de composition voisine de $TiS_{1,50}$ ont été observés. La structure d'un polytype 12 H a été déterminée qualitativement.

L'étude [(1), (2)] par diffraction sur des poudres microcristallines du système Ti-S, à 800°C dans le domaine $TiS_{1,35}$-$TiS_{1,65}$ a montré l'existence de deux phases :

— Ti_2S_3 $P6_3mc$: $a = 3{,}42$ Å; $c = 11{,}44 = 4 \times 2{,}86$ Å; $TiS_{1,36}$-$TiS_{1,45}$.

— Ti_8S_{12} $\bar{R}3m$: $a = 3{,}42$ Å; $c = 34{,}36 = 12 \times 2{,}86$ Å; $TiS_{1,45}$-$TiS_{1,65}$.

L'examen de monocristaux préparés dans le même domaine de composition révèle l'existence de nombreuses surstructures de même paramètre *a*, le paramètre *c* variant par multiples entiers de 2,86 Å (épaisseur d'une couche de soufre).

Les cristaux sont préparés par synthèse directe en ampoules scellées sous vide, soumises à un traitement thermique sans broyage intermédiaire et trempées. Les différents essais contiennent tous de nombreux polytypes. La présence d'iode utilisée comme agent de transport n'entraîne pas une simplification des résultats, mais provoque une augmentation des dimensions des cristaux. Celles-ci sont également influencées par la durée du traitement thermique. Les cristaux sont en général des plaquettes hexagonales présentant des spirales de croissance sur les deux faces. L'identification des polytypes est faite par des spectres de cristal oscillant autour de *a* ou *c*, et de Weissenberg suivant *a*.

L'examen de dix monocristaux appartenant à un lot dont la composition globale est $TiS_{1,40}$ a montré la répartition suivante :

2 ayant la structure	4 H (Ti_2S_3) :	$c = 11{,}44 = 4 \times 2{,}86$ Å
1 » »	10 H	$c = 28{,}6 = 10 \times 2{,}86$ Å
1 » »	24 H	$c = 68{,}8 = 24 \times 2{,}87$ Å
1 » »	40 H	$c = 114{,}6 = 40 \times 2{,}87$ Å

Les traînées dues au désordre d'empilement suivant l'axe *c* rendent l'identification des cinq autres incertaine. Les polytypes examinés sont tous hexagonaux.

L'examen de trois monocristaux appartenant à un lot dont la composition globale est $TiS_{1,60}$ a montré :

1 cristal ayant la structure Ti_8S_{12} (12 R);

1 cristal dont la structure est basée sur 12 R de paramètre $c \simeq 650$ Å si elle est hexagonale ou $c \simeq 1900$ Å si elle est rhomboédrique;

1 cristal dont une face présente la structure 12 R et l'autre la structure 12 H, de mêmes paramètres.

Pour déterminer la structure du polytype 12 H, malgré la présence de la structure 12 R, nous avons employé une méthode analogue à celles décrites par Verma et Krishna [3], Chadha et Triguyanat [4]. La comparaison des intensités, observées et calculées d'une séquence $10.l$, $10.l+12$ d'un spectre de Weissenberg en couche équatoriale est suffisante pour établir la validité d'une structure proposée : le polytype étant hexagonal, les facteurs de structure vérifient, aux variations des f près, la relation

$$|F_{10.l}|^2 = |F_{10.12+l}|^2 = |F_{10.12-l}|^2.$$

Seules les taches obtenues par réflexion sont évaluées, car par transmission, il peut y avoir superposition des deux structures. D'autre part, les taches $10.12\,n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ sont absentes, ce qui traduit la présence d'un nombre égal d'atomes de chaque espèce sur chacun des trois axes A, B, C parallèles à [00.1] passant respectivement par 0, 0; $1/3, \bar{1}/3$; $\bar{1}/3, 1/3$. Cette condition exclut l'appartenance au groupe d'espace $P\,6_3/mmc$. Le polytype 12 H appartient alors au groupe d'espace $P\,6_3mc$ non centré. Parmi les 2^{11} empilements d'atomes de soufre théoriques, aux changements d'origine près, deux seulement sont alors possibles, ce sont, dans le plan 11.0, avec la représentation des symboles de Zhdanov : (*a*) 312312, (*b*) 66. Les structures connues du système Ti-S ne contenant que les symboles 1, 2, 3, l'empilement (*b*) paraît improbable. Étant donnée la non-stœchiométrie du polytype, à partir de l'empilement (*a*) quatre structures sont possibles correspondant à des arrangements différents des sites totalement et partiellement occupés par les atomes de titane. Les intensités sont calculées par la formule $I \propto A^2 + B^2$:

$$A = \sum_{z_A, a_1, a_2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \cos 2\pi lz + \sum_{z_B, b_1, b_2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \cos 2\pi \left(lz + \frac{1}{3}\right) + \sum_{z_C, c_1, c_2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \cos 2\pi \left(lz - \frac{1}{3}\right),$$

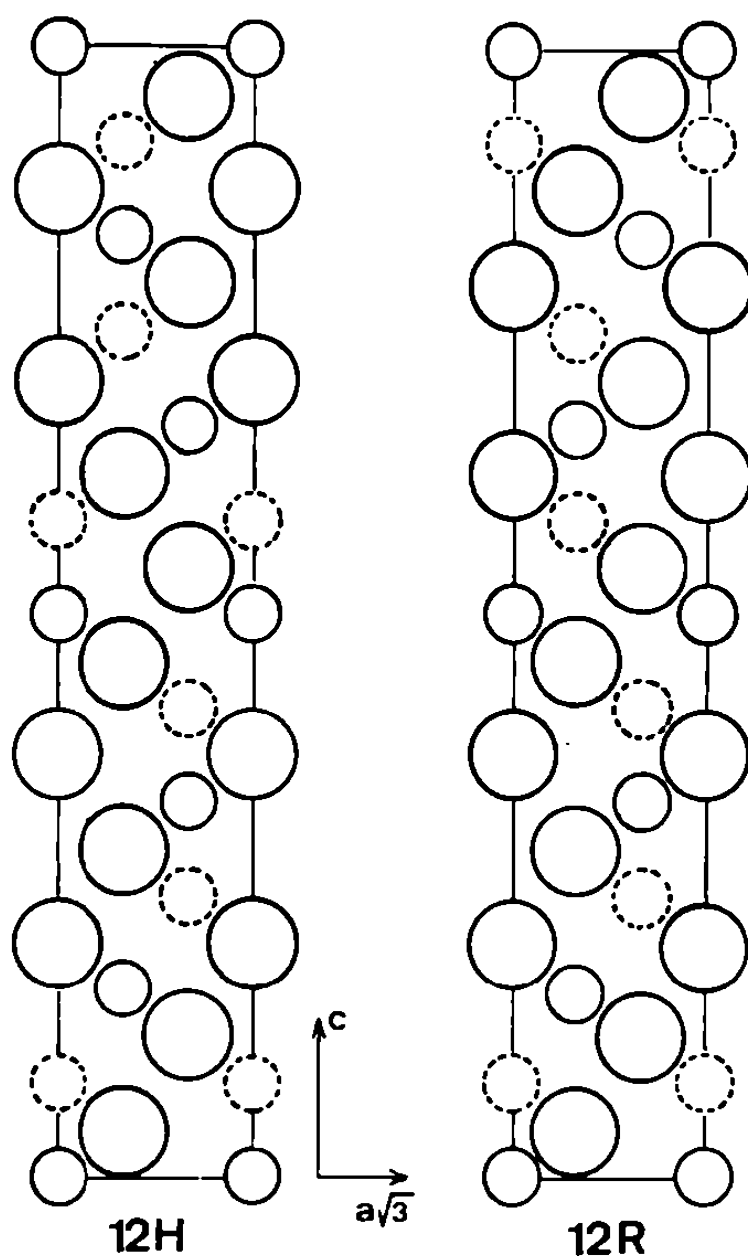
$$B = \sum_{z_A, a_1, a^2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \sin 2\pi lz + \sum_{z_B, b_1, b_2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \sin 2\pi \left(lz + \frac{1}{3}\right) + \sum_{z_C, c_1, c_2} f_{S, Ti_1, Ti_2} \sin 2\pi \left(lz - \frac{1}{3}\right).$$

z_A, z_B, z_C, z_{a_1}, z_{b_1}, z_{c_1}, z_{a_2}, z_{b_2}, z_{c_2} sont les coordonnées z respectivement des atomes de soufre, de titane occupant des sites pleins, et de titane occupant des sites partiellement pleins, sur les axes A, B, C.

$f_{Ti_1} = f_{Ti}\, f_{Ti_2} = \alpha f_{Ti}$, α étant le coefficient d'occupation.

Les intensités ainsi obtenues sont multipliées par le facteur de Lorentz-polarisation $(1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$, où θ est l'angle de Bragg.

Parmi les quatre structures possibles, deux respectent l'alternance des plans d'atomes de titane denses et moins denses admise dans Ti_2S_3 et



Sections dans le plan 11.0 des structures 12 H et 12 R.
Grands cercles : atomes S; petits cercles : atomes Ti_1; petits cercles en pointillé : atomes Ti_2.

Ti_8S_{12} (12 R), mais une seule s'accorde avec la succession d'intensités observées. Les intensités observées et calculées pour cette structure sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

l.	Intensité calculée.	Intensité observée.
24.....	0	a
25.....	105	tf
26.....	265	f
27.....	302	f
28.....	441	mf
29.....	1 269	m
30.....	2 540	m
31.....	3 596	F
32.....	3 035	F
33.....	4 299	F
34.....	5 440	tF
35.....	2 900	m

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques : $z = \frac{1}{24}$; $\alpha = 0{,}25$.

4	atomes S :	0, 0, z_1	$z_1 = 5z, 9z, 17z, 21z$
4	» S :	1/3, 2/3, z_2	$z_2 = z, 7z, 11z, 15z$
4	» S :	2/3, 1/3, z_3	$z_3 = 3z, 13z, 19z, 23z$
2	» Ti :	0, 0, z_4	$z_4 = 0, 12z$
2	» Ti :	1/3, 2/3, z_5	$z_5 = 4z, 20z$
2	» Ti :	2/3, 1/3, z_6	$z_6 = 8z, 16z$
2α	» Ti :	0, 0, z_7	$z_7 = 2z, 14z$
2α	» Ti :	1/3, 2/3, z_8	$z_8 = 18z, 22z$
2α	» Ti :	2/3, 1/3, z_9	$z_9 = 6z, 10z$

La structure du polytype 12 H de composition Ti $S_{1,60}$ ($\alpha = 0{,}25$) est alors :

groupe d'espace : P $6_3 mc$.

$a = b = 3{,}42$ Å; $c = 34{,}38$ Å.

Notations de Zhdanov : 312312.

Séquence ABC : a_1, B, a_2, C, b_1, A, c_2 B, c_1, A, c_2, B, a_1, C, a_2, B, c_1, A, b_2, C, b_1, A, b_2, C.

Les coordonnées atomiques sont indiquées tableau II et le contenu de la maille est représenté sur la figure. .

La mesure des intensités de la structure 12 H est en cours ainsi que celle d'autres polytypes. Bien que seule la composition globale des cristaux soit connue, nous estimons que le polytype 12 H étudié appartient à la phase Ti_8S_{12} conventionnelle puisque celle-ci constitue une partie importante du cristal.

Le phénomène de polytypisme existant dans cette partie du diagramme, et vraisemblablement aussi dans la phase TiS_2, est susceptible d'expliquer les anomalies des spectres de poudre mentionnées par Jeannin [1], et les désaccords entre les différents auteurs [[1], [4], [5]].

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) Y. JEANNIN, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 57.
(2) E. FLINK, G. A. WIEGERS et F. JELLINEK, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1966, p. 869.
(3) AJIT RAM VERMA et P. KRISHNA, *Polymorphism and polyiypism in crystals*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1966.
(4) G. K. CHADHA et G. C. TRIGUNAYAT, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 573.
(5) H. HAHN et B. HARDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 241.
(6) F. K. MAC TAGGART et A. D. WADSLEY, *Austr. J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Pouvoir complexant de l'acide aminométhylphosphonique.* Note (*) de M[me] **Danièle Giron**, M. **Gérard Duc** et M[lle] **Germaine Thomas**, présentée par M. Gaston Charlot.

Étude potentiométrique de l'acide aminométhylphosphonique et de ses chélates de cuivre et de nickel en solution aqueuse à 25°C en milieu perchlorate de sodium ($\mu = 0{,}5$). Le remplacement du groupement carboxylique de la glycine par un groupement phosphonique affaiblit le pouvoir complexant.

Les acides aminoalkylphosphoniques présentent un intérêt très actuel dans plusieurs domaines de recherches. Outre leur emploi industriel en plein essor, ils représentent pour la biochimie structurale un large champ d'étude depuis leur découverte récente à l'état naturel ([1]). L'étude du pouvoir séquestrant d'acides α-aminoalkylphosphoniques, en particulier ceux dérivés de l'éthylène diamine et de l'acide nitrilotriacétique ([2]), s'est beaucoup développée ces cinq dernières années. Les résultats quantitatifs obtenus par divers auteurs ne concordent généralement pas, ce qui rend difficile des comparaisons avec leurs analogues carboxyliques. Afin de pouvoir établir sans ambiguïté l'effet du groupement phosphonique en -α de l'amine, nous nous sommes adressés à l'aminoacide le plus simple possédant sur le même carbone les groupements $-NH_2$ et $-PO_3H_2$: l'acide aminométhylphosphonique ou AMP : $H_2N-CH_2-PO_3H_2$.

Nous avons étudié par potentiométrie les équilibres en solution de l'acide AMP seul, et en présence des cations Cu^{2+} ou Ni^{2+} à 25°C à force ionique 0,5, en milieu perchlorate de sodium ([2]).

Le produit utilisé est d'origine Calbiochem. Cet acide est très soluble dans l'eau où il existe, comme à l'état solide sous forme de zwitterion [([3]), ([4])]. Les mesures de pH sont effectuées avec une électrode en verre, l'électrode de référence étant une électrode au calomel avec chlorure de sodium saturé.

Les courbes de neutralisation de solutions d'acide AMP de concentrations voisines de 10^{-2} M par de la soude, en présence ou non d'acide perchlorique, présentent deux acidités séparées. Nous avons calculé le nombre moyen de protons liés et tracé la courbe de formation $\bar{p} = f(\text{pH})$. Les valeurs approchées des constantes de dissociation déterminées aux points $\bar{p} = 0{,}5$ et 1,5 ont été raffinées sur ordinateur « I. B. M. » 1620 par la méthode des moindres carrés, en utilisant le programme de Deelstra et coll. ([5]); d'où les valeurs des pk^{H} de dissociation :

$$pk_1^{\text{H}} = 5{,}32; \qquad pk_2^{\text{H}} = 9{,}97,$$

valeurs proches de celles déterminées par Chavane ([3]) : 5,35 et 10,00, pour une force ionique non contrôlée.

La première dissociation étant celle du groupement $—PO_3H^-$, la deuxième celle du groupement $—NH_2^+$, une comparaison avec l'acide méthylphosphonique ($pk = 7,1$), montre que la charge positive du groupement ammonium renforce considérablement l'acidité du groupement $—PO_3H^-$; le groupement $—PO_3^{2-}$, très électronégatif, exerce sur la fonction amine une influence plus faible que celle de $—COO^-$ (acide AMP : 9,97; glycine : 9,62; méthylamine : 10,8).

Pour l'étude des chélates de cuivre et de nickel, nous avons neutralisé par la soude décarbonatée des solutions contenant le perchlorate métallique à concentration 10^{-3} M et l'agent complexant en quantité croissante. Les espèces chélatées sont mises en évidence en considérant le décalage des

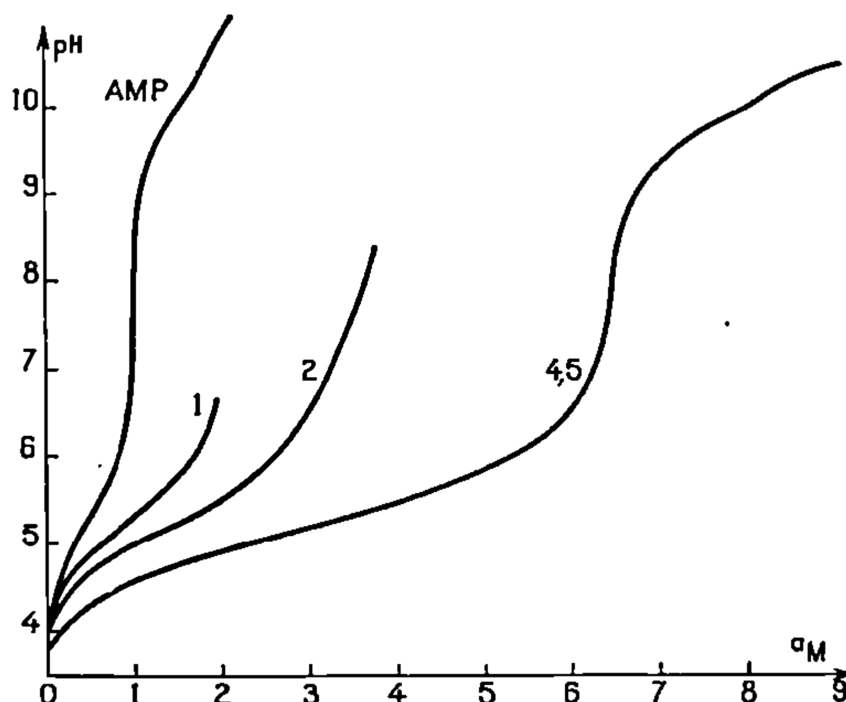
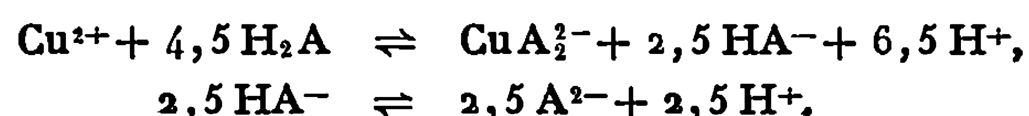


Fig. 1. — Système Cu-AMP. Courbes de neutralisation. $(Cu^{2+}) = 9,97.10^{-4}$ M. Rapports 1-2-4,5.

courbes de neutralisation correspondant au nombre d'ions H^+ libérés lors de leur formation; a_M représente le nombre d'ions OH^- par mole de perchlorate métallique. a le nombre d'ions OH^- par mole d'agent complexant. Les courbes de neutralisation des solutions de perchlorate de cuivre et d'acide AMP dans les rapports 1/1, 1/2 et 1/4,5 (*fig.* 1), montrent la formation du chélate CuA à partir de l'espèce H_2A de l'acide AMP. Cette formation est suivie rapidement de celle de CuA_2^{2-}; enfin, pour le plus fort rapport la deuxième dissociation de l'agent complexant en excès a lieu nettement après la formation totale de CuA_2^{2-}. Pour le rapport 1/4,5 par exemple, nous avons successivement :



$$Cu^{2+} + 4,5\,H_2A \rightleftharpoons CuA_2^{2-} + 2,5\,HA^- + 6,5\,H^+,$$
$$2,5\,HA^- \rightleftharpoons 2,5\,A^{2-} + 2,5\,H^+.$$

Pour le chélate de nickel, les courbes correspondant aux rapports 1/1, 1/2 et 1/5 montrent (*fig.* 2) que NiA se forme seulement après la dissociation de H_2A en HA^-; l'espèce NiA_2^{2-} est peu stable et sa formation n'est pas visiblement séparée de la dernière dissociation de l'agent complexant en excès pour le rapport 1/5 des réactifs.

Après avoir établi les équations traduisant les différents équilibres mis en jeu, nous avons calculé, d'après les données expérimentales et pour chaque courbe de neutralisation, le nombre moyen de formation :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{1}^{N} n(\mathrm{MA}_n)}{\sum_{1}^{N} (\mathrm{MA}_n)},$$

et la valeur de (A^{2-}) (2).

Les courbes de formation obtenues $\bar{n} = f(-\log(A^{2-}))$ représentées sur la figure 3 permettent de déterminer des valeurs approchées des

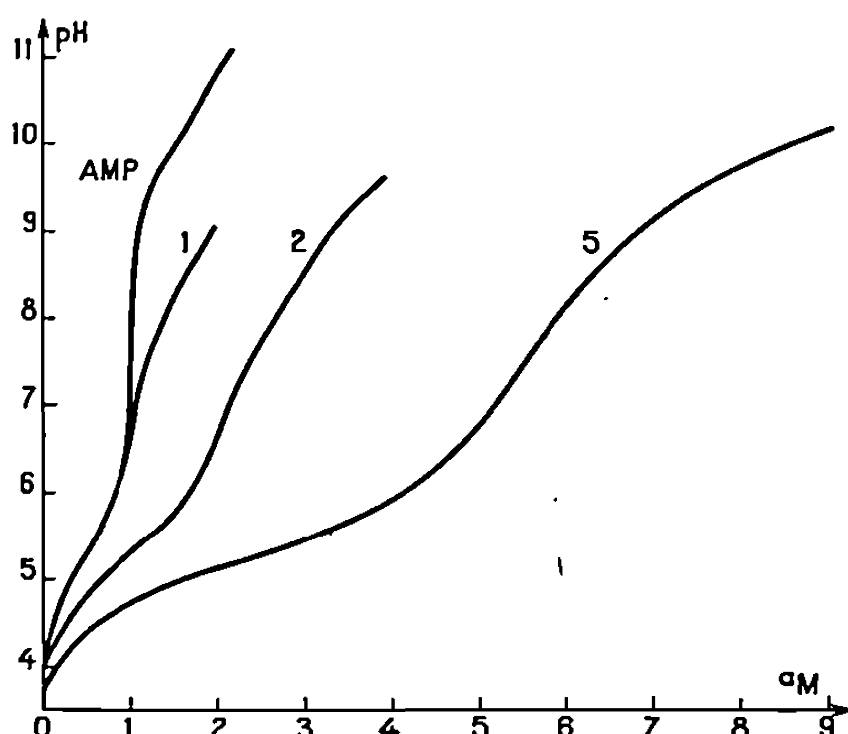


Fig. 2. — Système Ni-AMP. Courbes de neutralisation.
$(Ni^{2+}) = 1{,}26.10^{-3}$. Rapports 1-2-5 (AMP et rapport 1 exprimés par rapport à *a*).

constantes $K_n = (\mathrm{MA}_n)/(\mathrm{MA}_{n-1})(\mathrm{A})$ par la méthode de la pente au point milieu. Après raffinement les valeurs obtenues sont :

Chélate de cuivre :

$\log K_1 = \log \beta_1 = 7{,}77$; $\log K_2 = 6{,}32$; $\log \beta_2 = 14{,}1$.

Chélate de nickel :

$\log K_1 = \log \beta_1 = 4{,}94$; $\log K_2 = 3{,}54$; $\log \beta_2 = 8{,}5$.

Nous ne donnons pas de valeurs numériques pour la deuxième décimale de $\log \beta_2$, l'utilisation de concentrations plus élevées en agent complexant entraînant inévitablement de plus fortes incertitudes, d'autant plus que les chélates se forment en même temps que l'acide se dissocie.

On peut comparer le pouvoir complexant du groupement aminométhylphosphonique avec le groupement analogue des acides aminocarboxyliques. Les constantes des chélates de cuivre et de nickel de la glycine ($\mu = 1$ M $NaClO_4$) (6)

$\log K_1 = \log \beta_1 = 8{,}30$; $\log \beta_2 = 15{,}20$;
$\log K_1 = \log \beta_1 = 5{,}70$; $\log \beta_2 = 10{,}50$;

montrent que l'acide AMP a un pouvoir complexant inférieur à celui de la glycine; nous constatons de plus que la différence de stabilité entre les chélates de cuivre et de nickel est accentuée pour l'acide AMP; cette particularité déjà constatée à l'examen des stabilités relatives des chélates plus complexes ([2]) serait donc à attribuer au groupement aminométhylphosphonique.

Nous pouvons signaler ici les travaux de Kabachnik et coll. ([7]) sur l'acide aminoisopropylphosphonique $NH_2—C(CH_3)_2—PO_3H_2$. Les résultats donnés pour les chélates de cuivre $\log\beta_2 = 15{,}29$ et de nickel

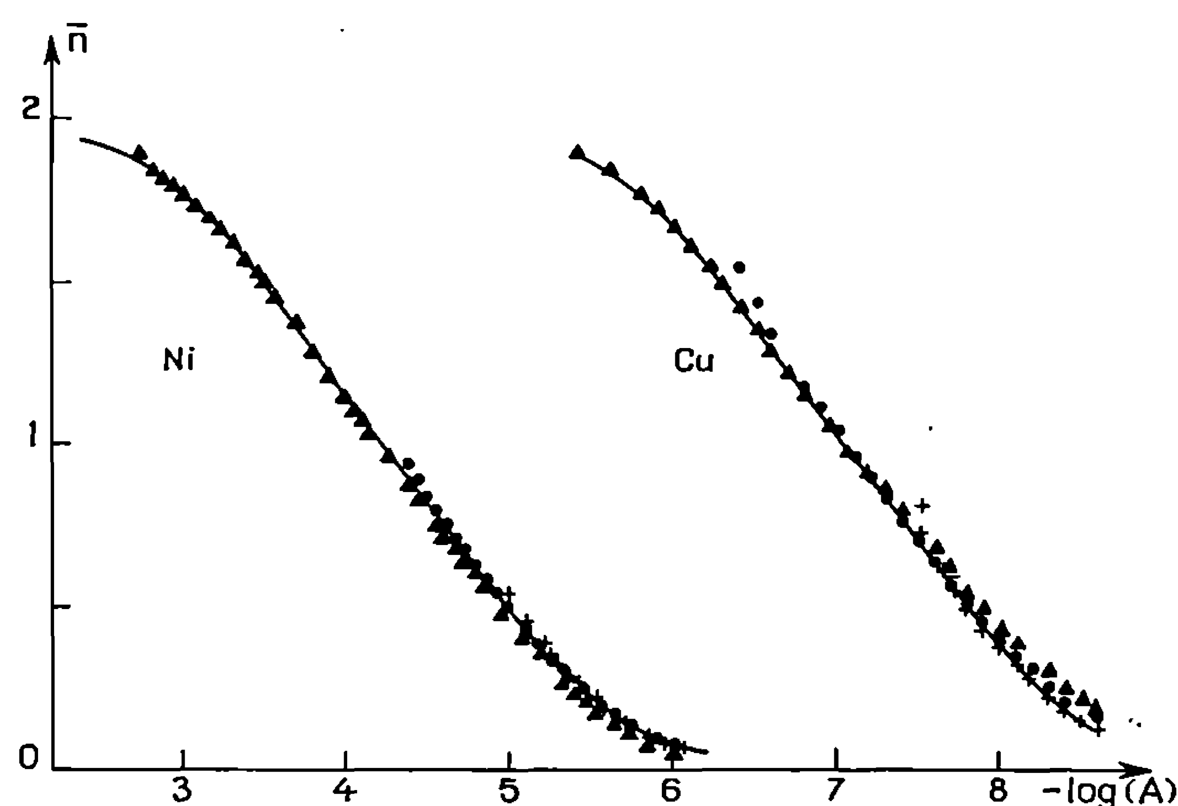


Fig. 3. — Courbes de formations des systèmes Cu-AMP et Ni-AMP.
+ rapport 1; ● rapport 2; ▲ rapport 5 (4,5 pour Cu^{2+}).

$\log\beta_2 = 10{,}98$ (0,1 KCl) semblent prouver que la substitution de deux radicaux méthyle sur le carbone porteur des groupements $—NH_2$ et $—PO_3H_2$ rendrait à cette molécule un pouvoir séquestrant analogue ou supérieur à celui de la glycine.

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) M. Horiguchi et M. Kandatsu, *Nature*, 184, 1959, p. 901-902.
([2]) D. Giron-Forest, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1970.
([3]) V. Chavane, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 774-777.
([4]) A. Cassaigne, *Thèse*, Bordeaux, 1967.
([5]) H. Deelstra, W. Vanderleen et F. Verbeek, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 72, 1963, p. 632-641.
([6]) R. P. Martin, *Thèse*, Lyon, 1964.
([7]) N. M. Dyatlova, V. V. Medynstev, T. M. Balashova, Ya. Medvedt et M. L Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, 39, 1969, p. 329-333.

(*Laboratoire de Chimie analytique II,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des modifications d'un alliage* Nb-Ti *au cours de son oxydation.* Note (*) de M. **Christian Perrin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons oxydés dans l'intervalle de température 600-1300°C à $p_{O_2} = 100$ Torr, observés au microscope présentent une zone externe à joints de grains marqués. On a cherché à suivre la cinétique de croissance de cette couche, et à la relier à la pénétration de l'oxygène, puis à déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage à l'aide de courbes de microdureté. La quantité d'oxygène dissous et la répartition en niobium et en titane ont été évaluées par microsonde électronique.

Dans une Note précédente [1], nous avions décrit la cinétique globale d'oxydation d'un alliage à 20,15 % en poids de titane dans le domaine de température 600-1300°C sous $p_{O_2} = 100$ Torr. Un examen au microscope métallographique avait permis de mettre en évidence dans l'alliage une zone à joints de grains marqués. Celle-ci est nettement visible sur la

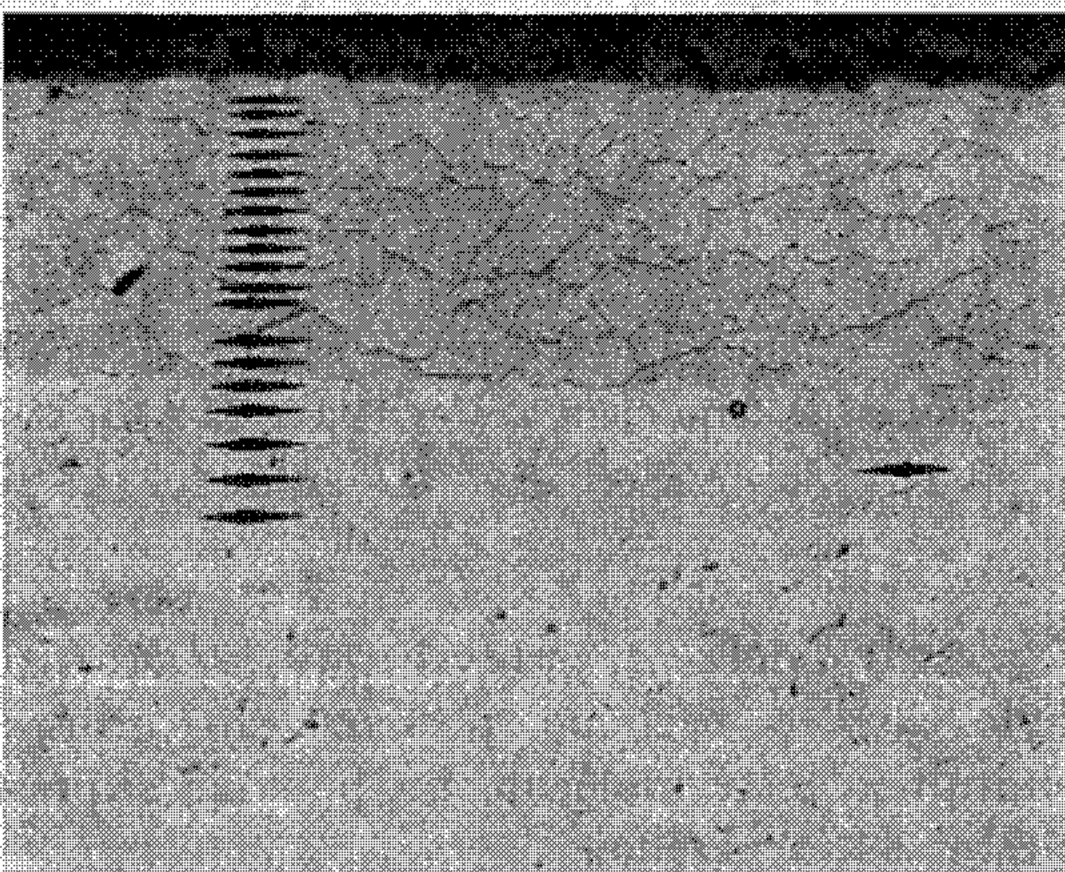


Fig. 1. — (G × 180).

micrographie d'un échantillon oxydé à 1200°C pendant 3 h (*fig.* 1). Une série d'empreintes Knoop a été effectuée transversalement. La décroissance de la dimension des empreintes en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde traduit la variation de dureté.

La cinétique de croissance de la zone à joints de grains marqués a été suivie en fonction du temps à deux températures : 1000 et 1200°C, et il a été possible de vérifier que l'édification de cette couche s'effectue suivant une loi sensiblement parabolique.

Des mesures de dureté Knoop effectuées sur des coupes d'échantillons oxydés à diverses températures ont permis de tracer les courbes de microdureté en fonction de la distance à l'interface alliage-oxyde (*fig.* 2).

A partir de ces courbes nous avons essayé d'évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage en faisant les hypothèses suivantes : le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration; la dureté de l'alliage varie linéairement avec la concentration en oxygène; l'interface métal-oxyde ne se déplace pas au cours de la réaction (hypothèse valable à basse température).

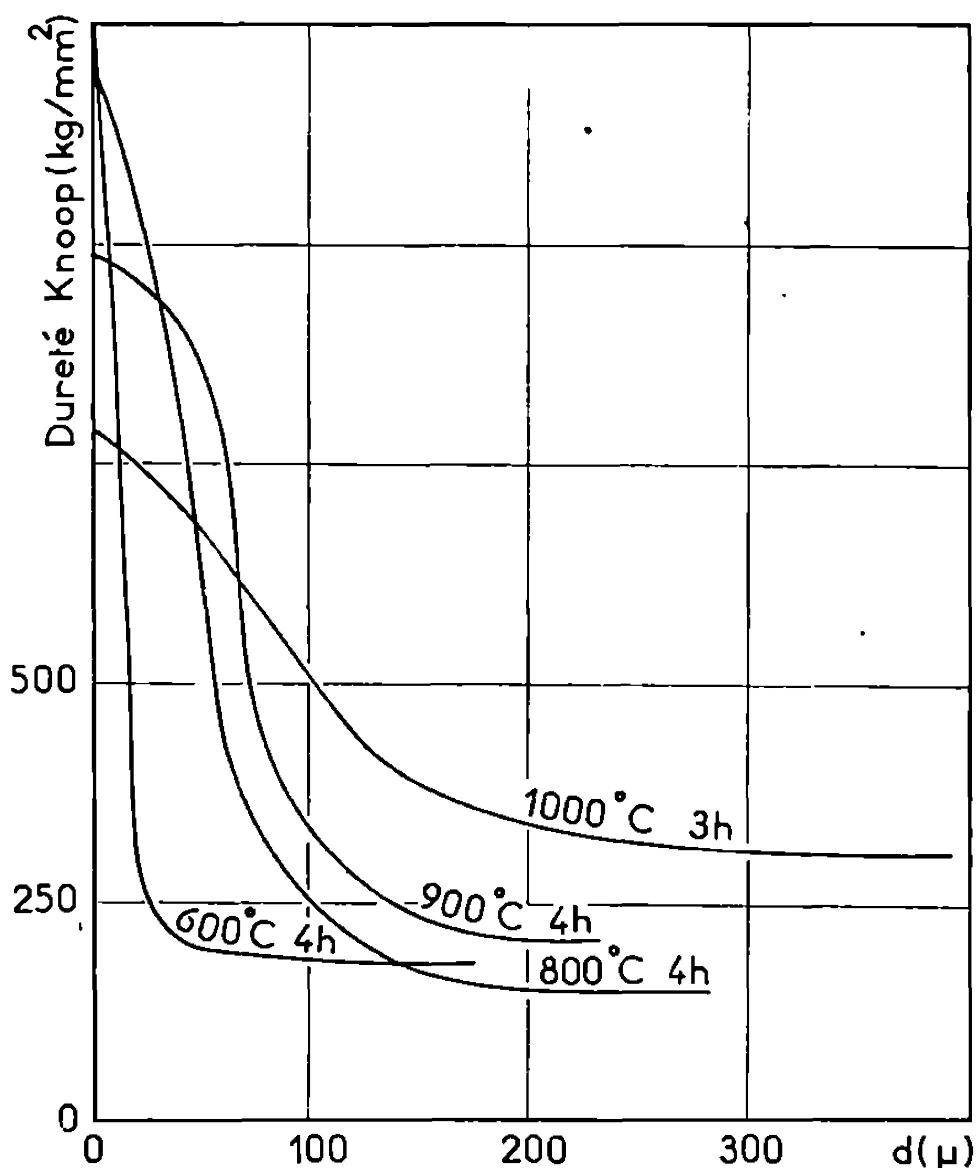


Fig. 2.

La solution de la seconde loi de Fick devient alors :

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

c, H; c_0, H_0; c_s, H_s sont respectivement les concentrations et les duretés à une distance x de l'interface, au cœur du métal et à la surface du métal. Si l'on se place à x tel que $(H - H_0)/(H_s - H_0) = 1/2$ on a $D \simeq x^2/t$.

Les valeurs de D obtenues à 600, 750, 800, 900 et 1000°C ont permis d'évaluer l'énergie d'activation de diffusion E de l'oxygène dans l'alliage, égale à 20 kcal $\pm$ 2 (*fig.* 3). Cette valeur est un peu plus faible que celle correspondant à la diffusion de l'oxygène dans le niobium (27 kcal). Sims, Klopp, Jaffee [2] avaient évalué E pour un alliage à 21 % et trouvé 30 kcal tandis que Felten [3] a trouvé 19,5 kcal pour un alliage à 25 %.

Nous avons vérifié que pour une température donnée les duretés à l'interface métal-oxyde et à l'interface zone à joints de grains marqués-cœur du métal, restaient fixes au cours du temps. Si nous avons c_1 et

c_2 = Cte, ceci entraîne : $x/2\sqrt{Dt} = (c_2 - c_1)/(c_1 - c_0)$ = Cte au cours du temps, d'où x^2/t = Cte (x est l'épaisseur de la zone cristallisée), ce qui justifie bien dans ces conditions une loi de croissance parabolique pour la zone cristallisée.

Nous avons cherché à évaluer les modifications introduites dans l'alliage après oxydation. Une traversée dans le sens de l'épaisseur d'un échantillon

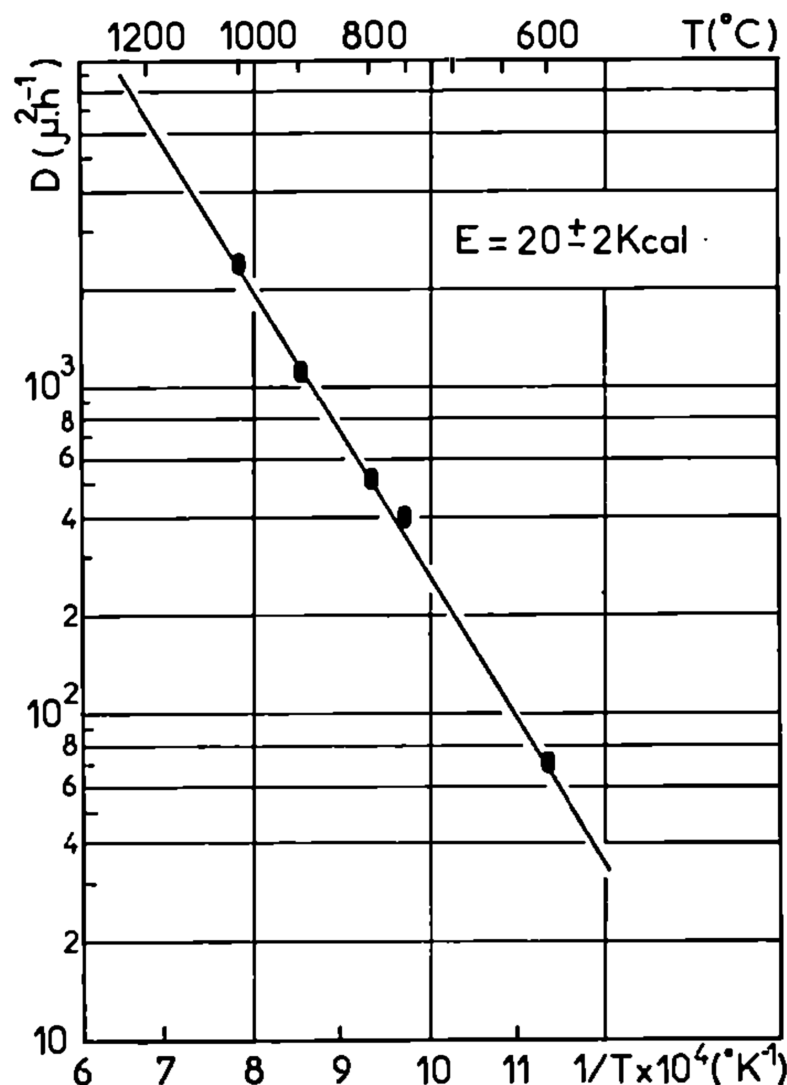


Fig. 3.

oxydé à 1200°C a permis de mettre en évidence un excès de titane et un manque de niobium dans les joints.

Il a également été possible de vérifier qu'une quantité d'oxygène difficilement mesurable avec précision (2 à 5 %), était dissoute dans la zone à joints de grains marqués.

L'enrichissement en titane qui a été observé dans les joints de grains peut être dû à une diffusion préférentielle de l'oxygène dans les joints de grains, et la solubilité de celui-ci plus grande dans le titane que dans le niobium aurait pour effet d'accroître également la concentration en titane dans ces mêmes joints.

Cette étude permet, en définitive, de préciser le processus d'oxydation de l'alliage à 20,15 % de titane. Nous avons montré, en particulier, que la diffusion de l'oxygène s'effectue à l'intérieur de l'alliage avec une énergie d'activation de 20 kcal, ainsi que l'importance des modifications de composition aux joints de grains. Ceci complète nos observations antérieures pour lesquelles nous avions indiqué qu'au cours de l'oxydation, l'énergie d'activation du phénomène global était d'environ 40 kcal pour la loi para-

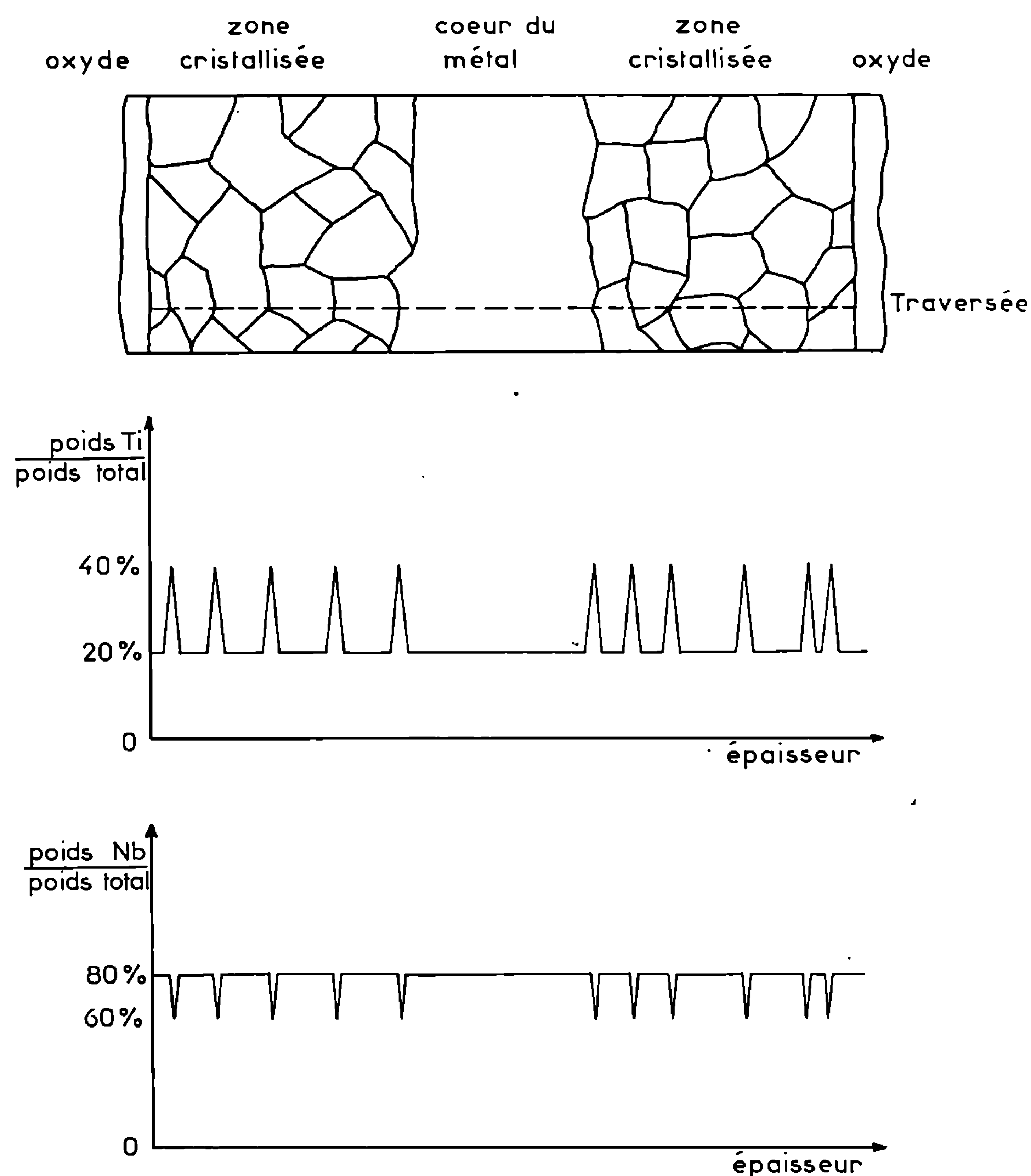


Fig. 4.

bolique et 44 kcal pour la loi linéaire. On voit clairement d'après l'ensemble de ces résultats que la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde est bien le phénomène prépondérant qui régit la vitesse de la réaction, la diffusion de l'oxygène dans l'alliage n'intervenant que de façon limitée dans la cinétique globale ([4]).

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) C. Perrin, J. Bardolle et D. Mollimard, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 929.
([2]) Sims, Klopp et Jaffee, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 51, 1959, p. 256.
([3]) Felten, *J. Less Common Metals*, 17, 1969, p. 125-197.
([4]) Recherches financées sur contrat D. R. M. E.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences d'Orléans
et Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des vanadates de chrome obtenus sous vide secondaire.* Note (*) de Mme **Danièle Olivier**, présentée par M. Georges Champetier.

La composition des vanadates de chrome obtenus sous vide secondaire est déterminée. Les propriétés magnétiques de ces oxydes mixtes non stœchiométriques sont étudiées et discutées : ils sont tous ferrimagnétiques à basse température ce qui correspond pour les uns à l'existence de centres V^{4+}, pour les autres à des perturbations structurales touchant la symétrie de certains sites contenant Cr^{3+}.

Les vanadates de chrome sont préparés suivant les méthodes décrites dans les publications antérieures [(1), (2), (3)]. Nous étudierons les composés suivants :

orthovanadate : $CrVO_4$, $2\,H_2O$;
pyrovanadate : $Cr_4V_6O_{21}$, $14{,}5\,H_2O$;
μ-oxométavanadate : $Cr_2V_4O_{13}$, $5{,}5\,H_2O$;
métavanadate : CrV_3O_9, $9\,H_2O$.

La déshydratation sous vide des vanadates de chrome, et la composition des oxydes mixtes obtenus sont étudiés par analyse thermogravimétrique.

Les vanadates de chrome sont :

1° Déshydratés à vitesse de chauffe ∼ 50°C/h sous vide secondaire inférieur à 10^{-4} mm de mercure, ils restent 12 h sous vide à la température de l'isotherme choisi, puis sont réoxydés sous air à la même température.

2° Déshydratés sous air, puis chauffés sous vide secondaire jusqu'à l'isotherme précédent, laissés en isotherme 12 h puis réoxydés sous air.

Les résultats de cet ensemble d'expériences sont cohérents et sont résumés dans le tableau I.

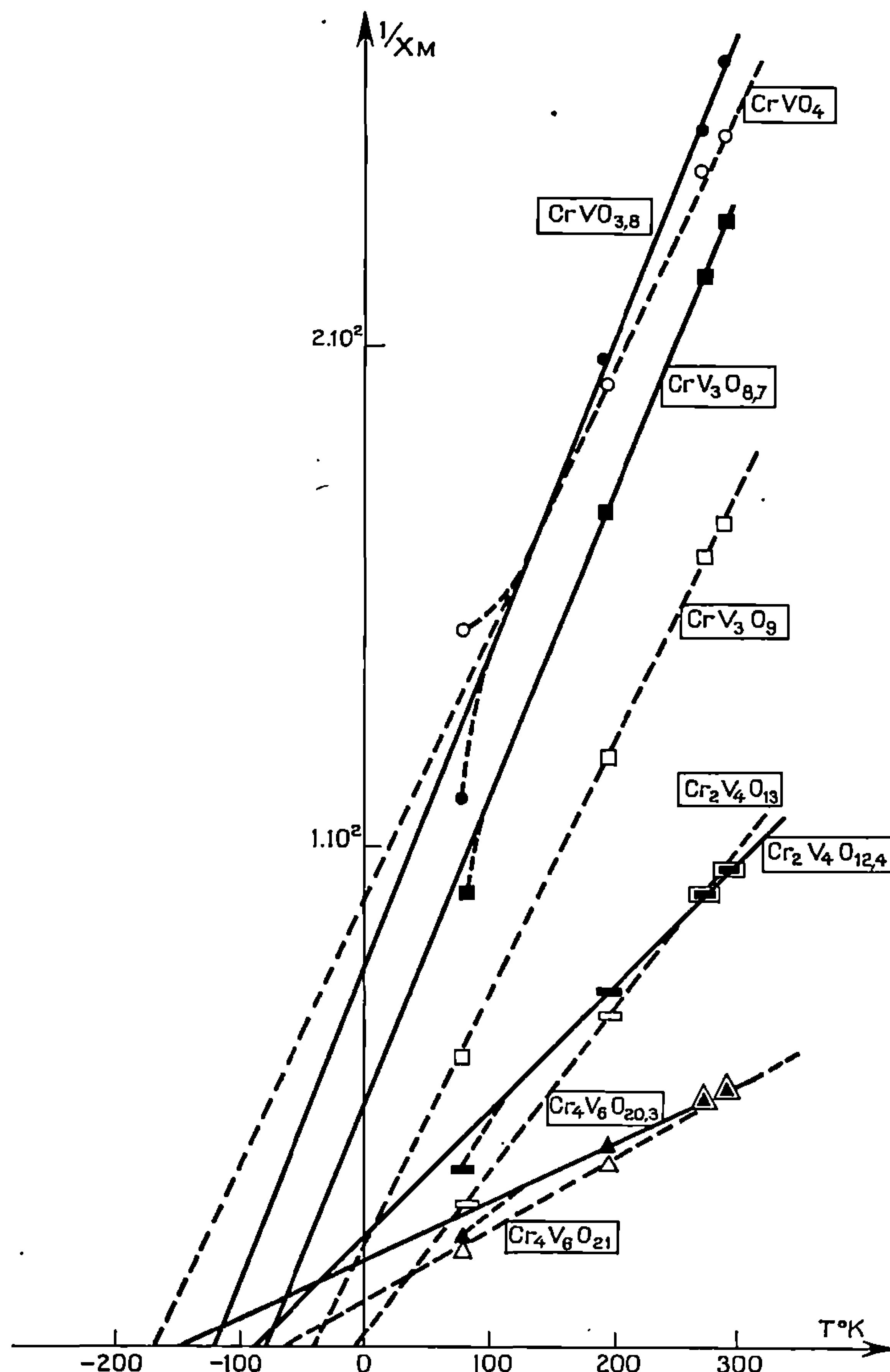
Tableau I.

Produit.	Température de l'isotherme (°C).	Formule des oxydes mixtes obtenus sous vide.
Orthovanadate	450 à 500	$CrVO_{3,8}$
Pyrovanadate	420	$Cr_4V_6O_{20,3}$
	512	$Cr_4V_6O_{19,4}$
μ-oxométavanadate	450 à 500	$Cr_2V_4O_{12,4}$
Métavanadate	400	$CrV_3O_{8,7}$
	450 à 500	$CrV_3O_{8,6}$

Les oxydes obtenus sous vide sont stables à la température ambiante et ne se réoxydent que par chauffage. De même, les oxydes obtenus sous air ne perdent de l'oxygène sous vide secondaire qu'à chaud, et cette perte devient surtout appréciable à partir de 370°C.

Propriétés magnétiques des vanadates de chrome. — La variation de la susceptibilité magnétique moléculaire χ_M en fonction de la température T, est étudiée sur un montage de Faraday aux quatre points fixes suivants : 293, 273, 195 et 79°K.

Résultats expérimentaux. — Ils sont résumés dans le tableau II et sur la figure.



Discussion des résultats. — 1° Pour tous les vanadates de chrome, la droite $1/\chi(T)$ obtenue à « haute température » couple l'axe des abscisses à une température de Curie θ négative : ce fait traduit l'existence de fortes interactions ferromagnétiques. C'est le cas de beaucoup d'antiferromagnétiques dont la structure est feuilletée. Cette propriété a été vérifiée sur l'orthovanadate de chrome $CrVO_4$, composé antiferromagnétique dont la structure magnétique est constituée de couches ferromagnétiques Cr^{3+} alternées (4).

TABLEAU II.

Nom du composé.	Formule.	μ en μ_B par mole.	μ en μ_B par atome de chrome.	Température de Curie (°K). θ.	Température de Curie (°K). Asymptotique (θ_p).
Orthovanadate	$CrVO_4$	–	3,9	–	—170 (antiferromagnétique)
	$CrVO_{3,8}$	–	3,6	–	—120 (ferrimagnétique)
Pyrovanadate	$Cr_4V_6O_{21}$	7,3	3,7	—64	–
	$Cr_4V_6O_{20,3}$	8,1	4,0	–	—152 (ferrimagnétique)
μ-oxométavanadate	$Cr_2V_4O_{13}$	5,1	3,6	—10	–
	$Cr_2V_4O_{12,4}$	5,6	3,9	–	— 95 (ferrimagnétique)
Métavanadate	CrV_3O_9	–	4,0	—40	–
	$CrV_3O_{8,7}$	–	3,6	–	— 78 (ferrimagnétique)

Il est d'ailleurs possible d'évaluer, pour l'orthovanadate $CrVO_4$, le rapport W'/W des interactions dans un feuillet magnétique aux interactions entre feuillets

$$\frac{T_N}{-\theta}=\frac{C(W+W')}{C(W-W')},$$

T_N, température de Néel des composés antiferromagnétiques; $T_N = 50°K$ [4] et $\theta = -170°K$ pour l'orthovanadate; on en déduit $W \simeq -1{,}6\,W'$, les interactions entre feuillets sont bien antiferromagnétiques et 1,6 fois plus grandes que les interactions ferromagnétiques au sein d'un feuillet Cr^{3+}.

2° Le fait que les points de Curie varient beaucoup d'un composé à l'autre traduit certainement l'existence d'interactions importantes à longue distance qui ne peuvent être que le résultat d'un super-échange indirect du type Cr—O—V—O—Cr (ce type d'interaction a été d'ailleurs observé dans beaucoup de chromites).

3° Tous les vanadates de chrome déshydratés sous vide ont un comportement ferrimagnétique à la température de l'azote liquide. Ce ferrimagnétisme indique, soit la coexistence de plusieurs porteurs de moment magnétique dans le cristal, ce qui correspond à l'apparition de centres V^{4+}, soit qu'une partie des porteurs Cr^{3+} occupe des sites cristallographiques différents.

4° Pour tous les vanadates, sauf pour l'orthovanadate de chrome, le défaut d'oxygène entraîne une diminution importante de la température de Curie asymptotique. Or si l'on néglige les interactions entre atomes d'un même sous-réseau :

$$-\theta_p=\frac{W}{2\left(\frac{1}{C_A}+\frac{1}{C_B}\right)},$$

W est le coefficient de champ moléculaire agissant sur un atome du sous-réseau A et provenant de l'ensemble des atomes du sous-réseau B; C_A et C_B étant les constantes de Curie respectives des deux sous-réseaux A et B.

Donc l'augmentation de θ_p traduit certainement une augmentation du coefficient de champ moléculaire; c'est pour le pyrovanadate que ce coefficient semble être le plus important.

5° Le traitement sous vide entraîne, pour les pyro- et les μ-oxovanadates de chrome, une augmentation de la constante de Curie moléculaire, ce qui est cohérent avec l'apparition de centres V^{4+} : en effet

$$C' = \frac{N_{Cr}\,\mu^2_{Cr^{3+}} + N_{V^{4+}}\,\mu^2_{V^{4+}}}{3\,k_B} > C = \frac{N_{Cr}\,\mu^2_{Cr^{3+}}}{3\,k_B}.$$

Par contre, si le second type de porteur est un ion Cr^{3+} dans un site différent et si α est la proportion de porteur Cr^{3+} dans ces sites :

$$C = \frac{N_{Cr^{3+}}\,\mu^2_{Cr^{3+}} + \alpha\,(\mu'^2_{Cr^{3+}} - \mu^2_{Cr^{3+}})}{3\,k_B}.$$

Si $\mu'^2_{Cr^{3+}} < \mu^2_{Cr^{3+}}$, on observera une diminution de moment magnétique, ce qui correspond au cas des ortho- et des métavanadates de chrome. Il semble donc que les perturbations entraînées par le traitement thermique sous vide sont différentes dans les deux groupes de vanadates de chrome : ortho et méta d'une part; pyro et μ-oxo d'autre part.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) J. Amiel, D. Olivier et M. Dessolin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1045.
(2) D. Olivier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1176.
(3) D. Olivier et P. Rabette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1451.
(4) Frazer et Brown, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1283-1291.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations des propriétés électriques des sulfures* MnS *et* Cr_2S_3 *à haute température en fonction de l'écart à la stœchiométrie.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq**, **Jean-Pierre Delmaire** et **Fernano Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des variations isothermes de la résistance électrique, de l'effet Seebeck et de l'écart à la stœchiométrie en fonction de la pression partielle de soufre permet d'interpréter la nature des défauts des deux sulfures MnS et Cr_2S_3.

Les sulfures des métaux de transition sont des composés non stœchiométriques dont les propriétés électriques varient en fonction de la composition chimique : les grandeurs mesurées, généralement plus faibles que celles des oxydes correspondants [(1), (2)] sont cependant très marquées pour MnS et Cr_2S_3.

Les variations isothermes de l'écart à la stœchiométrie, de la résistance électrique et de l'effet Seebeck sont déterminées en fonction de la pression partielle de soufre selon des techniques décrites dans nos publications antérieures [(3), (4)].

Les figures 1 et 2 permettent de comparer les variations de la résistance électrique et de l'effet Seebeck.

MnS. — Le sulfure MnS est un conducteur de type p dont la résistance électrique suit la loi

$$R \sim P_{S_2}^{-\frac{1}{m}} \qquad (1)$$

et le coefficient Seebeck varie linéairement avec log P_{S_2} suivant la relation

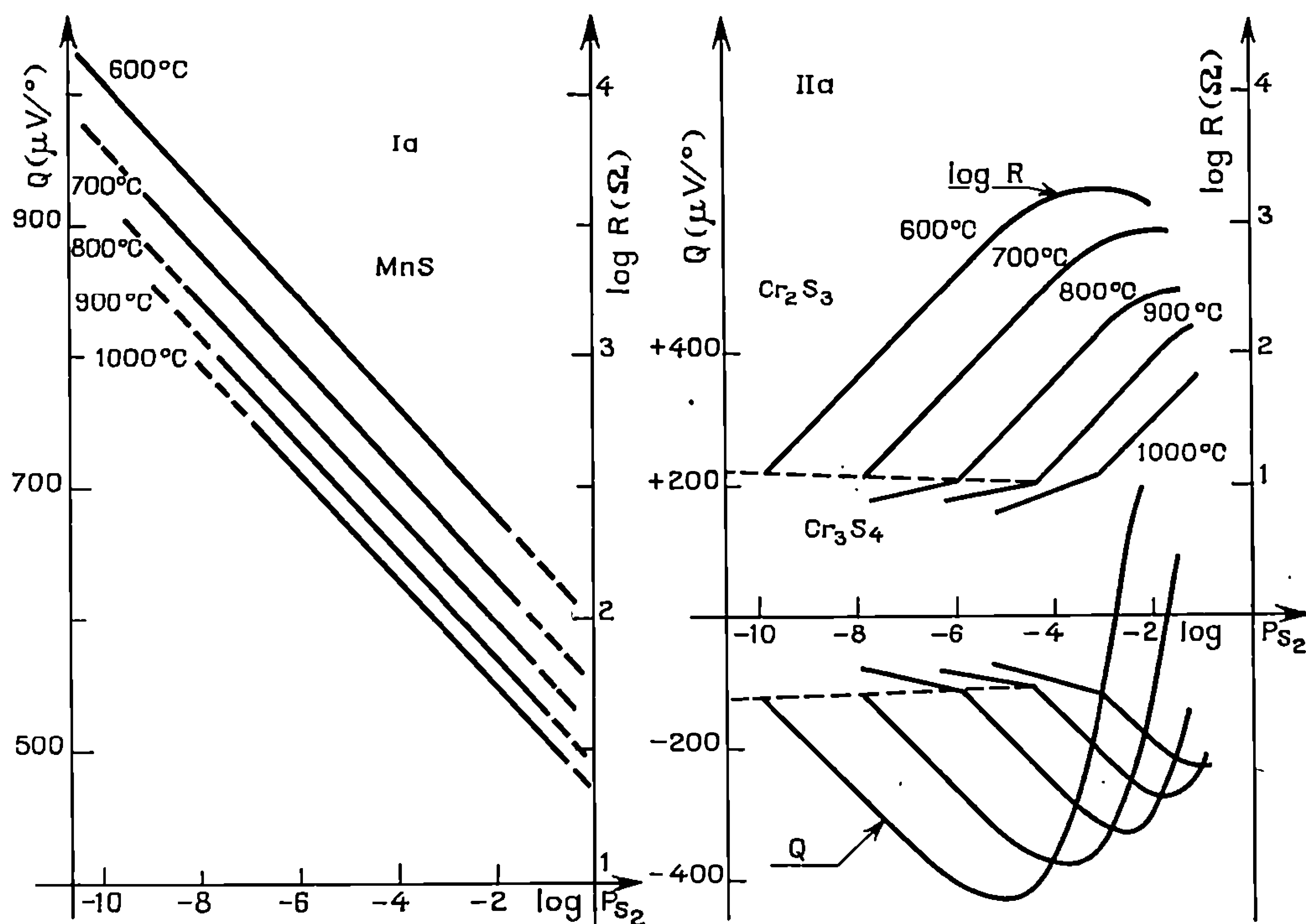
$$Q = \frac{2{,}3\,k}{e}\,\frac{1}{m}\log_{10} P_{S_2} + \mathrm{Cte} \quad (^5), \qquad (2)$$

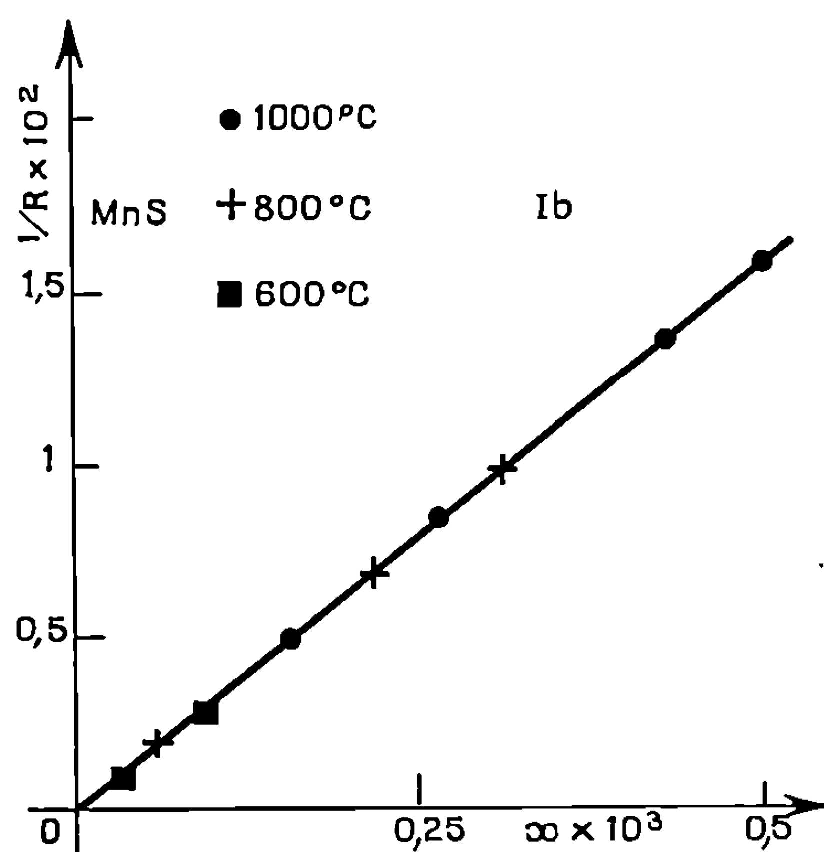
k, constante de Boltzmann; e, charge de l'électron; le coefficient m des relations (1) et (2) est égal à 4,8.

Dans le domaine étudié (10^{-10} atm à 600°C-0,125 atm à 1 000°C), la relation

$$\frac{1}{R} = Ax + B, \qquad (3)$$

où x représente l'écart à la stœchiométrie dans la formule $Mn_{1-x}S$, est vérifiée (*fig.* 1 *b*). Le coefficient A ne varie pas avec la température, ce qui implique une énergie d'activation de conduction E_a très faible ($E_a \ll kT$).





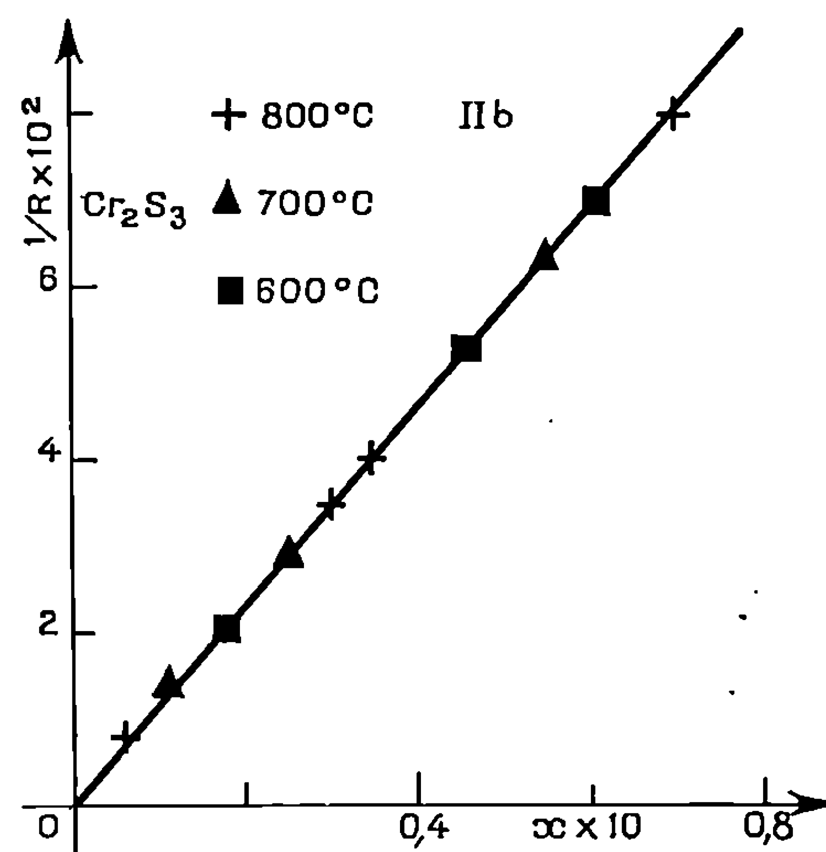


Fig. 1.

Fig. 2.

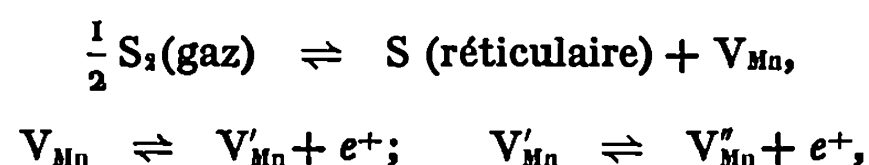
Fig. 1. — (*a*) Comparaison des variations isothermes de la résistance électrique et de l'effet Seebeck Q de MnS; le choix des échelles permet de faire coïncider Q et log R.

(*b*) Variation de la conductance de MnS en fonction de x, écart à la stœchiométrie dans la formule $Mn_{1-x}S$.

Fig. 2. — (*a*) Comparaison des variations isothermes de la résistance électrique et de l'effet Seebeck Q; au maximum de la résistance correspond le changement de signe de l'effet Seebeck.

(*b*) Variation de la conductance de Cr_2S_3 type *n* en fonction de x, écart à la stœchiométrie dans la formule $Cr_{2+x}S_3$.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux conduit à interpréter les propriétés électriques de MnS comme une combinaison de lacunes une et deux fois ionisées selon les équilibres :



$$\frac{1}{2}\,S_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons S\,(\text{réticulaire}) + V_{Mn},$$

$$V_{Mn} \rightleftharpoons V'_{Mn} + e^+; \qquad V'_{Mn} \rightleftharpoons V''_{Mn} + e^+,$$

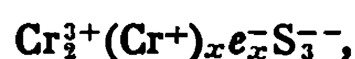
où V_{Mn}, V'_{Mn} et V''_{Mn} représentent respectivement les lacunes en manganèse zéro, une et deux fois ionisées suivant la notation de Kröger et Vink ([6]).

Le grand domaine de stabilité de MnS et l'excellente reproductibilité des mesures de résistance électrique permet d'associer à chaque valeur de la résistance une pression de soufre et de pratiquer ainsi un dosage précis dans un vaste domaine ([4]).

Cr_3S_2. — Dans le domaine étudié, le sulfure Cr_2S_3 (*fig.* 2 *a*) est un conducteur de type *n* qui passe au type *p* vers les fortes pressions partielles de soufre. Le passage du type *n* au type *p* correspondant au maximum de la résistance électrique se manifeste par un changement de signe de l'effet Seebeck. Dans cette zone la conductance du sulfure Cr_2S_3 est la somme des conductances dues à chaque type de défauts et l'effet Seebeck Q mesuré est la résultante des pouvoirs thermoélectriques associés à chaque type ([7]).

Les propriétés électriques de Cr_2S_3 type *n* suivent les lois (1) et (2) avec $m = -2{,}7$; de même, la relation (3) est vérifiée avec une énergie d'activation de conduction très faible.

Ces résultats montrent que la conduction est principalement assurée par des Cr^+ interstitiels et le coefficient $m = -2{,}7$ est retrouvé théoriquement pour la formule



$$Cr_2^{3+}(Cr^+)_x e_x^- S_3^{--},$$

où $(Cr)^+$ représente du chrome une fois ionisé interstitiel ([8]).

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966.

([2]) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.

([3]) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.

([4]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1411.

([5]) C. A. Hogarth, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 260-267.

([6]) F. A. Kröger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, *in* F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307 (Academic Press, New York, 1956).

([7]) H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

([8]) C. Wagner et E. Koch, *Z. Phys. Chem.*, Leipzig, 1936.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens*,
Somme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du trithiocarbonate de césium monohydrate* Cs_2CS_3, H_2O. Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Oliver Lindquist**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline de Cs_2CS_3, H_2O a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson et de sommations de Fourier tridimensionnelles. Une valeur finale du facteur de véracité, R = 0,096, a été obtenue après affinement par la méthode des moindres carrés.

L'anion CS_3^{2-} a une configuration plane et régulière, les trois longueurs de liaison C—S étant de 1,69, 1,71 et 1,71 Å.

Après une étude structurale détaillée du trithiocarbonate de potassium K_2CS_3, H_2O [1] qui nous a permis de montrer que la configuration de l'anion CS_3^{2-} était plane et régulière, il nous a paru intéressant de vérifier ces résultats par l'étude structurale d'autres sels simples de l'acide trithiocarbonique. Nous rapportons ici les résultats de l'étude structurale du sel de césium $Cs_2CS_3H_2O$.

Un cristal de $0{,}77 \times 0{,}16 \times 0{,}11$ mm³ a été choisi pour cette détermination structurale. L'examen attentif des taches $0kl$-$6kl$, enregistrées par la technique des films multiples en utilisant une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation K_α du cuivre, nous a amenés à réenvisager la détermination du groupe d'espace de ce sel [2]. Il a été observé, en effet, que la dissymétrie des intensités des taches hkl et $-hkl$ était systématique bien que non constante en fonction de l'indice $|h|$. En définitive, il a été attribué à ce sel dans le système orthorhombique, le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec des paramètres $a = 7{,}079 \pm 0{,}005$ Å, $b = 11{,}712 \pm 0{,}002$ Å et $c = 10{,}201 \pm 0{,}002$ Å et un nombre de motif par maille Z = 4.

Pour l'étude structurale détaillée, les intensités ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle d'intensité préparée à partir de l'exposition de plus en plus longue d'une réflexion convenable du cristal. Le nombre de réflexions indépendantes était 944 dont 166 trop faibles pour être mesurées.

Les valeurs des intensités pour les six films enregistrés pour chaque strate ont été mises à l'échelle ensemble en utilisant des poids suivant la formule $W = 1/1{,}0 + [(I - 12{,}0)/6{,}0]^2$.

Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation toutes les réflexions ont été sommées en une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Il a pu être interprété ainsi un certain nombre de valeurs interatomiques en accord avec le groupe d'espace $P2_12_12_1$, donnant la position des deux atomes lourds de césium en position générale. Les autres atomes ont été localisés ensuite par une succession de cycles d'affinements et de sommation de séries différences de Fourier.

Dans un affinement isotrope préliminaire, incluant les facteurs d'échelle entre strates, le facteur de véracité a convergé vers une valeur R = 0,157.

Dans le stade suivant, il a été effectué un affinement anisotrope de tous les atomes en introduisant un facteur d'échelle global, donnant une valeur de R = 0,105. Il persistait alors un désaccord important entre neuf des plus importantes valeurs des facteurs de structure observées et calculées.

Ces valeurs ont donc été éliminées dans un ultime affinement donnant une valeur de R = 0,097 (0,128 en incluant les réflexions non observées et les neuf réflexions importantes). Dans ces calculs, les facteurs de structure ont été pondérés selon la formule $W = (a + cF_0^2 + dF_0^3)^{-1}$, une pondération satisfaisante étant obtenue pour $a = 30,0$, $c = 0,06$ et $d = 0,0005$. Les coordonnées atomiques sont données dans le tableau.

TABLEAU.

Coordonnées atomiques de Cs_2CS_3, H_2O.
(Écarts types entre parenthèses.)

Atome.	*x*.	*y*.	*z*.
Cs_1	—0,0190 (3)	0,0748 (2)	0,1082 (2)
Cs_2	0,4359 (4)	0,3343 (2)	0,2360 (2)
S_1	0,9759 (16)	0,9491 (7)	0,4457 (13)
S_2	0,7935 (15)	0,1758 (7)	0,4204 (9)
S_3	0,1978 (15)	0,1604 (8)	0,4807 (12)
O	0,9928 (71)	0,3926 (27)	0,2838 (32)
C	—0,0109 (52)	0,0930 (23)	0,4482 (24)

La détermination structurale de ce sel montre que la configuration de l'anion CS_3^{2-} est plane et régulière avec des longueurs de liaison C—S de 1,69 ± 0,03, 1,71 ± 0,04 et 1,71 ± 0,04 Å et des angles S—C—S de 121, 121 et 118 ± 1°.

Aucune liaison hydrogène O—H...O n'apparaît dans cette structure; par contre, comme pour K_2CS_3, H_2O, il semble raisonnable d'envisager sur la valeur des distances O—S (3,22 et 3,43 ± 0,04 Å) des liaisons du type O—H...S ([3]).

Les atomes de césium présentent un environnement d'atomes d'oxygène et de soufre formant un polyèdre irrégulier, avec un indice de coordination égal à 9 dans chaque cas.

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) E. PHILIPPOT et O. LINDQUIST, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 877.
([2]) E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 612.
([3]) E. SLITTEN, J. SLITTEN et L. M. JENSEN, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1330.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau vanadate* (IV) *vanadate* (V) *d'ammonium.* Note (*) de MM. **Alain Vidonne, François Théobald** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode hydrothermale a permis de préparer un vanadate (IV) vanadate (V) d'ammonium, noté I, caractérisé par son spectre de diffraction X. Sa composition chimique varie dans d'assez larges proportions : en particulier le degré d'oxydation moyen du vanadium est compris entre 4,5 et 4,8. A partir d'échantillons monocristallins, il a été possible de déterminer la maille cristalline.

Préparation et domaine d'existence au point de vue du degré d'oxydation. — Un mélange de V_2O_5 et d'hydrate rose de Gain V_2O_4, n-H_2O [1] tel que le degré d'oxydation moyen du vanadium soit compris entre 4,5 et 4,8 est placé dans un tube en silice de quelques centimètres cubes en présence de chlorure d'ammonium (0, 5 à 2 N) de sorte que le rapport R du nombre d'ions-grammes des NH_4^+ au nombre d'atomes-grammes de vanadium soit supérieur à 0,25. Le tube est scellé puis mis dans un autoclave contenant de l'eau. Le tout est porté à 250°C pendant quelques heures puis laissé refroidir. Le solide vert recueilli au fond du tube est lavé pour éliminer NH_4Cl, séché puis caractérisé par son spectre de diffraction X (*voir* tableau). Si le degré d'oxydation moyen du vanadium est inférieur à 4,5, on obtient des mélanges de I, de $(NH_4)_2V_4O_9$ [7], d'oxydes de vanadium et de phases mal déterminées. Si le degré d'oxydation est supérieur à 4,8, on obtient des mélanges contenant I, l'hexavanadate $(NH_4)_2V_6O_{16}$ et l'oxyde V_2O_5.

I peut être encore obtenu :

— en utilisant au lieu du mélange précédent les phases pures V_4O_9 [2], V_3O_7, H_2O [3], $V_2O_{4,8}$, n-H_2O [4];

— en substituant au chlorure d'ammonium de l'ammoniaque. Toutefois, il faut alors que le rapport R de molécules-grammes d'ammoniac au nombre d'atomes-grammes de vanadium soit compris entre 0,20 et 0,25. Si R est supérieur à 0,25 on obtient successivement $NH_4V_4O_{10}$ [5], puis $(NH_4)_2V_3O_8$ [6] et enfin $(NH_4)_2V_4O_9$ [7];

— en faisant subir à la phase $NH_4V_4O_{10}$ de Deschanvres [5] un traitement hydrothermal en présence d'eau pure à 320°C.

I est alors obtenu en partie sous forme de monocristaux suffisamment gros pour en effectuer l'étude cristallographique.

Composition chimique. — L'analyse chimique montre que pour un même degré d'oxydation, la teneur en ammoniac peut varier légèrement, par contre la teneur en eau peut varier dans une plus large mesure.

TABLEAU.

Spectre de diffraction de la phase I.
$d_o = d$ observée; $d_c = d$ calculée; I = intensité estimée sur 10.
* raie large; ** raie très faible et douteuse.

d_o (Å).	I.	d_c (Å).	h k l.
10,3	9	10,309	0 0 1
5,4	1	5,349	2 0 0
3,44	*8	3,436	0 0 3
3,39	1	3,394	1 1 $\bar{1}$
3,17	2	3,165	2 0 2
3,03	**	–	–
2,87	1	2,863	4 0 $\bar{1}$
2,71	1	2,717	1 1 2
2,67	1	2,674	4 0 0
2,64	1	2,643	3 1 $\bar{1}$
2,58	6	2,577	0 0 4
2,55	1	2,547	3 1 0
1,96	1	1,954	1 1 4
1,94	6	1,948	5 1 2
1,92	1	1,922	6 0 $\bar{2}$
1,83	1	1,826	3 1 3
1,82	10	1,820	{ 0 2 0 6 0 4
1,79	2	1,792	0 2 1
1,54	2	{ 1,536 1,534	4 2 1 4 2 $\bar{2}$
1,50₅	7	1,505	4 2 0

A titre d'exemple, voici quelques résultats de dosages effectués pour des valeurs de z voisines de 4,8 (les résultats sont rapportés à un atome de vanadium).

$$z = 4{,}75 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}197 \text{ mole de } NH_3, \\ 0{,}108 \text{ mole de } H_2O; \end{array} \right.$$

$$z = 4{,}80 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}196 \text{ mole de } NH_3, \\ 0{,}408 \text{ mole de } H_2O; \end{array} \right. \qquad z = 4{,}80 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}175 \text{ mole de } NH_3, \\ 0{,}230 \text{ mole de } H_2O. \end{array} \right.$$

Le teneur en ammoniac pour les degrés d'oxydation voisins de 4,8 fait penser que I pourrait être identique à la phase $(NH_4)_2V_{10}O_{25}, 8H_2O$ de Gibbs [8].

Nous avons préparé cette phase par une méthode très semblable à celle de Gibbs : on mélange une solution d'hydrate de Gain (au lieu de V_2O_4) dans l'acide chlorhydrique concentré à une solution concentrée de métavanadate d'ammonium. On obtient un produit vert dont le spectre de diffraction X ne présente que quelques raies, ces raies sont les raies fortes de I, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

Il est intéressant de comparer I à la phase $NH_4V_4O_{10}$ décrite par Deschanvres [6]. Ces deux phases sont indiscutablement distinctes puisqu'elles présentent deux spectres de diffraction X reproductibles différents. Toutefois, leurs ressemblances sont notables :

— par la composition chimique : les degrés d'oxydation du vanadium sont voisins, seule la teneur en ammoniac semble un peu plus élevée dans la phase de Deschanvres (de l'ordre de 0,25 mole de NH_3 par atome de vanadium contre 0,20 à la limite dans I);

— par l'allure des spectres infrarouges qui sont pratiquement identiques.

MAILLE CRISTALLINE. — Les échantillons monocristallins obtenus par la méthode signalée précédemment sont trop petits pour être étudiés en chambre de Weissenberg. La méthode de précession de Buerger a permis d'établir que la maille était monoclinique : le paramètre b a été déterminé par la méthode du cristal tournant ($b = 3,64 \pm 0,01$ Å). La reconstitution de deux plans du réseau réciproque contenant les taches $h0l$ et $h1l$ à partir d'une série de clichés de cristal oscillant a permis malgré la grande incertitude inhérente à cette méthode de déterminer les paramètres a, c et β. On obtient

$$a = 11,54 \text{ Å} \pm 0,08 \text{ Å}, \quad c = 11,12 \text{ Å} \pm 0,08 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \beta = 112 \pm 2^\circ.$$

Plusieurs clichés de précession malgré leur qualité très médiocre ont corroboré ces résultats et ont montré que pour hkl, la condition $h+k=2n$ était satisfaite mais que pour $00l$ la condition $l=2n$ ne l'était pas.

Les groupes spatiaux possibles seraient C_2, C_s^3, et C_{2h}^3.

Les cristaux sont allongés selon $\vec{b}$ (2 mm) et aplatis selon un plan parallèle à $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Leur épaisseur (dimension selon $\vec{c}$) est environ 0,02 mm, la largeur (dimension selon $\vec{a}$) 0,2 mm.

La densité étant approximativement 3,1, la formule $VO_{2,4}$, 0,196 NH_3, 0,408 H_2O mène à 8,1 atomes de vanadium par maille, à 1,6 atome d'azote et 3,2 d'oxygène de sorte que la formule idéale reste incertaine. I apparaît largement non stœchiométrique. Nous cherchons à préciser les limites d'existence de la phase.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) O. GLEMSER et E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allgem. chem.*, 278, 1955, p. 249.
(2) F. THÉOBALD, R. CABALA, et J. BERNARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1209.
(3) F. THÉOBALD et R. CABALA, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2138.
(4) F. THÉOBALD et F. CESBRON, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 364.
(5) A. DESCHANVRES, G. NOUET et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(6) J. BERNARD, F. THÉOBALD et A. VIDONNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2108.
(7) J. TUDO, G. LAPLACE, et B. JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1112.
(8) W. GIBBS, *Proc. Amer. Acad. Se.*, 2, n° 13, 1885-1886, p. 69.
(9) F. THÉOBALD, R. CABALA et J. BERNARD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1534.
(10) F. THÉOBALD et J. BERNARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-CoF_3 (M = Ca, Sr, Ba).

Note (*) de MM. **Jean Ravez, Jean Grannec** et **Régnault von der Mühll**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes MF_2-CoF_3 (M = Ca, Sr, Ba) a permis d'isoler et de caractériser six phases nouvelles toutes hygroscopiques : $CaCoF_5$ monoclinique, $SrCoF_5$ monoclinique, $Sr_5Co_3F_{19}$, $Sr_3(CoF_6)_2$ et $Ba_3(CoF_6)_2$ quadratiques et isotypes et $BaCoF_5$.

L'étude des systèmes MF_2-TF_3 (M = Ca, Sr, Ba) (T = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In) avait permis de mettre en évidence un grand nombre de phases nouvelles [(1) à (9)]. Nous nous sommes proposés d'étendre ce travail au cas du système MF_2-CoF_3.

En raison de l'instabilité et de la forte hygroscopicité de CoF_3, cette étude n'a pu être menée à bien que grâce à l'utilisation de l'appareil de fluoration mis au point au laboratoire par J. Grannec. Les réactions de préparation sont réalisées par action du fluor à 500°C sur des mélanges en proportions variables de fluorure alcalino-terreux et de fluorure de cobalt divalent. Les produits obtenus, uniquement manipulés en boîte à gants, sont introduits dans des tubes d'or scellés sous argon et soumis à des recuits de 15 h à des températures comprises entre 450 et 600°C.

L'étude radiocristallographique des systèmes MF_2-CoF_3 (M = Ca, Sr, Ba) a permis de mettre en évidence six phases nouvelles : $CaCoF_5$, $SrCoF_5$, $Sr_3(CoF_6)_2$, $Sr_5Co_3F_{19}$, $BaCoF_5$ et $Ba_3(CoF_6)_2$. Tous ces composés sont très hygroscopiques.

1. La phase $CaCoF_5$. — Le spectre X de cette phase, de couleur mauve, a été indexé par isotypie avec $CaCrF_5$ dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 8{,}920 \pm 0{,}004$ Å, $b = 6{,}444 \pm 0{,}003$ Å, $c = 7{,}522 \pm 0{,}004$ Å, $\beta = 115{,}62 \pm 0^{\circ}25$.

Le groupe spatial est C *c*, C_s^4 ou C 2/*c*, C_{2h}^6. La densité mesurée ($d_{exp} = 3{,}26 \pm 0{,}04$) implique quatre motifs $CaCoF_5$ par maille ($d_{calc} = 3{,}187$).

2. La phase $SrCoF_5$. — La phase $SrCoF_5$ de couleur verte cristallise dans le système monoclinique; son spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec $SrFeF_5$ avec les paramètres : $a = 6{,}993 \pm 0{,}004$ Å, $b = 7{,}232 \pm 0{,}004$ Å, $c = 14{,}602 \pm 0{,}007$ Å, $\beta = 94{,}77 \pm 0^{\circ}25$.

Le groupe spatial est P $2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}30 \pm 0{,}04$) impose huit motifs $SrCoF_5$ par maille ($d_{calc} = 4{,}359$).

3. La phase $Sr_5Co_3F_{19}$. — Le spectre de $Sr_5Co_3F_{19}$ de couleur bleue peut être indexé dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 14{,}241 \pm 0{,}003$ Å, $c = 7{,}296 \pm 0{,}002$ Å.

La condition d'existence ($h + k + l = 2n$) implique le groupe spatial I 4, C_4^5; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I 4/m, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}29 \pm 0{,}04$) impose quatre motifs $Sr_5Co_3F_{19}$ par maille ($d_{calc} = 4{,}382$).

4. Les phases $Sr_3(CoF_6)_2$ et $Ba_3(CoF_6)_2$. — Les spectres X des phases $Sr_3(CoF_6)_2$ et $Ba_3(CoF_6)_2$, qui sont respectivement bleu vert et brun clair, ont été indexés par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ dans le système quadratique avec les paramètres :

	$Sr_3(CoF_6)_2$.	$Ba_3(CoF_6)_2$.
a	13,80 ± 0,02 Å	14,63 ± 0,01 Å
c	7,23 ± 0,01 Å	7,630 ± 0,006 Å

Le groupe spatial est I 4, C_4^5; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I 4/m, C_{4h}^5. Les densités mesurées et calculées sont en bon accord avec quatre motifs $M_3(CoF_6)_2$ (M = Sr, Ba) par maille :

	$Sr_3(CoF_6)_2$.	$Ba_3(CoF_6)_2$.
d_{exp}	4,40 ± 0,05 Å	4,54 ± 0,05 Å
d_{calc}	4,406	4,626

5. La phase $BaCoF_5$. — La phase $BaCoF_5$ de couleur brun clair présente un spectre Debye-Scherrer inédit (tableau). Nous n'avons pu préparer de monocristaux : $BaCoF_5$ se décompose en effet avant fusion avec départ de fluor et formation de composés du cobalt + II. Des essais de fusion sous 3 kbars n'ont pas abouti.

Tableau.

$BaCoF_5$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,34	10	2,803	29	1,903	19
3,58	100	2,482	19	1,873	18
3,47	25	2,398	9	1,841	20
3,38	34	2,316	18	1,733	14
3,29	14	2,229	18	1,653	10
3,24	13	2,184	24	1,641	16
3,07	13	2,163	59	1,579	7
2,95	43	2,025	25	1,540	27
2,90	24				

L'étude des systèmes MF_2-CoF_3 (M = Ca, Sr, Ba) a donc permis de mettre en évidence six phases nouvelles toutes hygroscopiques : $CaCoF_5$ monoclinique, $SrCoF_5$ monoclinique, $Sr_5Co_3F_{19}$ quadratique, $Sr_3(CoF_6)_2$ et $Ba_3(CoF_6)_2$ quadratiques et isotypes, et $BaCoF_5$.

L'étude des systèmes MF_2-TF_3 (M = Ca, Sr, Ba) (T = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In) avait montré l'analogie d'une part des composés contenant Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+} de faible rayon ionique, d'autre part des composés contenant les ions plus gros Fe^{3+}, V^{3+} et Ti^{3+}. L'existence de la phase $SrCoF_5$ isotype de $SrTF_5$ (T = Ti, V, Fe) et l'absence d'une phase de type $Ba_3T_5F_{21}$ (T = Al, Cr, Ga) semble rapprocher le cobalt + III du groupe Fe^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}. Mais la présence de $Sr_5Co_3F_{19}$ isotype de $Sr_5T_3F_{19}$ (T = Ga, Cr) et l'absence de phase quadratique de structure $BaTF_5$ (T = Ti, V, Fe) rapproche au contraire les composés du cobalt trivalent de ceux du groupe Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+}.

Ces remarques et l'apparition d'autre part, d'une phase $BaCoF_5$ de type nouveau permettent donc de placer les systèmes MF_2 (M = Ca, Sr, Ba)-CoF_3 dans une position intermédiaire entre leurs homologues du groupe Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+} et ceux du groupe Fe^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}. Ce résultat semble largement lié à la taille attribuée à l'ion Co^{3+} [(10), (11)] :

T^{3+}.....	Al^{3+}.	Ga^{3+}.	Cr^{3+}.	Co^{3+}.	Fe^{3+}.	V^{3+}.	Ti^{3+}.
r (Å).......	0,51	0,62	0,63	0,63	0,64	0,74	0,76

(*) Séance du 1er mars 1971.

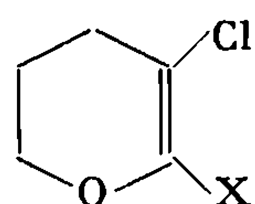
(1) J. Ravez et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2545.
(2) J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1969, p. 1583.
(3) J. Ravez, M. Vassiliadis et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1876.
(4) J.-C. Cretenet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 945.
(5) D. Dumora et J. Ravez, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1246.
(6) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.
(7) J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 64.
(8) P. Julien et J. Chassaing, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 139.
(9) J. Grannec et J. Ravez, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 205.
(10) L. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(11) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude du cyano-2 chloro-3 tétrahydropyranne.* Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Henri Normant.

Le cyanure cuivreux transforme le dichloro-2.3 tétrahydropyranne en cyano-2 chloro-3 tétrahydropyranne, matière première pour obtenir le cyano-2 dihydro-5.6 4 H-pyranne. A partir de ces deux nitriles, on prépare des acides, amides, amines, et des cétones α-éthyléniques. L'action de la semicarbazide et de la dinitro-2.4 phénylhydrazine est étudiée : on obtient des mono et bis dérivés. La réaction de Wolff-Kishner aboutit à des alcanols, mélangés, en série aromatique, à des dérivés pyrazoliques.

I. Continuant l'étude de la réactivité des dérivés chlorés des dihydro et tétrahydropyrannes, nous avons ajouté d'abord aux réactions déjà décrites ([1]), la préparation de quelques nouveaux dérivés β-chlorés, sans établir encore la stéréochimie des structures obtenues.



1 : X = Cl; 3 : X = CH_2NH_2;
2 : X = $CONH_2$; 4 : X = $COCH_3$.

— *Dichloro-2.3 dihydro-5.6 4 H-pyranne* ([2]) 1 [obtenu par action du tertiobutylate de potassium (TBK) sur le trichloro-2.3.3 THP] : $C_5H_6Cl_2O$; $É_{18}$ 86°; n_D^{22} 1,5012. Infrarouge : $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1}.

— *Carboxamido-2 chloro-3 DHP* 2 (par réaction de Radziszewski sur le cyano-2 chloro-3 DHP, ou par action de $SOCl_2$ et NH_4OH sur le carboxy-2 chloro-3 DHP) : $C_6H_8ClNO_2$, F 154°; $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1}.

— *Aminométhyl-2 chloro-3 DHP* 3 (réduction par $LiAlH_4$ du cyano-2 chloro-3 DHP) : $C_6H_{10}ClNO$, $É_{14}$ 92-93°; n_D^{18} 1,5080.

Dérivé *benzoylé* de 3 : $C_{13}H_{14}ClNO_2$, F 96°.

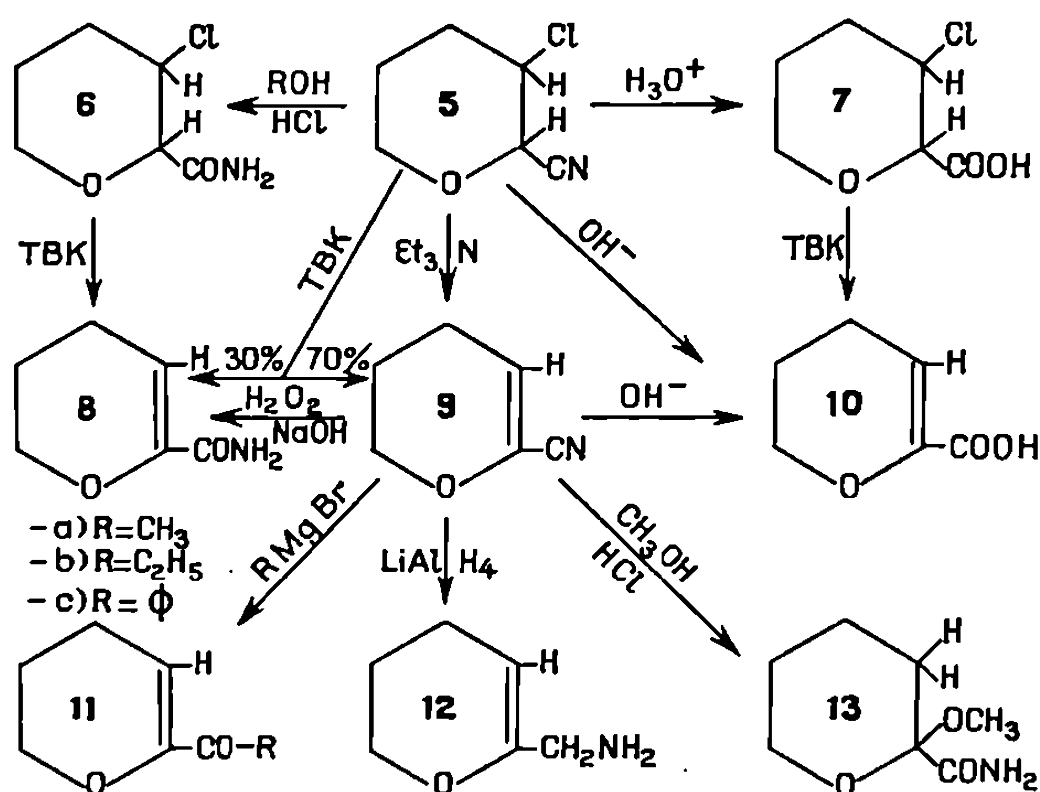
— *Acétyl-2 chloro-3 DHP* 4 (action de CH_3MgBr sur le cyano-2 chloro-3 DHP) : $C_7H_9ClO_2$, $É_{18}$ 122-124°; n_D^{18} 1,4998. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-}; $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1}.

Semicarbazone de 4 : $C_8H_{12}ClN_3O_2$, F 202°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de 4 : $C_{13}H_{13}ClN_4O_5$, F 184°.

Ces cétones réagissent avec les réactifs de Grignard, pour donner des alcools tertiaires. Ainsi, avec le bromure de phénylmagnésium, le benzoyl-2 chloro-3 DHP conduit au [*dihydro-5.6 chloro-3* 4 H]-*pyranyl-2 diphényl méthanol*, $C_{18}H_{17}ClO_2$, F 104° (EtOH).

II. Un tableau récapitulatif permet de situer maintenant les composés obtenus à partir du *dichloro*-2.3 *THP*, qui, traité sans solvant par CuCN à 70° fournit, avec un rendement de 80 %, le *cyano*-2 *chloro*-3 *THP* 5.



— *Cyano*-2 *chloro*-3 *THP* 5 : C_6H_8ClNO, $É_{21}$ 118-119°; n_D^{20} 1,4738.

— *Carboxamido*-2 *chloro*-3 *THP* 6 : $C_6H_{10}ClNO_2$, F 177°. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}.

— *Carboxy*-2 *chloro*-3 *THP* 7 : $C_6H_9ClO_3$, F 95°. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1720 cm^{-1}.

— *Carboxamido*-2 *DHP* 8 : $C_6H_9NO_2$, F 136°. Infrarouge ($CHCl_3$) : $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1}.

— *Cyano*-2 *DHP* 9 : C_6H_7NO, $É_{20}$ 95-96°; n_D^{21} 1,4715. Infrarouge : $\nu_{C\equiv N}$ 2 230 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1635 cm^{-1}.

— *Carboxy*-2 *DHP* 10 : $C_6H_8O_3$, F 68°. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1}.

— *Acétyl*-2 *DHP* 11 *a* : $C_7H_{10}O_2$, $É_{12}$ 78-79°; n_D^{19} 1,4860. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1}.

— *Propionyl*-2 *DHP* 11 *b* : $C_8H_{12}O_2$, $É_{20}$ 98-99°; n_D^{22} 1,4800. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1}.

— *Benzoyl*-2 *DHP* 11 *c* : $C_{12}H_{12}O_2$, $É_{18}$ 176-177°; n_D^{20} 1,5756. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1625 cm^{-1}.

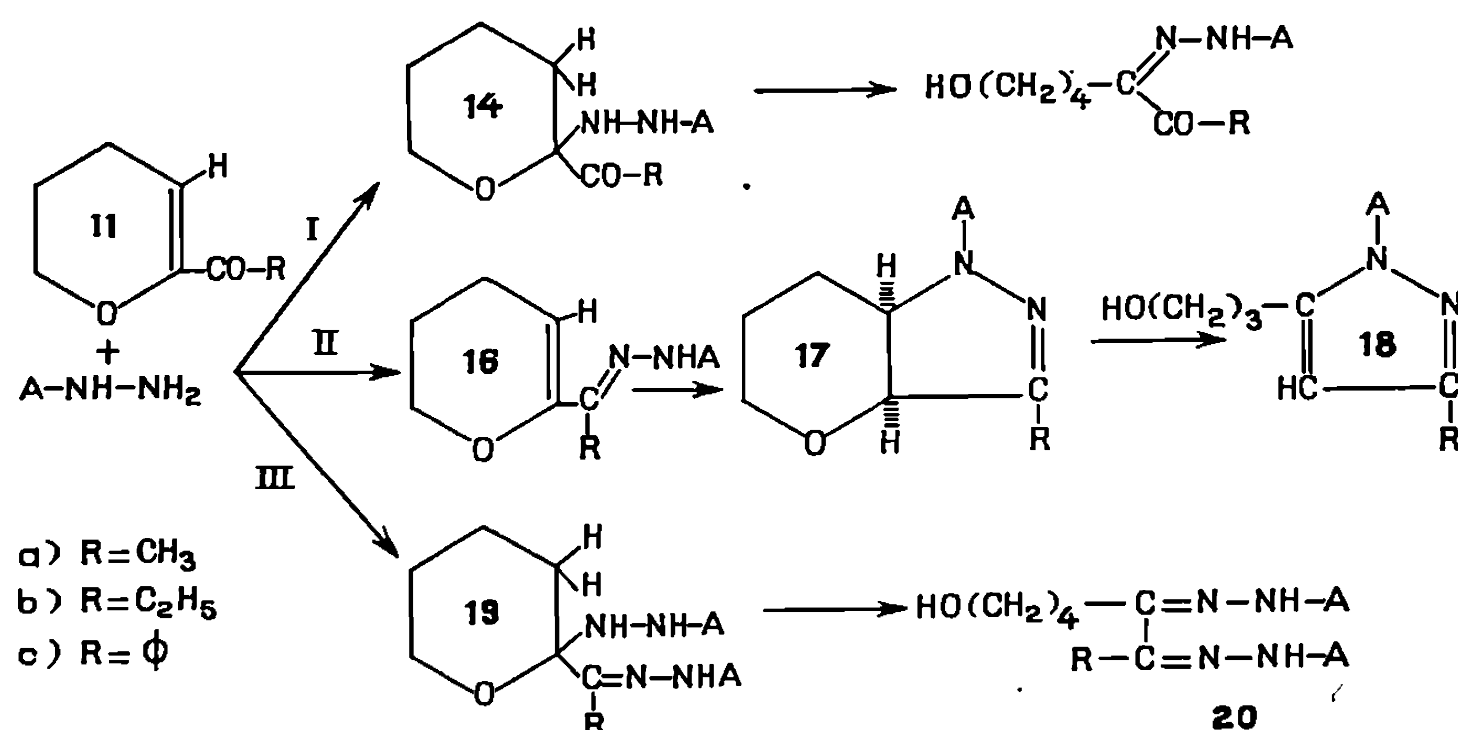
— *Aminométhyl*-2 *DHP* 12 : $C_6H_{11}NO$, $É_{18}$ 72°; $n_D^{19,6}$ 1,4870. Infrarouge : ν_{NH}, 3 300 et 3 370 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1670 cm^{-1}.

Dérivé benzoylé de 12 : $C_{13}H_{15}NO_2$, F 93°.

— *Méthoxy*-2 *carboxamido*-2 *THP* 13 : $C_7H_{13}NO_3$, F 110°.

Dérivés caractéristiques des cétones 11. — Contrairement aux cétones α-éthyléniques β-chlorées du type 4 qui donnent des mono dérivés

normaux (semicarbazones, dinitro-2.4 phénylhydrazones), les cétones 11 accusent simultanément une additivité très grande de la liaison multiple qui se traduit par une ouverture du pont oxydique avec formation d'un alcool, et la réaction normale du carbonyle. On peut alors obtenir des mono et bis dérivés caractéristiques.



Le mécanisme encore imprécis, permet cependant de caractériser les dérivés suivants :

a. Semicarbazide, A = $CONH_2$:

R = CH_3 : 14 *a*, $C_8H_{13}N_3O_2$, F 195°; 16 *a*, $C_8H_{15}N_3O_3$, F 168°; 19 *a*, $C_3H_{18}N_6O_3$, F 271°.
R = C_2H_5 : 14 *b*, $C_9H_{15}N_3O_2$, F 213°; 19 *b*, $C_{10}H_{20}N_6O_3$, F 273°.
R = C_6H_5 : pas de semicarbazones !

b. Dinitro-2.4 phénylhydrazine, A = $C_6H_3(NO_2)_2$:

R = CH_3 : 19 *a* ou 20 *a*, $C_{19}H_{20}N_8O_9$, F 244°.
R = C_2H_5 : 14 *b*, $C_{14}H_{16}N_4O_5$, F 166°C; 19 *b* ou 20 *b*, $C_{20}H_{22}N_8O_9$, F 251°.
R = C_6H_5 : 19 *c* ou 20 *c*, $C_{24}H_{22}N_8O_9$, F 257°.

c. Hydrate d'hydrazine, A = H :

A froid, avec les cétones 11 on obtient des cristaux jaunes. D'après les spectres RMN et ultraviolets, il paraît probable que l'hydrazone formée se cyclise en dérivés pyrazoliques (mécanisme II).

17 *a*, *Méthyl*-3 *tétrahydropyranno*-[3.2-*c*] 1 H-*pyrazol*, $C_7H_{12}N_2O$, F 189°. Ultraviolet (DMSO) : λ_{max} 330 nm (ε 7 930) et 275 nm (ε 3 013).

17 *b*, *Éthyl*-3 *tétrahydropyranno*-[3.2-*c*] 1 H-*pyrazol*, $C_8H_{14}N_2O$, F 156°. Ultraviolet (DMSO) : λ_{max} 332 nm (ε 8 921) et 275 nm (ε 2 624).

17 *c*, *Phényl*-3 *tétrahydropyranno*-[3.2-*c*] 1 H-*pyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2O$, F 128°. Ultraviolet (DMSO) : λ_{max} 289 nm (ε 11580). Ultraviolet (alcool) : 209 nm (ε 10 572), 216 nm (ε 9 751), 281 nm (ε 11598).

Réaction de Wolff-Kishner. — La réaction effectuée entre les cétones 11 *a* et 11 *b* (M) et l'hydrate d'hydrazine (2 M) dans les conditions ordinaires

(diéthylèneglycol + soude), permet d'obtenir des alcanols avec des rendements de 80 %. Ce résultat justifie l'hypothèse de la formation des composés 20.

Heptanol-1 : $É_{13}$ 76-77°; n_D^{20} 1,4246; *octanol*-1 : $É_{14}$ 88-89°; n_D^{18} 1,4301.

Les constantes et les spectres infrarouges sont conformes à la littérature.

Pour la cétone 11 *c* ($R = C_6H_5$), on obtient le *phénylhexanol*-1 ; n_D^{22} 1,5054; $É_{13}$ 150-160° ([4]). Mais on isole en même temps un produit blanc (F 100°) qui a la même composition centésimale que le produit 17 *c* (F 128°). On serait en présence du *phényl*-3 (*hydroxy*-3′ *propyl*)-5 *pyrazol* 18 *c*, $C_{12}H_{14}N_2O$ F 100°. Ultraviolet (DMSO) : 264 nm (ε 11620). Ultraviolet (alcool) : 210 nm (ε 12 300) et 252 nm (ε 14 243).

Les bandes ultraviolettes ont été comparées avec les résultats des auteurs spécialisés en ce domaine [([5]), ([6])]. Le spectre de RMN ([7]) rend compte du proton vinylique et de la chaîne propylique.

Acétate de 18 *c*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, F 62°,5.

Nous étudions ([8]) en ce moment l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les divers nitriles préparés.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) O. Riobé et J. P. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1453.

(2) Tous les dérivés dihydropyranniques décrits dans cette Note possèdent la structure *dihydro*-5.6 4*H*-*pyranne*, prouvée par spectrographie RMN conformément aux travaux de G. Martin (3). Nous la désignons par l'abréviation DHP; THP représente toujours le *tétrahydropyranne*. Tous les points de fusion sont déterminés au bloc de Maquenne.

(3) J. P. Gouesnard et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4452.

(4) R. F. Collins et M. Davis, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1863.

(5) J. Elguero, R. Jacquier et Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3744.

(6) P. Bouchet, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4725.

(7) Les spectres RMN ont été effectués au Laboratoire de Recherches de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

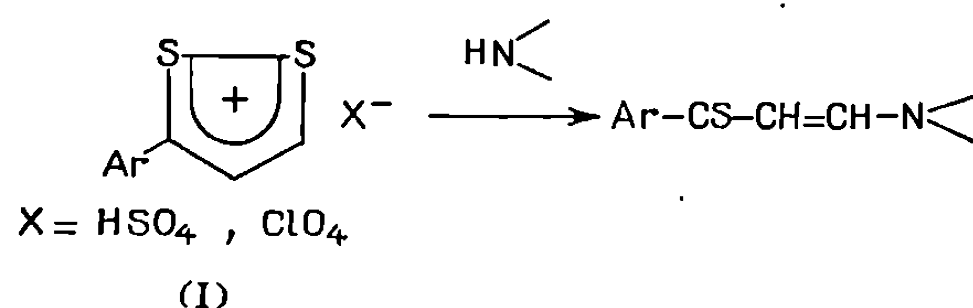
(8) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle M. H. Hidrio, de MM. J. Delaunay et J. M. Bonhomme.

(*Équipe de Recherches C. N. R. S.* n° 14,
Faculté Libre des Sciences,
B. P. n° 858,
49-*Angers*, *Maine-et-Loire*.)

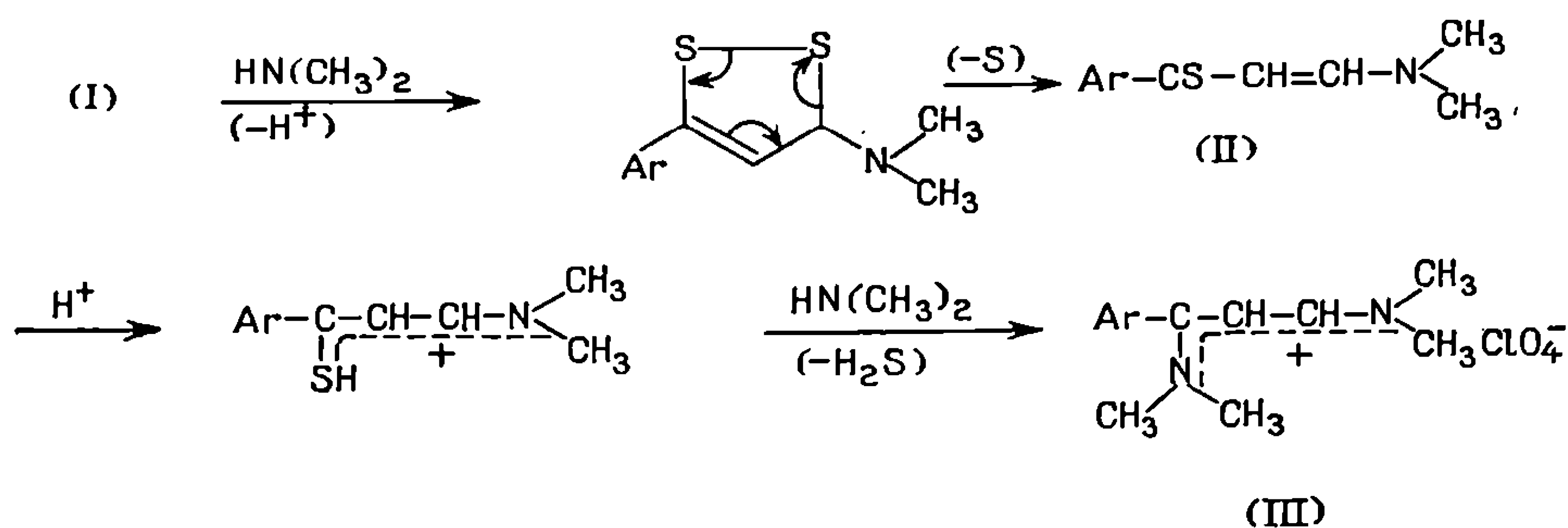
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de la diméthylamine avec les sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium et les sels de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium.* Note (*) de Mlle **Françoise Clesse**, MM. **Alain Reliquet** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de la diméthylamine, en excès, sur les perchlorates de dithiole-1.2 ylium monosubstitués en 3 ou disubstitués en 3 et 5 conduit à des perchlorates de N-(diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium substitués. Un mécanisme possible de ces réactions a été démontré; des synthèses indépendantes confirment la structure des sels obtenus.

L'action d'alkylamines secondaires cycliques, d'arylamines primaires ou secondaires sur les sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium (I), décrite antérieurement [(1), (2), (3)], conduit aux aminopropènethiones :



En opposant la diméthylamine en excès aux perchlorates (I) (4), nous obtenons à la fois une aminopropènethione (II) et un sel dont le cation possède une charge positive délocalisée et que l'on conviendra d'appeler sel d'ammonium (III). La structure sel d'ammonium a été suggérée par les spectres de RMN. Les réactions ci-après établissent un mécanisme de formation et la structure des sels d'ammonium. La séquence (I)→(II)→(III) est probable car l'aminopropènethione (II) protonée réagit sur la diméthylamine pour donner le sel d'ammonium (III) :



Les renseignements relatifs aux aminopropènethiones isolées figurent au tableau I; les renseignements relatifs aux sels d'ammonium sont rassemblés dans le tableau II.

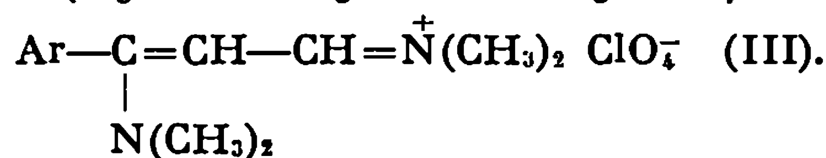
TABLEAU I.

Aryl-1 diméthylamino-3 propène-2 thiones-1.
Ar—CS—CH=CH—N$(CH_3)_2$ (II).

Ar.	Formule brute.	F(°C), Réf.	Rdt (%).	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
C_6H_5	$C_{11}H_{13}NS$	116-117	17	69,06	69,12	6,85	6,87
p-BrC_6H_4	$C_{11}H_{12}BrNS$	113-115	20	48,89	48,72	4,48	4,73
p-ClC_6H_4	$C_{11}H_{12}ClNS$	120-121	14	58,52	58,68	5,36	5,34
p-$CH_3C_6H_4$	$C_{12}H_{15}NS$	133-135	62	70,20	70,29	7,36	7,34
p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{12}H_{15}NOS$	108-110 (3)	38	–	–	–	–

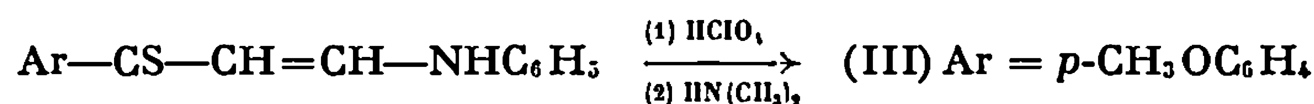
TABLEAU II.

Perchlorates de N-(*aryl*-3 *diméthylamino*-3 *allylidène*) *diméthylammonium.*

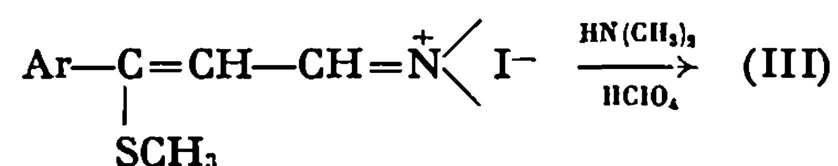


Ar.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
C_6H_5	$C_{13}H_{19}ClN_2O_4$	143	40	51,57	51,77	6,33	6,09
p-BrC_6H_4	$C_{13}H_{18}BrClN_2O_4$	177-178	53	40,91	40,90	4,75	4,80
p-ClC_6H_4	$Cl_{13}H_{18}Cl_2N_2O_4$	171-172	48	46,30	46,33	5,38	5,21
p-$CH_3C_6H_4$	$C_{14}H_{21}ClN_2O_4$	198	21	53,08	53,27	6,68	6,49
p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{14}H_{21}ClN_2O_5$	185	47	50,53	50,46	6,36	6,17

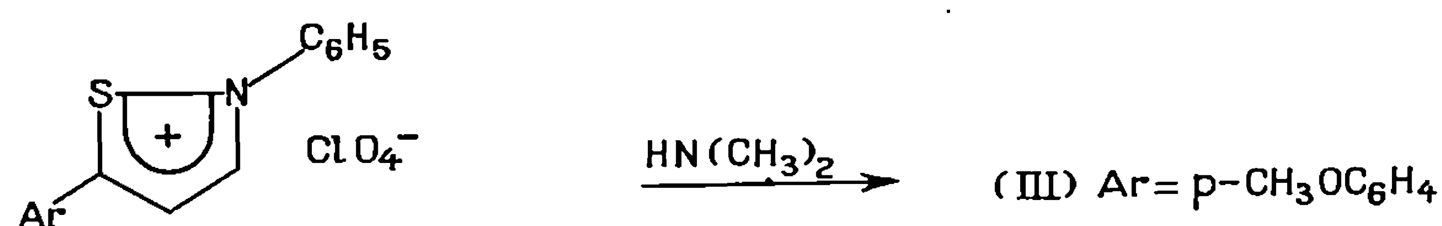
Lorsque la réaction précédente (protonation suivie d'attaque par la diméthylamine) est effectuée sur l'anilino-3 p-anisyl-1 propène-2 thione-1, la réaction de substitution du groupement SH est accompagnée de la transamination du groupement anilino :



Nous avons aussi utilisé la réaction bien connue (5) de substitution nucléophile du groupement amino au groupement méthylthio-SCH_3 : la diméthylamine en excès opposée aux iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium (6), en milieu perchlorique fournit des sels (III), identiques à ceux obtenus ci-dessus avec des rendements variant entre 30 et 100 % :



La diméthylamine en excès a encore été opposée au perchlorate de *p*-anisyl-5 phényl-2 isothiazolium [7]. L'ouverture de cycle est accompagnée d'une transamination et conduit aussi à un sel d'ammonium [8] dont les spectres infrarouge et de RMN sont identiques à ceux du même sel obtenu selon les voies précédentes :



Enfin, alors que la pipéridine opposée au perchlorate de diphényl-3.5 dithiole-1.2 ylium, ne semble donner que l'aminopropènethione [2], la diméthylamine, en excès, réagissant avec les perchlorates de diaryl-3.5 dithiole-1.2 ylium, en solution éthanolique, fournit les sels d'ammonium (IV) (tableau III); on n'isole pas d'aminopropènethione :

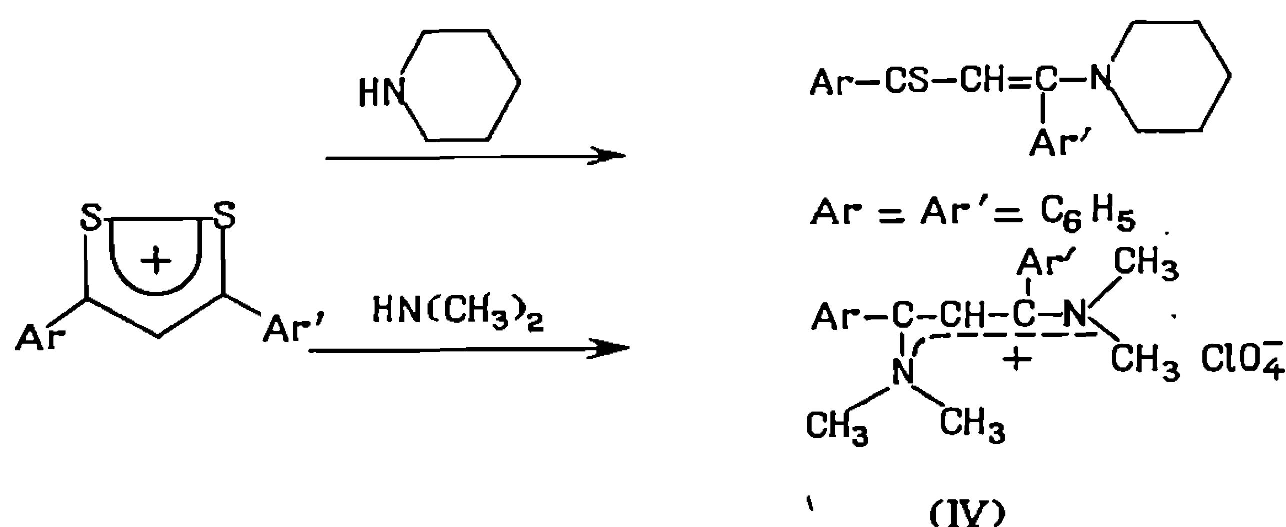


TABLEAU III.

Perchlorates de N-(*diaryl*-1.3 *diméthylamino*-3 *allylidène*) *diméthylammonium.*

$$\mathrm{Ar{-}C(N(CH_3)_2){=}CH{-}C(Ar'){=}\overset{+}{N}(CH_3)_2ClO_4^-}\quad \text{(IV)}.$$

Ar.	Ar'.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).
C_6H_5	C_6H_5	$C_{19}H_{23}ClN_2O_4$	196-197	75
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{20}H_{25}ClN_2O_5$	148-149	72
C_6H_5		$C_{17}H_{21}ClN_2O_4S$	175-177	72
p-ClC_6H_4	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_5$	202-204	70
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{21}H_{27}ClN_2O_6$	234-235	70
		$C_{15}H_{19}ClN_2O_4S_2$	194-196	70

Il semble que les sels (IV) envisagés dans cette Note n'aient pas été décrits mais de nombreux composés du même type ont été signalés depuis 1959 [(9) à (12)].

(*) Séance du 22 février 1971.
(1) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 450.
(2) D. LEAVER, D. M. MC KINNON et W. A. H. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32.
(3) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699; 1969, p. 127.
(4) E. KLINGSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.
(5) R. GOMPPER et W. TÖPFL, *Chem. Ber.*, 1962, p. 2681.
(6) F. CLESSE et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 326.
(7) D. M. MC KINNON et E. A. ROBAK, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1855.
(8) Contribution de J. P. Guemas.
(9) Z. ARNOLD, *Coll. czech. chem. Comm.*, 24, 1959, p. 760.
(10) S. S. MALHOTRA et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3812.
(11) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2463.
(12) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, D. ZEYFANG et K. A. HIRSCH, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 4036; H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, K. A. HIRSCH et D. ZEYFANG, *Ibid.*, 103, 1970, p. 222.

(*Laboratoire de Chimie organique* 2,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réduction des cétones par les magnésiens : Réduction par le magnésien d'isobornyle* α-exo *deutérié.* Note (*) de M. **Jean-François Fauvarque**, présentée par M. Henri Normant.

Le magnésien d'isobornyle *α-exo* deutérié réduit la phénylisopropylcétone en transférant le deutérium. La réaction s'effectue donc par un mécanisme cyclique plan.

Nous voulons démontrer directement la validité et la planéité du mécanisme cyclique de Whitmore [1] (*fig.* A) en accord avec de nombreux faits expérimentaux [[2] à [5]]. Nous avons déjà décrit cette réaction comme une *cis*-élimination bimoléculaire de Mg H [6] : parmi les magnésiacycloalcanes, seuls sont réducteurs ceux qui peuvent adopter la géométrie nécessaire à la *cis*-élimination (exemple : $C_6H_{12}Mg$). Nous allons montrer maintenant que l'hydrogène éliminé est bien en position de *cis*-élimination.

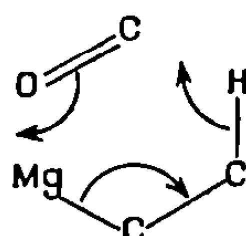


Fig. A.

Il faut pour cela disposer d'un magnésien de stéréochimie connue. Nous avons choisi le magnésien du chlorure de bornyle qui se présente comme un mélange en quantités égales des isomères isobornylique (I) et bornylique (II) [7]. On obtient le même mélange de magnésiens à partir du

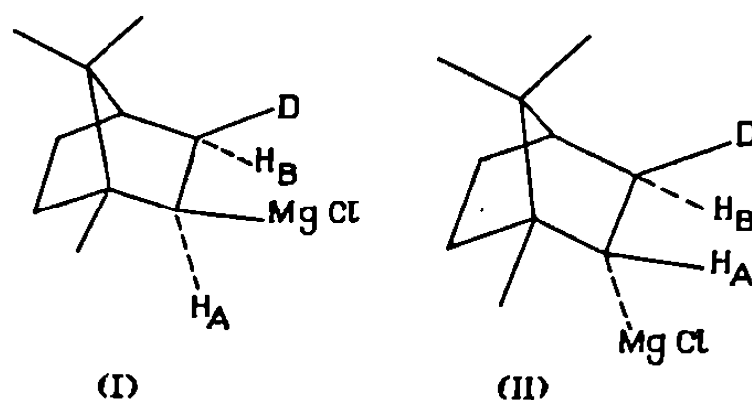
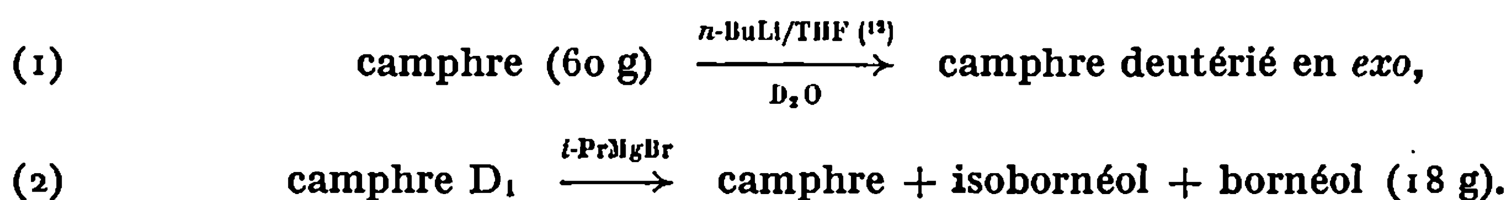


Fig. B.

chlorure d'isobornyle [8]. La forme isobornylique (I) réduit plus vite que la forme bornylique (II). L'équilibre entre les deux formes est plus lent que la réaction de réduction [[9], [10]]. Une *cis*-élimination impose que l'hydrogène *exo* soit éliminé à partir du magnésien (I) [11]. Nous l'avons vérifié en remplaçant cet hydrogène par du deutérium.

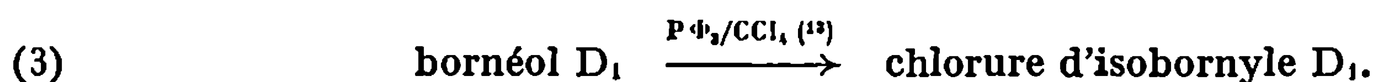
Préparation du magnésien. — Il s'est avéré impossible de transformer de l'isobornéol deutérié en chlorure deutérié; nous avons donc utilisé la séquence de réactions :



(1) camphre (60 g) $\xrightarrow[D_2O]{n\text{-BuLi/THF (}^{12}\text{)}}$ camphre deutérié en *exo*,

(2) camphre D_1 $\xrightarrow{i\text{-PrMgBr}}$ camphre + isobornéol + bornéol (18 g).

La réduction du camphre par un magnésien conserve intégralement le deutérium. Bornéol α-*exo* D à 96 %, α_D^{20} 36° (c = 0,05/Et OH).



(3) bornéol D_1 $\xrightarrow{P\Phi_3/CCl_4 \text{ (}^{13}\text{)}}$ chlorure d'isobornyle D_1.

Après trois recristallisations dans le cyclohexane, on obtient 7 g de produit pur : F 167°C; RMN : δ_A 3,84.10^{-6}, J_{AB} 8 Hz; α_D^{20} — 55° 30′ (c = 0,05/Et OH).

La transformation du chlorure d'isobornyle D_1 en magnésien est facilitée par addition d'un peu de bromure d'éthyle. La réaction se poursuit ensuite rapidement dans l'éther éthylique, Rdt 55 % [8]; dans le THF, il faut chauffer à reflux plusieurs heures, Rdt 90 %. Les spectres de RMN pris dans les deux solvants sont conformes aux prévisions [(9), (10)] pour un mélange équimoléculaire des magnésiens (I) et (II).

Fig. C : RMN des magnésiens (I)+(II) 2,0 N/Et_2O; appareil « Varian » A60. Spectre du proton H_A. Déplacement chimique au centre : δ = 1,33.10^{-6} à droite du CH_3 de Et_2O; couplage H_AH_B du magnésien (I) : J_{AB} = 11 Hz.

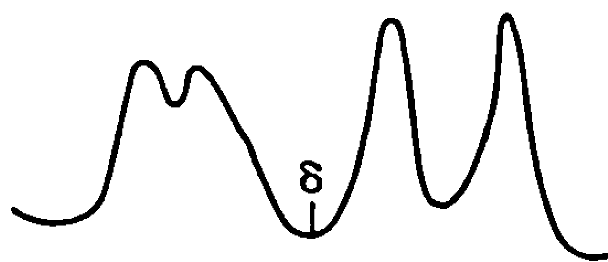


Fig. C.
bornylique (II); isobornylique (I).

Réaction avec la phénylisopropylcétone. — Le magnésien étudié réduit cette cétone à plus de 90 % [7]. Dans une première expérience (A), nous favorisons la réaction plus rapide du magnésien isobornylique (I) par l'addition d'un défaut de cétone : 1/3 de mole de cétone par liaison C—Mg. Nous vérifions par RMN la disparition presque totale du magnésien (I). Dans une deuxième expérience (B), nous forçons les deux formes (I) et (II) à réagir totalement par l'addition d'un excès de cétone : 2 moles par liaison C—Mg. Les produits obtenus sont injectés en CPV couplée à la spectrographie de masse. Les résultats sont identiques dans

les deux solvants. Chaque expérience a été reproduite avec les mêmes résultats.

Produit.	M/e.	Cas (A) (%).	Cas (B) (%).
Bornylène	136	75	50
	137	25	50
Phénylisopropylcarbinol	150	25	50
	151	75	50

La stéréospécificité de la réaction est importante : dans le cas (A) il y a eu trois fois plus de transfert de deutérium *exo* que d'hydrogène *endo*. Cela permet d'affirmer que le magnésien isobornylique (I) réduit en transférant préférentiellement le deutérium. Il est probable que le faible transfert d'hydrogène observé dans ce cas provienne du magnésien bornylique (II). Ceci semble confirmé par le fait que pour une réaction totale des deux magnésiens [cas (B)], on obtient des quantités égales d'alcool deutérié et non deutérié.

Nous pensons donc que le magnésien isobornylique (I) transfère exclusivement le deutérium et le magnésien bornylique (II) l'hydrogène. Nous concluons que la réduction d'une cétone par un magnésien procède par une *cis*-élimination bimoléculaire de Mg H, avec un état de transition cyclique à six centres.

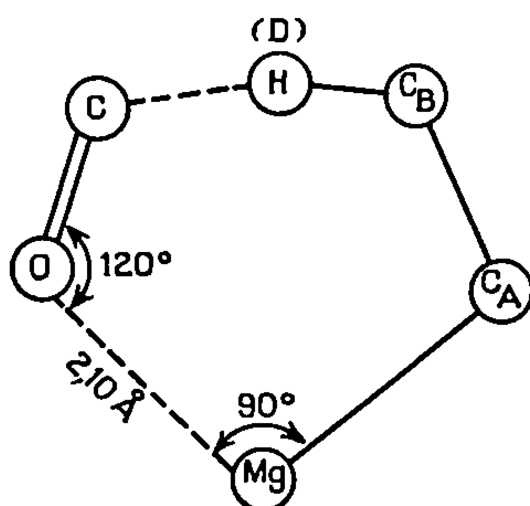


Fig. D.

Précisons la géométrie de l'état de transition. La forme pseudo-chaise de la transposition de Cope ne convient pas (elle concerne deux doubles liaisons et non une seule). Le magnésium, les carbones C_A et C_B et le deutérium sont coplanaires dans le magnésien (I), ($J_{AB} = 11$ Hz). Cette géométrie est indispensable à la formation de la liaison π du bornylène par recouvrement des orbitales des liaisons C—Mg et C—H (D). Stériquement il est avantageux de placer tous les atomes concernés dans un plan perpendiculaire à celui de la cétone. Il est possible de donner aux distances atomiques et aux angles des valeurs voisines de celles observées

dans les cristaux de magnésiens solvatés ([14]). La géométrie plane obtenue convient bien à la rupture des anciennes liaisons et à la formation des nouvelles.

La réduction d'une cétone par un magnésien possède donc un état de transition *plan* à six centres.

(*) Séance du 1er mars 1971.

([1]) F. C. WHITMORE, cité par H. S. MOSHER et E. LA COMRE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 1950, p. 3994.
([2]) J. S. BIRTWISTLE, K. LEE, J. D. MORRISON, W. A. SANDERSON et H. S. MOSHER, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 37.
([3]) J. MATHIEU et J. WEIL-RAYNAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1211.
([4]) D. CARARET et Z. WELVART, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1064.
([5]) J. D. MORRISON et R. W. RIDWAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4601.
([6]) B. DENISE, J. F. FAUVARQUE et J. DUCOM, *Tet. Letters*, 1970, p. 335.
([7]) (*a*) G. VAVON et C. RIVIÈRE, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 286; (*b*) G. VAVON et B. ANGELO, *Ibid.*, 224, 1947, p. 1435.
([8]) F. TATIBOUËT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 867.
([9]) E. A. HILL, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 20.
([10]) F. R. JENSEN et K. L. NAKAMAYE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3437.
([11]) H. KWART, T. TAKESHITA et J. L. NYCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2606.
([12]) A. F. THOMAS et B. WILLHALM, *Tet. Letters*, 1965, p. 1309.
([13]) L. HORNER, L. OEDIGER et H. HOFFMANN, *Ann. der Chemie*, 626, 1959, p. 26; D. BRETT, I. M. DOWNIE, J. B. LEE et M. F. S. MATOUGH, *Chem. and Ind.*, 1969, p. 1017.
([14]) M. VALLINO, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. 1.

(Laboratoire de Chimie
de l'E. N. S.,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermodynamique de l'adsorption sur les solides à partir de mélanges liquides binaires.* Note (*) de M. Louis Robert, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cas de l'adsorption sur un solide à partir d'un mélange liquide binaire, on a pu établir une équation reliant les fractions molaires dans la phase adsorbée aux fractions molaires dans la phase liquide en équilibre, en faisant intervenir les aires d'encombrement superficiel des molécules et la différence des tensions interfaciales du solide avec les deux composés du mélange. Dans le cas où les deux composés ont la même aire d'encombrement superficiel, on obtient des relations simples pour exprimer les isothermes d'adsorption en fonction des fractions molaires dans la phase liquide.

Divers auteurs ont proposé des relations permettant de représenter les isothermes d'adsorption par les solides de mélanges de deux composés entièrement miscibles [(1) à (4)]. Les expressions obtenues font intervenir des termes qui ne peuvent être reliés de façon explicite à des propriétés physiques mesurables ou calculés à partir de données expérimentales.

Nous avons repris la théorie des isothermes d'adsorption en phase liquide en faisant intervenir la tension interfaciale solide-liquide.

On considère un mélange de deux composés liquides A et B entièrement miscibles qui est mis en contact avec un solide insoluble et inerte chimiquement vis-à-vis de A et B. On supposera que A possède une adsorbabilité supérieure à celle de B, c'est-à-dire que l'on a $X_A^s > X_A$ pour toutes valeurs de X_A ou pour les valeurs de X_A comprises entre o et une valeur supérieure à 0,5 (5), X_A^s étant la fraction molaire de A dans le film d'adsorption et X_A sa fraction molaire dans le mélange liquide en contact avec le solide.

Nous retiendrons l'hypothèse généralement admise que l'adsorption de A et de B est limitée à un film unimoléculaire de molécules de A et de B, ces molécules occupant une aire d'encombrement superficiel respectivement de σ_A et σ_B.

Écrivons que l'équilibre d'adsorption est stable. Si on introduit dn_A moles de A dans le film d'adsorption, il faut faire sortir $dn_B = dn_A(\sigma_A/\sigma_B)$ moles de B. La variation d'énergie libre de mélange vaut

$$\mathrm{RT}\left(dn_A \ln \frac{X_A^s}{X_A} - dn_B \ln \frac{X_B^s}{X_B}\right)$$

et la variation d'énergie libre superficielle vaut

$$dn_A N\sigma_A(\gamma_{SL(A)} - \gamma_{SL(B)}),$$

en appelant $\gamma_{SL(A)}$ et $\gamma_{SL(B)}$ les tensions interfaciales entre le solide et respectivement le composé A et le composé B. N est le nombre d'Avogadro. Comme on est à l'équilibre, on a

$$\sigma_B \ln \frac{X_A^s}{X_A} - \sigma_A \ln \frac{X_B^s}{X_B} = \frac{N\sigma_A\sigma_B(\gamma_{SL(B)} - \gamma_{SL(A)})}{RT}.$$

Les tensions interfaciales γ_{SL} ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons utiliser les termes d'énergie libre d'immersion, $\gamma_i^0 = \gamma_S - \gamma_{SL}$, qui peuvent être connus, soit par la méthode expérimentale de mesure de la pression capillaire de déplacement ([6]), soit à partir des isothermes d'adsorption en phase vapeur selon la relation de Bangham ([7]). En appelant $\gamma_{i(A)}^0$ et $\gamma_{i(B)}^0$ les termes d'énergie libre d'immersion se rapportant respectivement à A et B et en posant $\Delta\gamma_i^0 = \gamma_{i(A)}^0 - \gamma_{i(B)}^0$, on a

$$\sigma_B \ln \frac{X_A^s}{X_A} - \sigma_A \ln \frac{X_B^s}{X_B} = \frac{N\sigma_A\sigma_B\Delta\gamma_i^0}{RT}.$$

Si la phase liquide et la phase adsorbée ne se comportent pas comme des mélanges parfaits, il faut introduire les coefficients d'activité, f_A et f_B pour la phase liquide et f_A^s et f_B^s pour la phase adsorbée. On a alors la relation générale

(1) $$\sigma_B \ln \frac{f_A^s X_A^s}{f_A X_A} - \sigma_A \ln \frac{f_B^s X_B^s}{f_B X_B} = \frac{N\sigma_A\sigma_B\Delta\gamma_i^0}{RT}.$$

Considérons le cas particulier où les composés A et B possèdent la même aire d'encombrement superficiel, soit $\sigma_A = \sigma_B$. La relation se simplifie :

$$\ln \frac{X_A^s(1 - X_A)}{X_A(1 - X_A^s)} = \ln\left(\frac{f_A f_B^s}{f_B f_A^s}\right)\frac{N\sigma_A\Delta\gamma_i^0}{RT}.$$

En posant

$$\ln\lambda = \ln\left(\frac{f_A f_B^s}{f_B f_A^s}\right)\frac{N\sigma_A\Delta\gamma_i^0}{RT},$$

il vient

(2) $$X_A^s = \frac{\lambda X_A}{1 + (\lambda - 1)X_A}.$$

On peut exprimer la relation (2) sous les formes suivantes qui représentent les isothermes d'adsorption de A selon les différentes définitions de l'adsorption :

(3) $$n_A^s = (n_A^s)_0 \frac{\lambda X_A}{1 + (\lambda - 1)X_A},$$

(4) $$\delta X_A = (n_A^s)^0 \frac{X_A(1 - X_A)(\lambda - 1)}{1 + (\lambda - 1)X_A},$$

(5) $$n_A^a = (n_A^s)^0 \frac{(\lambda - 1)X_A}{1 + (\lambda - 1)X_A},$$

où $(n_A^s)^0$ est le nombre de moles de A adsorbées par gramme du solide au contact du composé A pur, soit $(n_A^s)^0 = a^0/N\sigma_A$, a^0 étant la surface spécifique du solide.

n_A^s est le nombre de moles de A adsorbées par gramme du solide au contact du mélange où la fraction molaire de A est X_A.

δX_A est la quantité de A apparemment adsorbée, selon la définition de Ostwald et Isaguirre [8].

n_A^a est la quantité de A adsorbée en excès selon la définition de Gibbs.

Avec des mélanges parfaits, tant en phase liquide qu'en phase adsorbée, λ reste indépendant de X_A et de X_A^s et les isothermes d'adsorption apparentes (δX_A en fonction de X_A) sont de la forme classique en U. Par contre, avec des mélanges non parfaits, λ varie avec X_A et X_A^s. Cette variation peut être telle qu'elle entraîne une isotherme d'adsorption apparente en S, δX_A étant positif pour $\lambda > 1$ et négatif pour $\lambda < 1$.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) J. J. Kipling et D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4123.
(2) G. A. Elton, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3813.
(3) G. Schay et L. Nagy, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 149.
(4) G. Delmas et D. Patterson, *J. Phys. Chem.*, 64, 1961, p. 1827.
(5) L. Robert, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 742.
(6) F. E. Bartell et H. J. Osterhof, *J. Phys. Chem.*, 37, 1933, p. 543.
(7) D. H. Bangham, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 805.
(8) W. Ostwald et R. Isaguirre, *Kolloid Z.*, 80, 1922, p. 279.

(*Faculté des Sciences,*
Département
de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger,
Algérie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques des mélanges eau-polyéthylène-glycols inférieurs. Systèmes eau-diéthylène glycol et eau-triéthylène glycol.* Note (*) de MM. **Maurice Morénas** et **Gérard Douhéret**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude sur les interactions entre molécules de systèmes binaires, nous avons mesuré les constantes diélectriques statiques des mélanges eau-diéthylène glycol (Eau-DEG) et eau-triéthylène-glycol (Eau-TEG).

La méthode employée a déjà été exposée [(1), (2)]; les cosolvants organiques utilisés sont ici des produits « Fluka » dont la pureté, après traitements convenables, est vérifiée par chromatographie analytique en phase vapeur.

Les tableaux I (Eau-DEG) et II (Eau-TEG) rapportent nos mesures de la permittivité statique ε à trois températures (15, 25 et 35°C) ainsi que les grandeurs d'excès à 25°C, ε^E et ε^E_{id} (3), définies par les relations (1) et (2) :

(1) $$\varepsilon^E = \varepsilon - (x_s \varepsilon_s + x_w \varepsilon_w),$$

(2) $$\varepsilon^E_{id} = \varepsilon - (Y_s \varepsilon_s + Y_w \varepsilon_w)$$

pour lesquelles le symbolisme a déjà été explicité (1).

A titre comparatif, nous avons porté dans le tableau III les valeurs de ε obtenues par Koizumi et Hanai (4) pour le cosolvant organique.

Les courbes donnant à chaque température l'évolution de la permittivité statique ε avec la concentration en solvant montrent une décroissance monotone quel que soit le paramètre choisi x_s, X_s ou Y_s ; par ailleurs, on ne peut observer, *a priori*, une influence sensible de la température sur l'allure de la courbe.

Tableau I.

X_s (%).	x_s.	ε (15°C).	ε (25°C).	ε (35°C).	ε^E (25°C).	ε^E_{id} (25°C).
0	0	81,95	78,30	74,80	0	0
10	0,018	78,8	74,9	71,8	— 2,5	1,0
20	0,041	75,3	71,5	68,3	— 4,9	1,9
30	0,068	71,6	67,7	64,6	— 7,4	2,6
40	0,102	67,4	63,7	60,7	— 9,7	3,6
50	0,145	62,9	59,6	56,6	—11,8	3,9
60	0,203	57,8	54,8	52,1	—13,8	4,0
70	0,284	52,5	49,7	47,3	—15,1	3,7
80	0,404	46,4	44,0	41,8	—15,1	3,0
90	0,604	40,0	37,7	35,8	—11,9	1,8
95	0,762	36,5	34,3	32,5	— 7,7	1,0
100	1	32,6	30,7	29,2	0	0

TABLEAU II.

X_s (%).	x_s.	ε (15°C).	ε (25°C).	ε (35°C).	ε^E (25°C).	ε^E_{Id} (25° C).
0	0	81,9₆	78,3₀	74,8₀	0	0
10	0,013	78,0	74,8	71,2	— 2,8	1,5
20	0,029	73,9	71,0	67,4	— 5,6	2,7
30	0,049	69,5	66,8	63,4	— 8,7	3,7
40	0,074	64,9	62,4	59,1	—11,8	4,7
50	0,107	59,8	57,5	54,5	—14,8	5,2
60	0,152	54,3	52,1	49,3	—17,8	5,3
70	0,218	48,2	46,0	43,9	—20,2	5,1
80	0,324	41,4	39,4	37,6	—20,9	4,3
90	0,518	33,5	31,8	30,3	—17,9	2,8
95	0,693	29,2	27,5	26,2	—12,4	1,6
97,5	0,821	26,8	25,4	24,2	— 7,4	0,9
100	1	24,0	23,0	21,8	0	0

D'autre part, l'examen des grandeurs diélectriques d'excès permet de noter une évolution sensiblement différente selon que l'on considère ε^E ou ε^E_{Id}.

On constate un minimum de ε^E pour une fraction molaire x_s proche de 0,33 aussi bien pour les milieux Eau-DEG que pour les milieux Eau-TEG (un léger décalage vers des fractions molaires plus grandes avait été obtenu pour les mélanges Eau-EG [-éthylène-glycol-]). Au contraire, ε^E_{Id} présente des maximums plus différenciés selon le glycol considéré. On a pu constater, également, une concordance de position entre les extrémums de ε^E et ε^E_{Id} avec, respectivement, ceux des volumes d'excès V^E et $\tilde{V}^E$ [(5), (6)] définis par les relations (3) et (4) :

$$V^E = \frac{x_s M_s + x_w M_w}{d} - \left(x_s \frac{M_s}{d^0_s} + x_w \frac{M_w}{d^0_w}\right), \quad (3)$$

$$\tilde{V}^E = \frac{n_s M_s + n_w M_w}{d} - \left(n_s \frac{M_s}{d^0_s} + n_w \frac{M_w}{d^0_w}\right) \quad (4)$$

avec

$$n_s M_s + n_w M_w = \text{Cte}.$$

n_i, nombre de moles du constituant i;
M_i, masse moléculaire du constituant i;
d^0_i, densité du constituant i à l'état pur;
d, densité du mélange.

Les calculs de V^E et $\tilde{V}^E$, effectués à partir des données de la littérature [(7), (8), (9)], sont en bon accord avec ceux déduits de nos mesures de densité; ils conduisent aux résultats portés dans le tableau IV où sont données les fractions molaires correspondant aux extrémums obtenus pour chaque mélange.

Il semble donc raisonnable d'admettre une stabilisation de la structure aqueuse tridimensionnelle par l'addition d'une certaine quantité de cosolvant organique, ce qui concorde avec les déterminations d'enthalpies

de Stern et Nobilione [10]. Si l'on se réfère aux grandeurs d'excès $\tilde{V}^E$ et ε^E_{id}, calculées par rapport aux fractions volumiques, la proportion de cosolvant organique, nécessaire pour atteindre la stabilisation maximale, diminue lorsque l'on passe aux homologues supérieurs; ce phénomène est connu pour les monoalcools [11]. Les grandeurs d'excès V^E et ε^E, rapportées aux fractions molaires, ne conduisent pas aux mêmes concentrations; elles pourraient traduire des phénomènes différents dont l'origine reste à élucider. Il est intéressant de noter que les écarts à l'idéalité sont beaucoup moins importants que pour les monoalcools. Dans tous les cas, les grandeurs d'excès étudiées sont peu sensibles à l'influence de la température, tout au moins dans le domaine exploré.

TABLEAU III.

T (°C).....	15.	25.	35.
ε (DEG)............	32,7 ([a])	30,8 ([a])	28,9 ([b])
ε (TEG)............	24,0 ([a])	23,0 ([a])	21,8 ([b])

([a]) valeurs interpolées; ([b]) valeurs mesurées.

TABLEAU IV.

	V^E.	ε^E.	$\tilde{V}^E$.	ε^E_{id}.
Eau-EG (x_s)............	0,35–0,40	0,34–0,39	0,26–0,29	0,26–0,30
Eau-DEG (x_s)..........	0,31–0,37	0,32–0,37	0,19–0,23	0,18–0,23
Eau-TEG (x_s)..........	0,31–0,36	0,31–0,35	0,14–0,18	0,14–0,18

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) M. Morénas et G. Douhéret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2097.
(2) G. Douhéret et M. Morénas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 729.
(3) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(4) N. Koizumi et T. Hanai, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1496.
(5) K. Nakanishi, N. Kato et M. Maruyama, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 814.
(6) R. Battino, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 1.
(7) S. K. Banerjee, K. K. Kundu et M. N. Das, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 161.
(8) G. Mc Beth et A. R. Thompson, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1066.
(9) T. T. Chiao et A. R. Thompson, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1678.
(10) J. H. Stern et J. M. Nobilione, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 3937.
(11) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photoluminescence de l'europium bivalent dans les phosphates* $BaLiPO_4$ *et* $SrLiPO_4$. Note (*) de MM. **Rudolf Heindl, Jean Loriers** et Mme **Michèle Chauchard**, présentée par M. Henri Moureu.

Les phosphates $SrLiPO_4$ et $BaLiPO_4$ activés par l'europium bivalent, obtenus par réaction en phase solide en atmosphère réductrice, présentent sous excitation ultraviolette (2 000-4 000 Å) une forte fluorescence de bande allant du bleu au vert. Les spectres de fluorescence, d'excitation et d'absorption montrent que cette photoluminescence est due à des transitions électroniques provenant d'états excités de la configuration $4f_6$-$5d_1$ de l'ion Eu^{2+}.

Des travaux récents ont montré que les sels alcalino-terreux de certains anions oxygénés, tels que les phosphates [(1) à (5)] constituent de bonnes matrices pour l'obtention de composés cathodo- ou photoluminescents activés par l'europium bivalent, en raison de la similitude des propriétés cristallochimiques des ions Eu^{2+} et Ca^{2+}, Sr^{2+} ou Ba^{2+}.

Nous avons étudié la fluorescence de l'ion Eu^{2+} dans les phosphates doubles d'alcalino-terreux et de lithium $MeLiPO_4$ sous excitation par les rayons ultraviolets. Les composés du baryum montrent une fluorescence bleue-verte particulièrement intense, tandis que ceux du strontium fluorescent en bleu. Les essais sur les composés à base de calcium ont donné des produits hétérogènes non luminescents.

Préparation et contrôle. — Les composés correspondant à la formule générale $Me_{1-x}Eu_xLiPO_4$ (avec Me = Sr ou Ba, et $0 < x < 0{,}08$) ont été obtenus en deux stades : réaction à l'état solide dans l'air à haute température (950°C) d'un mélange de carbonates $MeCO_3$ et Li_2CO_3 et de phosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ pour former le composé non équilibré $Me_{1-x}LiPO_4$, puis addition de $x/2$ Eu_2O_3 et traitement du mélange homogénéisé à 900°C sous gaz réducteur (5 % H_2 + 95 % N_2) pendant 1 h, pour réduire l'europium en Eu^{2+} et l'incorporer à la matrice.

Les produits sont des poudres blanches d'aspect homogène; leur contrôle a été effectué par diffraction de rayons X suivant la méthode Debye-Scherrer, en utilisant une chambre de 11,46 cm de diamètre, avec la radiation K_α filtrée du cuivre. Les diagrammes obtenus sont analogues à ceux qui ont été donnés par Vanmaker (6) pour les mêmes phosphates activés par le cuivre; l'introduction de Eu^{2+} en substitution de Sr ou Ba ne modifie pas sensiblement les distances réticulaires. La structure exacte de ces composés n'est pas connue.

Étude spectrale. — Pour l'étude des spectres d'émission et d'absorption, les poudres ont été déposées en couche mince sur plaque de verre.

Les émissions de fluorescence ont été excitées en irradiant les « phosphors » avec des lampes à vapeur de mercure avec ou sans filtre de Wood (rayonnement de 2 537 ou 3 650 Å). Les spectres ont été relevés

sur plaque photographique dans un spectrographe « Huet B II », et les clichés obtenus ont été enregistrés à l'aide d'un densitomètre « Vassy ». Les courbes de la figure 1 représentent les spectres de fluorescence de $SrLiPO_4$: Eu et $BaLiPO_4$: Eu sous excitation à 3 650 Å, pour différentes

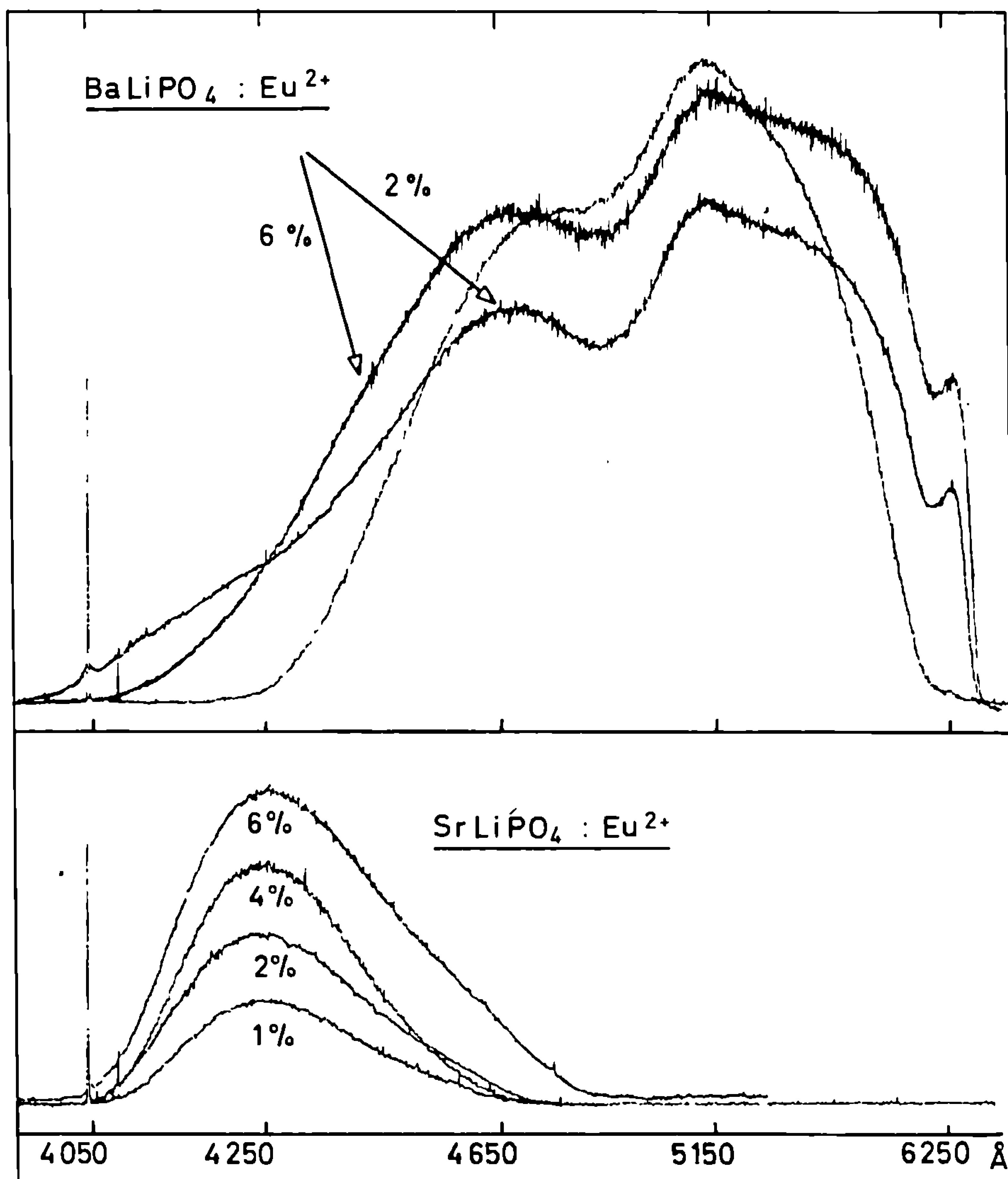


Fig. 1.

concentrations de l'activateur Eu^{2+}. L'émission globale de $BaLiPO_4$: Eu est aussi forte, à concentration égale d'europium (6 %), que celle du composé $Sr_5Si_4Cl_6O_{10}$: Eu (courbe en tracé fin, *fig.* 1) qui est connu comme un des plus puissants « phosphors » activés par Eu^{2+} [7]; mais le chlorosilicate conserve sa fluorescence à température élevée (supérieure à 200°C) tandis que la photoluminescence du phosphate diminue rapidement dès 150°C. La superposition des maximums d'émission de

$Sr_5Si_4Cl_6O_{10}$: Eu et de $BaLiPO_4$: Eu n'est que fortuite, mais elle contraste avec la différence considérable entre les spectres de $BaLiPO_4$: Eu et $SrLiPO_4$: Eu.

Les spectres d'excitation ont été établis en utilisant comme source ultraviolette une lampe au xénon associée à un monochromateur à prisme de quartz (« Jobin-Yvon »), et comme ensemble de mesure un spectroscope à prisme mobile (« Physique et Industrie ») couplé à un photomultiplicateur. La figure 2 représente les variations des rendements de fluorescence en fonction des radiations excitatrices. Pour $SrLiPO_4$: Eu, l'optimum est

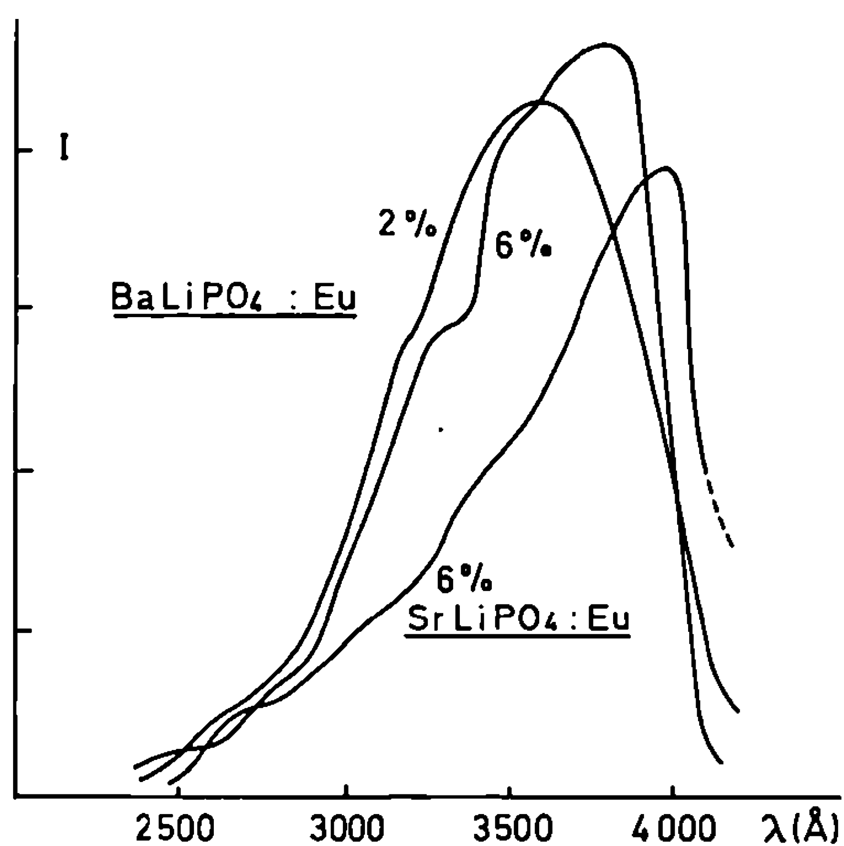


Fig. 2.

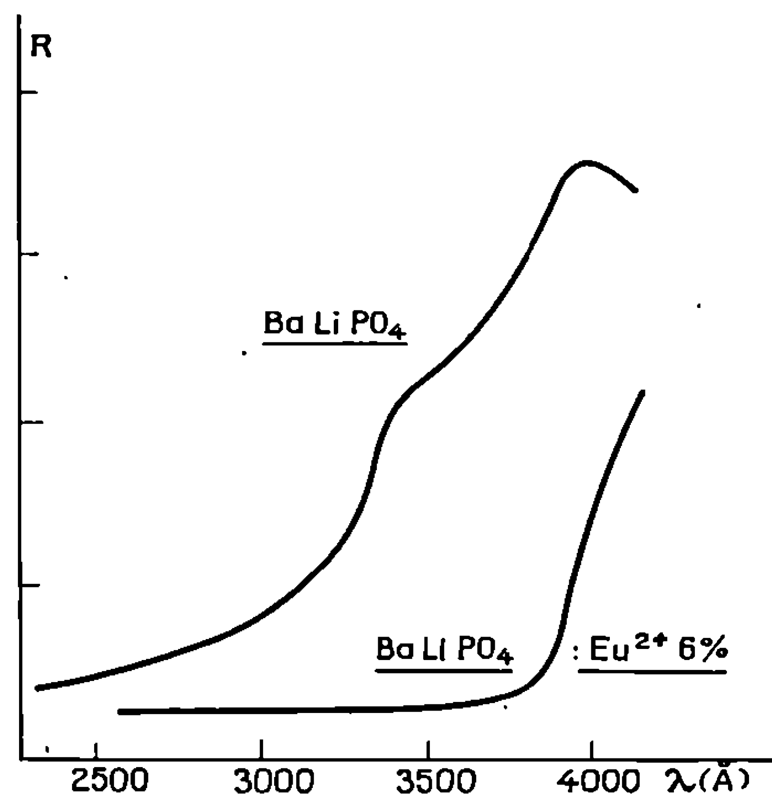


Fig. 3.

obtenu pour des longueurs d'onde voisines de 3 900 Å; pour $BaLiPO_4$: Eu, le maximum varie sensiblement avec la concentration en europium, et des rendements énergétiques très élevés sont obtenus dès 3 600 Å, ce qui explique la supériorité de ce composé sur le premier.

Les spectres d'absorption des matrices ($BaLiPO_4$ ou $SrLiPO_4$) et des composés activés à l'europium ont été obtenus par la technique de réflexion, et photographiés dans un spectrographe ultraviolet. Leur enregistrement au densitomètre (*fig.* 3) montre que l'absorption des matrices décroît régulièrement à partir de 2 500 Å jusqu'à 4 050 Å, où l'on atteint le maximum de transparence; la présence de Eu^{2+} introduit une bande d'absorption supplémentaire importante qui ramène le front d'absorption à 3 900 Å environ.

Discussion des résultats. — D'après les spectres d'excitation et d'absorption, il est évident que ce sont les radiations absorbées par les ions Eu^{2+} entre 2 500 et 4 000 Å, et principalement autour de 3 900 Å, qui excitent la photoluminescence des phosphates étudiés. Ce mécanisme

d'excitation directe de la fluorescence de Eu^{2+} peut être interprété de la façon suivante :

On admet généralement ([8]) que dans les solides l'état fondamental de l'ion Eu^{2+} correspond à la configuration $4f^7$, et que le premier état excité dérive de la configuration $4f^6 5d$. Les orbitales $5d$, plus externes que les $4f$, subissent très fortement l'action du champ cristallin (leur dédoublement peut atteindre 10 000 cm^{-1}) de sorte que les transitions où interviennent des niveaux $5d$ ne donnent pas des spectres de raies (comme dans le cas des transitions $4f \rightarrow 4f$ des lanthanides trivalents) mais des spectres de bandes, d'autant plus étendus et compliqués que la symétrie du champ cristallin est faible autour de l'ion Eu^{2+}. Les bandes d'absorption de l'ion Eu^{2+} dans le proche ultraviolet sont dues à des transitions $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$, ce qui explique l'allure des spectres d'absorption et d'excitation observés. Les bandes d'émission de fluorescence s'interprètent de même par des transitions issues du niveau excité $5d$, très élargi du fait de la faible symétrie cristalline de nos produits. Dans le cas de $BaLiPO_4$: Eu, la différence notable des rayons d'ions de Ba^{2+} et Eu^{2+} perturbe certainement davantage le site cristallographique occupé par l'europium que dans $SrLiPO_4$: Eu, ce qui provoque le déplacement des spectres vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement des bandes spectrales pour des composés de même structure, mais de compositions différentes, est caractéristique de l'émission de Eu^{2+} ; il a été observé par exemple, dans les silicates [([7]), ([9]), ([10])] de formule générale $Me_2MgSi_2O_7$: Eu, dont les maximums d'émission varient entre 4 300 et 5 350 Å, suivant la nature et les proportions d'alcalino-terreux Me.

(*) Séance du 1er mars 1971.

([1]) V. P. NAZAROVA, *Bull. Acad. Se. U. R. S. S.*, 25, 1961, p. 322.

([2]) M. V. HOFFMAN, *J. Electrochem. Soc.*; *Sol. State Sc.*, 115, n° 5, 1968, p. 560.

([3]) F. C. PALILLA et B. E. O'REILLY, *J. Electrochem. Soc.*; *Sol. State Se.*, 115, n° 10, 1968, p. 1076.

([4]) C. C. LAGOS, *J. Electrochem. Soc.*; *Sol. State Se.*, 115, 1968, p. 1271; 117, n° 9, 1970, p. 1189.

([5]) W. L. WANMAKER et J. W. TER VRUGT, *Philips Res. Repts.*, 22, 1967, p. 355; 23, 1968, p. 362.

([6]) W. L. VANMAKER et H. L. SPIER, *J. Electrochem. Soc.*, 109, n° 2, 1962, p. 109.

([7]) R. K. DATTA, Lighting Res. Lab. General Electric Co., Communication privée.

([8]) D. S. MC CLURE et Z. KISS, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3251.

([9]) G. BLASSE, W. L. VANMAKER, J. W. TER VRUGT et A. BRILL, *Philips Res. Repts.*, 23, 1968, p. 189.

([10]) T. L. BARRY, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 381.

(Laboratoire des Terres rares,
Centre National
de la Recherche Scientifique,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de calcul de la masse volumique de la phase adsorbée dans les corps microporeux.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Ginoux** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

A partir d'une équation analytique de la courbe de Polanyi proposée récemment et de diverses constatations empiriques, on peut établir une nouvelle formule exprimant la masse volumique de la phase adsorbée uniquement en fonction de la température. On vérifie cette formule pour des réseaux d'isothermes d'adsorption sur zéolites synthétiques en dessus et en dessous de la température critique de l'adsorbat.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré comment une nouvelle équation récemment proposée par Cohen [2] et Kisarov [3], en accord avec la théorie de Polanyi [4], permettait de décrire avec précision les isothermes expérimentales d'adsorption de divers gaz au-dessus et au-dessous de leurs températures critiques sur les zéolites synthétiques. Son application s'appuyait en particulier sur l'hypothèse que la masse volumique ρ de la phase adsorbée ne dépend que de la température, et non de la quantité adsorbée.

L'objet de la présente Note est de développer à partir de cette équation une nouvelle méthode de calcul de la masse volumique de la phase adsorbée, dont nous vérifierons la validité sur les mêmes résultats expérimentaux.

1. Méthode générale de calcul. — L'hypothèse à la base de la théorie de Polanyi est que la courbe représentant le volume W de la phase adsorbée sous la pression p et à la température T, en fonction de l'affinité thermodynamique ε de passage d'une mole d'adsorbat de la phase liquide (sous la pression de vapeur saturante p_s) à la phase adsorbée (sous la pression p) est invariante avec la température; soit donc l'équation analytique générale de cette courbe

$$W = F(\varepsilon), \tag{1}$$

avec

$$\varepsilon = RT \operatorname{Log} \frac{p_s}{p}. \tag{2}$$

Si q est la quantité adsorbée occupant le volume W, la masse volumique ρ de la phase adsorbée est proportionnelle au rapport q/W, donc au rapport $q/F(\varepsilon)$ (avec une constante de proportionnalité tenant compte des unités choisies); il est donc possible de calculer ρ en fonction de T et q si l'on sait expliciter ε en fonction de T et q ainsi que $F(\varepsilon)$.

Bering et Dubinin [5] ont mis en évidence la possibilité de calculer ε en fonction de T le long d'une isostère (c'est-à-dire pour q = Cte) en partant des deux constatations empiriques suivantes, très généralement observées :

— en coordonnées $\operatorname{Log} p = f(T^{-1})$, les courbes isostères sont linéaires, ce qui se vérifie bien pour nos réseaux d'isothermes expérimentales;

— en coordonnées $\mathrm{Log}\, p_s = f(\mathrm{T}^{-1})$, les courbes de pression de vapeur saturante sont également linéaires. Les températures utilisées dans nos expériences approchant et dépassant même la température critique de l'adsorbat, nous avons dû, dans la relation (2), remplacer p_s par la fugacité f_s obtenue suivant la méthode de Lewis [6]; on vérifie également la linéarité de $\mathrm{Log}\, f_s = f(\mathrm{T}^{-1})$ dans notre domaine de températures.

Il résulte de ces deux constatations que ε tel que défini dans la relation (2) (où p_s est éventuellement remplacé par f_s), sera une fonction linéaire de la température à quantité adsorbée constante.

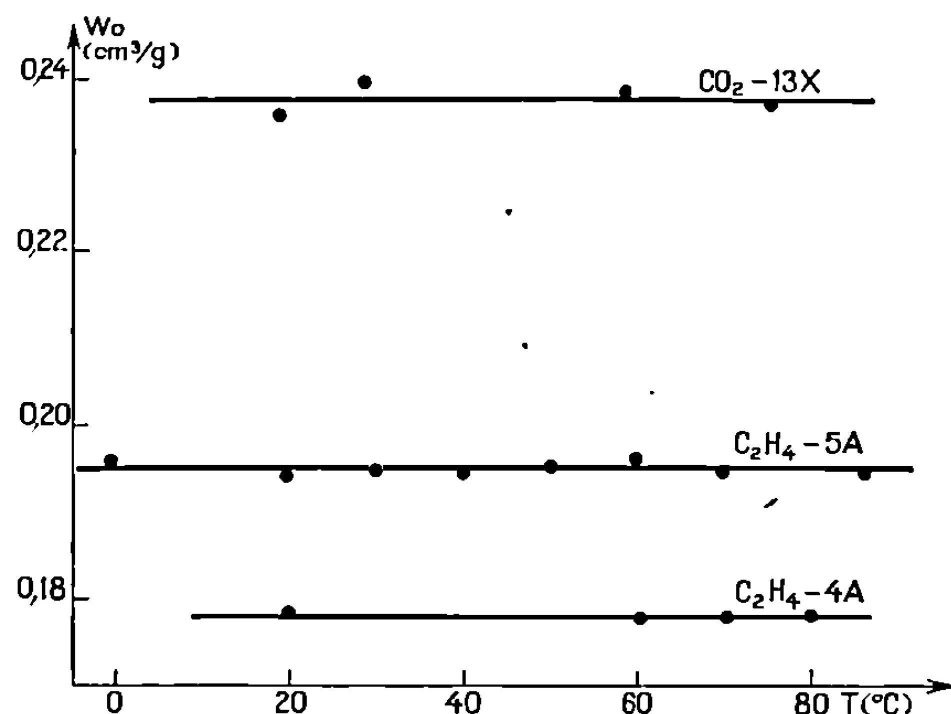


Fig. 1. — Vérification de la constance de W_0 avec la température pour divers couples adsorbat-adsorbant.

Si, comme dans notre cas, la fonction $F(\varepsilon)$ correspond à l'équation de Cohen :

$$(3) \qquad W = \frac{W_0}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{A}\right)},$$

où ε_M et A sont des constantes ne dépendant que du couple adsorbat-adsorbant considéré, et W_0 le volume maximal offert à l'adsorption, caractéristique de l'adsorbant, il est alors facile de voir, en explicitant ε en fonction de la température, que l'on aboutit, pour une isostère donnée, à la relation

$$(4) \qquad \rho = a + b \exp(-c\mathrm{T}).$$

Les paramètres a, b et c ne dépendent pas de la température mais d'après ce qui précède, dépendent *a priori* de q. Or nous avons vu [1] qu'il était possible d'appliquer l'équation de Cohen dans l'ensemble du domaine étudié avec l'hypothèse classique selon laquelle ρ ne dépend que de T et non de q. Nous pourrons donc considérer que a, b et c ne dépendent pas de q.

Signalons que Bering et Dubinin ([5]), employant la méthode décrite ci-dessus dans le cas où $F(\varepsilon)$ correspond à l'équation de Dubinin ([7]), parviennent à une autre formule $\rho = f(T)$ que nous avons pu vérifier expérimentalement ([8]) dans le domaine où l'équation de Dubinin s'applique avec l'hypothèse d'invariance de ρ avec q.

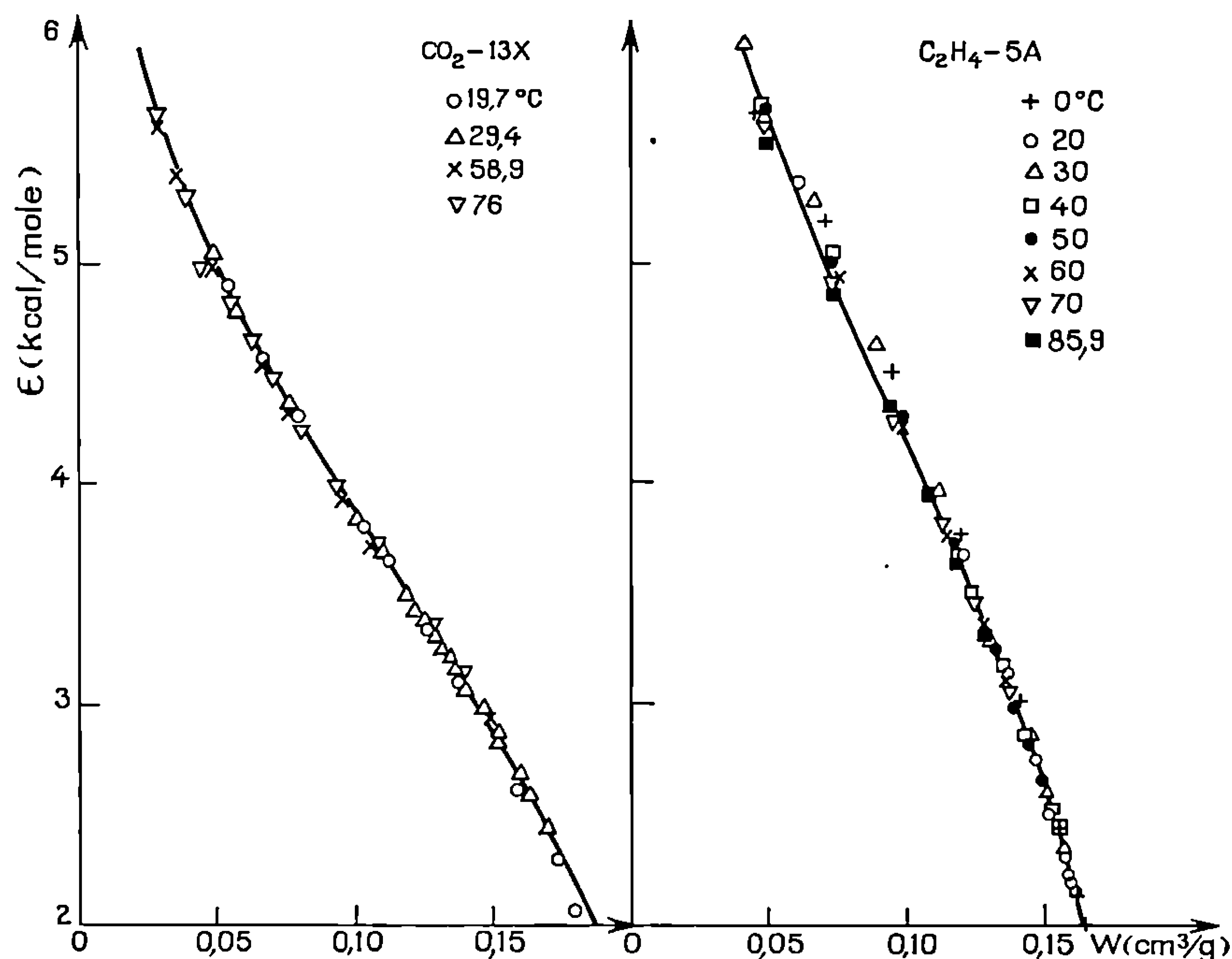


Fig. 2. — Courbe caractéristique de Polanyi calculée et points expérimentaux.

2. Détermination des paramètres a, b et c. — Le fait généralement observé que les masses volumiques ρ de la phase adsorbée et ρ_L du liquide peuvent être confondues dans un large domaine de basses températures, ce que l'on traduit par $\rho = \rho_L$ et $d\rho/dT = d\rho L/dT$ (notés respectivement ρ_0 et ρ'_0) à la température de référence T_0 (prise égale à la température normale d'ébullition de C_2H_4 et à la température triple de CO_2], nous permet d'éliminer b et c dans (4) :

$$\rho = a + (\rho_0 - a) \exp \left| \frac{\rho'_0}{\rho_0 - a} (T - T_0) \right|. \tag{5}$$

Nous ajusterons le paramètre a par approximations successives jusqu'à ce que l'on trouve une valeur de W_0 commune à toutes les isothermes d'un réseau en calculant le rapport q_m/ρ, où q_m est pour une isotherme donnée la valeur limite de q déterminée précédemment ([1]) correspondant au remplissage de W_0.

On vérifie (*fig.* 1) que ce résultat est obtenu avec une bonne précision pour nos réseaux d'isothermes expérimentales d'éthylène sur zéolite 4 A et 5 A et de dioxyde de carbone sur zéolite 13 X. Les valeurs correspon-

dantes de a, limite de ρ à température très grande, sont du même ordre de grandeur que la masse volumique critique ρ_c de l'adsorbat; en effet, le rapport a/ρ_c vaut environ 0,5, 1,3 et 1,4 respectivement pour les trois couples adsorbat-adsorbant considérés.

Quant aux valeurs de W_0 (exprimées en cm^3/g) ainsi obtenues, le tableau permet de voir qu'elles sont, d'une part, comparables à celles que nous avons calculées [8] au moyen des équations de Dubinin et de Bering et Dubinin, d'autre part, compatibles avec les valeurs théoriques que l'on peut calculer [9] à partir des données cristallographiques des zéolites, compte tenu de la présence de liant non adsorbant dans nos échantillons. Elles permettent de plus (*fig.* 2) de placer tous nos points expérimentaux sur la courbe de Polanyi calculée à partir des équations (3) et (5) prouvant ainsi la validité de ces équations.

TABLEAU.

Couple gaz-zéolite.		C_2H_4-4 A.	C_2H_4-5 A.	CO_2-13 X.
W_0 (cm^3/g).	Réf. [8]	0,17	0,19	0,22
	Présent travail	0,18	0,195	0,24
	Valeur théorique	0,22	0,22	0,26

En conclusion, l'équation de Cohen, jointe à certaines méthodes d'extrapolation à des températures voisines de la température critique, dont une méthode originale présentée ici de calcul de la masse volumique de la phase adsorbée, permet de décrire avec précision nos isothermes d'adsorption sur zéolites synthétiques. Si d'autres essais d'application s'avéraient aussi positifs, ces méthodes pourraient rendre de grands services partout où la relation $q = f(T, p)$ est nécessaire, et spécialement dans le domaine du Génie chimique.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) J. L. GINOUX et L. BONNETAIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 879.
(2) G. COHEN, *Thèse*, Grenoble, 1967.
(3) V. M. KISAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1969, p. 1037; *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1969, p. 197.
(4) M. POLANYI, *Verh. Deut. Phys. Ges.*, 16, 1914, p. 1012.
(5) B. P. BERING, M. M. DUBININ et V. V. SERPINSKII, *Doklady A. N. S. S. R.*, 138, 1961, p. 1373.
(6) W. K. LEWIS, E. R. GILLILAND, B. CHERTOW et W. P. CADOGAN, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1326.
(7) M. M. DUBININ, E. D. ZAVERINA et L. V. RADUSHKEVITCH, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1947, p. 1351.
(8) J. L. GINOUX et L. BONNETAIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1484.
(9) M. M. DUBININ, S. P. ZHDANOV et coll., *Bull. Ac. Se. S. S. S. R.*, (*Izvestia*), Chem. Ser. 1964, p. 1479-1487.

(*Laboratoire de Chimie minérale, LERCEM, associé au C. N. R. S., 39-41, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.*)

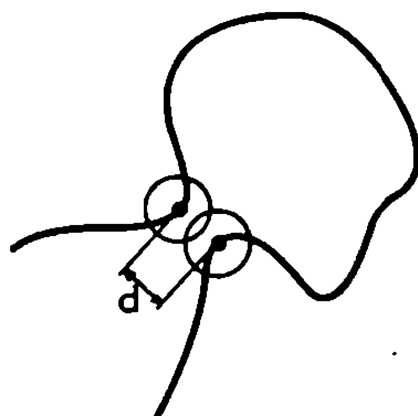
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'effet de volume exclu sur l'anisotropie optique moléculaire des polymères par la méthode de Monte-Carlo.* Note (*) de MM. **Bernard Lemaire** et **Georges Fourche**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Introduction. — Des résultats expérimentaux ([1]) obtenus récemment au laboratoire ont montré qu'il était possible d'étudier l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle \gamma^2 \rangle$ de longues chaînes de polymères par diffusion Rayleigh dépolarisée. Il apparaît donc intéressant de connaître l'effet des interactions à longue distance (c'est-à-dire l'effet de volume exclu) sur la propriété physique étudiée. C'est pourquoi nous nous proposons d'analyser l'importance de cette perturbation sur l'anisotropie optique moléculaire, ainsi que la sensibilité de cette grandeur à ce type d'interactions comparativement à l'écart quadratique moyen $\langle R^2 \rangle$ et au rayon de giration moyen $\langle S^2 \rangle$ pour lesquels nous possédons le plus de renseignements [([2]), ([3])]. Jusqu'à présent, ces deux dernières grandeurs ont été les plus étudiées, soit par des méthodes directes sur des chaînes courtes et extrapolation des lois de variation aux chaînes longues ([2]), soit par simulation de chaînes longues dans des réseaux ([3]). Les résultats obtenus par les auteurs montrent que dans tous les cas $\langle R^2 \rangle$ et $\langle S^2 \rangle$ sont très sensibles à l'effet de volume exclu et que leur loi de variation en fonction de la longueur n de la chaîne peut s'exprimer par une formule du type $\langle R^2 \rangle$, $\langle S^2 \rangle \sim an^b$ où b est strictement plus grand que l'unité. Nous allons maintenant décrire brièvement le principe de la méthode de Monte-Carlo utilisée dans l'étude de l'anisotropie optique moléculaire et donner quelques résultats illustratifs dans le cas simple d'une chaîne de polyéthylène (PE).

Principe de la méthode. — *a. Interactions à courtes distances (processus markovien).* — Dans le modèle ([4]) d'interdépendance des rotations internes où il n'est tenu compte que des interactions à courtes distances dans la chaîne (c'est-à-dire entre atomes non liés intervenant dans des séquences de quelques liaisons [3 ou 4] seulement) chaque conformation globale de la molécule est affectée d'une probabilité d'existence fonction des énergies de rotations internes des différentes séquences élémentaires de la chaîne. Nous avons montré dans un travail antérieur ([4]) comment on pouvait associer un processus de Markov à un tel modèle de chaîne. Ainsi pour une conformation quelconque $t, g, t, t \ldots t, g', g$ [t (trans), g (gauche), g' (gauche prime)] de la chaîne moléculaire de longueur n, la probabilité d'obtenir cette conformation peut s'écrire sous la forme

$$[\Pr(t)]_3 . [\Pr(g/t)]_4 . [\Pr(t/g)]_5 . [\Pr(t/t)]_6 \ldots [\Pr(g'/t)]_{n-1} . [\Pr(g/g')]_n,$$

où $[\Pr(t/g)]_i$ par exemple est la probabilité que la $i^{\text{ième}}$ liaison soit dans l'état *trans* sachant que la $(i - 1)^{\text{ième}}$ est dans l'état gauche. Les diverses probabilités conditionnelles figurant dans l'expression ci-dessus ayant été calculées par ailleurs [4] la génération des conformations de la chaîne dans un réseau tétraédrique s'opère de la façon suivante : le plan des deux premières liaisons étant choisi comme état de référence pour la première rotation interne, on génère par tirage d'un nombre aléatoire la position de la troisième liaison. Celle-ci peut adopter suivant le tirage l'une des trois positions t, g ou g' possibles avec les probabilités *a priori* $[\Pr(t)]_3$, $[\Pr(g)]_3$ ou $[\Pr(g')]_3$ correspondantes calculées auparavant.



Pour la liaison suivante, la quatrième, le processus demeure le même. On génère toujours sa position dans le réseau par tirage aléatoire, chacun des trois états t, g ou g' apparaissant avec les probabilités conditionnelles correspondantes, et ainsi de suite. Ce type de simulation correspond à ce que l'on appelle dans les méthodes de Monte-Carlo un « échantillonnage suivant l'importance ». Il présente l'avantage, d'une part d'éliminer les conformations physiquement inacceptables du fait des interactions à courtes distances, et d'autre part de faire apparaître les conformations proportionnellement à leur probabilité. Ce procédé ne semble pas avoir été employé jusqu'alors dans les méthodes de Monte-Carlo utilisées dans l'étude de $\langle R^2 \rangle$ et $\langle S^2 \rangle$.

b. Effet de volume et interactions à longues distances (processus non markovien). — De l'ensemble des conformations sélectionnées par la méthode précédente il faut exclure les conformations pour lesquelles les repliements de la molécule ont provoqué des recouvrements ou des rapprochements (jugés stériquement impossibles) d'atomes qui, bien que situés à grande distance les uns des autres le long de la chaîne, se trouvent maintenant rapprochés. Pour ce faire (voir *figure*), il s'agit d'éliminer toutes les conformations possédant au moins un couple d'atomes dont la distance d entre leur centre est inférieure ou égale à une valeur déterminée D.

Dès lors la chaîne moléculaire ne se comporte plus comme un processus de Markov car la mémoire du système du point de vue des interactions ne demeure plus constante le long de la chaîne.

Pour étudier l'effet d'exclusion de volume (défini plus haut) sur une grandeur P fonction des conformations moléculaires, nous avons alors

estimé les moyennes de Boltzman suivantes $\langle P \rangle$ et $\langle P \rangle_v$ calculées respectivement sur les deux ensembles suivants : l'ensemble des conformations satisfaisant à la condition d'interdépendance d'une part et l'ensemble des conformations satisfaisant à la double condition d'interdépendance et de non-rapprochement (et recouvrement) d'autre part. Ainsi, on génère un échantillon de taille M puis on teste l'ensemble de ses conformations afin de sélectionner celles satisfaisant à la condition d'exclusion de volume décrite ci-dessus. Nous les noterons C'_i, soit M' leur nombre. Nous désignerons par C''_i les autres conformations de ce même échantillon et M″ leur nombre. On montre que les quantités

$$\langle P \rangle^* = \frac{1}{M}\left[\sum_{i=1}^{M'} P(C'_i) + \sum_{j=1}^{M''} P(C''_j)\right] \quad \text{et} \quad \langle P \rangle_v^* = \frac{1}{M'}\sum_{i=1}^{M'} P(C'_i)$$

sont respectivement des estimateurs corrects de $\langle P \rangle$ et $\langle P \rangle_v$.

RÉSULTATS. — Nous avons porté dans le tableau en fonction de la longueur n de la chaîne de PE les grandeurs $\langle \gamma^2 \rangle / \Gamma^2$, $\langle R^2 \rangle / l^2$ et $\langle S^2 \rangle / l^2$ avec et sans effet de volume, les écarts relatifs obtenus, ainsi que les valeurs analytiques correspondantes (sans effet de volume) pour les deux premières

TABLEAU.

	$\frac{\langle \gamma^2 \rangle}{\Gamma^2}$				$\frac{\langle R^2 \rangle}{l^2}$				$\frac{\langle S^2 \rangle}{l^2}$		
n,	Avec effet (*).	%.	Sans effet (*).	Valeurs analytiques.	Avec effet (*).	%.	Sans effet (*).	Valeurs analytiques.	Avec effet (*).	%.	Sans effet (*).
50...	63,5	0,8	63,0	63,1	372	6,4	349	350	51	4,6	48,7
100...	129,3	1,1	127,9	128,3	859	14,6	749	750	126	11,5	113
150...	193,6	0,8	192,0	193,3	1 376	20,1	1 145	1 149	210	17,3	179
200...	260,4	1,2	257,3	258,4	1 938	25,7	1 541	1 549	297	21,6	244
300...	392,0	0,9	388,5	388,6	3 150	33,4	2 360	2 349	486	28,6	377

(*) Avec ou sans effet de volume.

quantités. Les paramètres Γ et l sont respectivement l'anisotropie optique liée à chaque liaison C—C de la chaîne et la longueur de la liaison. Nous avons choisi les énergies d'interactions à courtes distances suivantes : $\Delta E_\sigma = 600$ cal.mole^{-1} et $\Delta E_\omega = +\infty$ déterminées au cours d'études expérimentales ([5]) antérieures, et une distance minimale de rapprochement D $\neq$ 2,5 Å (soit en unité de réseau $D^2 = 8$) correspondant sensiblement à la distance observée entre les atomes de carbone de deux groupes méthyles dans les conformations interdites gg' ([6]).

Ces premiers résultats montrent de manière très nette que $\langle \gamma^2 \rangle$ est très peu sensible à l'effet de volume exclu, c'est-à-dire, aux interactions à longue distance dans la chaîne, contrairement au cas de $\langle R^2 \rangle$ et $\langle S^2 \rangle$.

Ainsi, l'anisotropie optique moléculaire est une propriété très favorable à l'étude des interactions à courte distance dans les chaînes et les informations obtenues sur la structure de courtes séquences de la molécule ne seront pas masquées par les effets à longue distance. D'un point de vue pratique cela veut dire également que l'interprétation de l'anisotropie optique expérimentale de très longues chaînes pourra toujours s'effectuer à l'aide des formules de la statistique conformationnelle classique lesquelles sont basées sur les interactions locales entre atomes proches voisins dans la chaîne.

Afin de contrôler la validité de notre simulation nous avons testé certains des résultats précédents. Si dans le tableau nous comparons les valeurs des quantités $\langle \gamma^2 \rangle/\Gamma^2$ et $\langle R^2 \rangle/l^2$ calculées sans effet de volume et les valeurs analytiques correspondantes, nous constatons un excellent accord à la précision d'échantillonnage près. D'autre part, les valeurs de $\langle R^2 \rangle/l^2$ calculées avec effet de volume permettent de retrouver la loi de variation en $a.n^b$ ($b \neq 1{,}20$) donnée dans la littérature [(2), (3)]. Afin de confirmer ces premiers résultats dans le domaine des longues chaînes, un nouveau programme de simulation adapté à ce genre d'étude est en cours d'exploitation au laboratoire.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) M.-T. JACQ et G. FOURCHE, Résultats non publiés.
(2) M. KUMBAR et S. WINDWER, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 5257-5261; F. T. WALL et F. T. HIOE, *Ibid.*, 74, 1970, p. 4416-4420.
(3) F. T. WALL, S. WINDWER et P. J. GANS, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2220-2227; F. T. WALL et J. J. ERPENBECK, *Ibid.*, 30, 1959, p. 634-640.
(4) B. LEMAIRE et G. FOURCHE, *J. Polymer. Se.*, 1971, Part A 2 (sous presse).
(5) P. BOTHOREL, *J. Colloid Se.*, 27, 1968, p. 529-541.
(6) J. E. MARK et P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1415-1422.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Dispositif de four à image pour l'obtention de très hautes températures sous pression gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Traverse** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit un four à image permettant d'obtenir des températures comprises entre 2 000 et 4 000°C, sous des pressions gazeuses atteignant 200 bars, en atmosphère neutre, oxydante ou réductrice.

Le dispositif dont il va être question a été conçu en vue de réaliser différentes études à haute température (2 000 à 4 000°C) sous des pressions de gaz neutre ou réactif atteignant 200 bars. Il permet d'éviter les effets de contamination des produits traités par les parois d'un support ou d'un creuset.

Ce four sous pression [1] est un four à image dont la source rayonnante de grande brillance et de forte puissance est constituée par un arc court à courant continu fonctionnant en atmosphère d'argon sous pression. Les caractéristiques essentielles de cette source ont été données précédemment [(2), (3)]. Un dispositif réflecteur, placé dans l'enceinte même sous pression, permet de focaliser le rayonnement de l'arc sur la cible où se trouve le produit. La chambre de traitement peut être isolée du reste de l'enceinte par une paroi transparente au rayonnement incident de façon à faire varier la nature du gaz autour du produit, cette atmosphère étant sensiblement en équipression avec le gaz neutre dans lequel fonctionne l'arc.

Comme dans beaucoup de fours à image, deux positions de fonctionnement ont été prévues, l'une à axe horizontal, l'autre à axe vertical, l'arc formé entre deux électrodes de tungstène restant lui-même dans tous les cas vertical. On examinera ici uniquement le dispositif à axe vertical.

Le schéma général de l'appareil (*fig.* 1) montre la disposition du système optique placé à l'intérieur de l'enceinte cylindrique sous pression (200 mm de diamètre et 300 mm de hauteur). L'arc est formé en F, entre l'anode 5 et la cathode 6. Un miroir elliptique 2, de foyer F et F′, réduit à sa partie annulaire, concentre le rayonnement émis par l'arc disposé à l'un de ses foyers F sur le produit situé à son autre foyer F′. La partie du rayonnement de l'arc qui n'est pas reçue directement par le miroir elliptique est renvoyée sur ce dernier à l'aide d'un miroir sphérique 1, centré sur F. Ce miroir a également pour effet de renverser l'image de l'arc, ce qui tend à homogénéiser la brillance de la source. Le rayonnement émis par l'arc situé en F traverse auparavant le tube en silice transparente 7, de forme cylin-

drique et ouvert à ses deux extrémités, qui est destiné à stabiliser l'arc sous pression, ainsi que cela a été exposé précédemment ([2]). Le tube de silice 7 est disposé sur un trépied 9 qui sert de support à la cathode 6. Ce trépied, par lequel s'effectue l'arrivée cathodique du courant est conçu de façon à libérer l'orifice central du flasque inférieur 11 et à ne provoquer

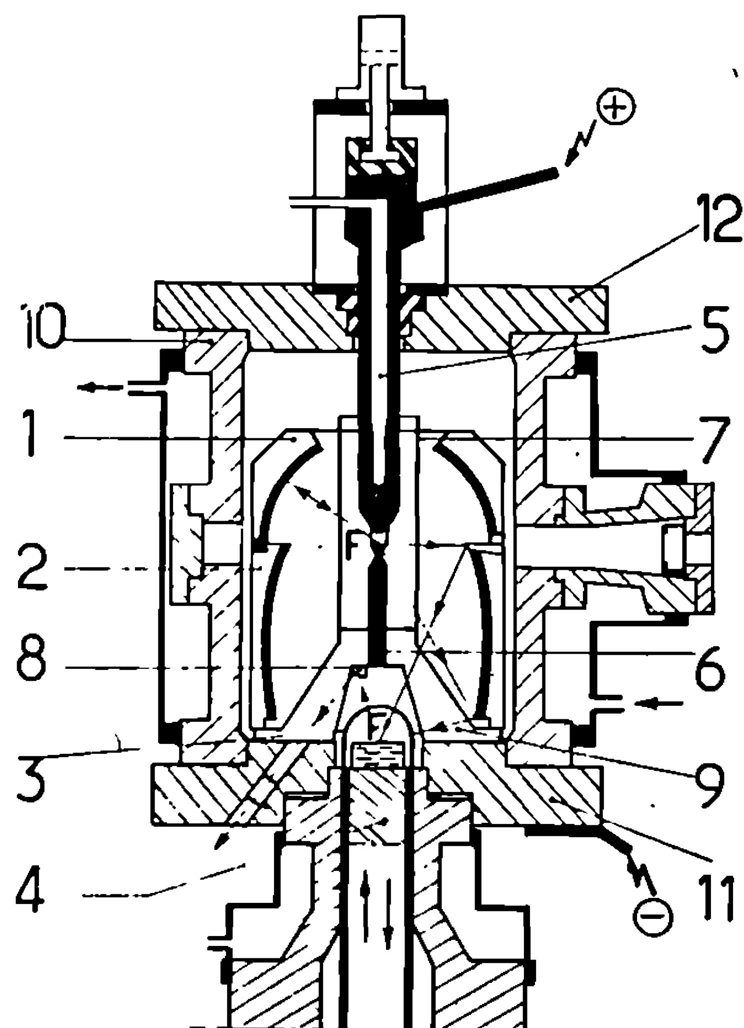


Fig. 1. — Schéma du four à image à axe vertical.

1, miroir sphérique; 2, miroir elliptique; 3, coupole en silice transparente; 4, support du produit; 5, anode; 6, cathode; 7, tube en silice transparente; 8, miroir d'observation du produit; 9, trépied support de la cathode; 10, enceinte cylindrique; 11, flasque inférieur; 12, flasque supérieur.

qu'une occultation très réduite du rayonnement reconcentré par le miroir elliptique 2 en F′ au centre du flasque inférieur 11. Le trépied, ainsi que les deux miroirs apparaissent sur la photographie de la figure 2. Afin d'assurer leur réfrigération, les deux miroirs sont munis d'ailettes permettant de bons échanges thermiques avec le gaz sous pression.

Afin de faire varier la nature des gaz entourant le produit, la chambre de traitement 4 peut être isolée du reste de l'enceinte par une paroi constituée d'une coupole en silice 3. Cette paroi de séparation est presque

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2. — Photographie du miroir sphérique, du miroir elliptique et du trépied support de la cathode.

Fig. 3. — Photographie du four sous pression.

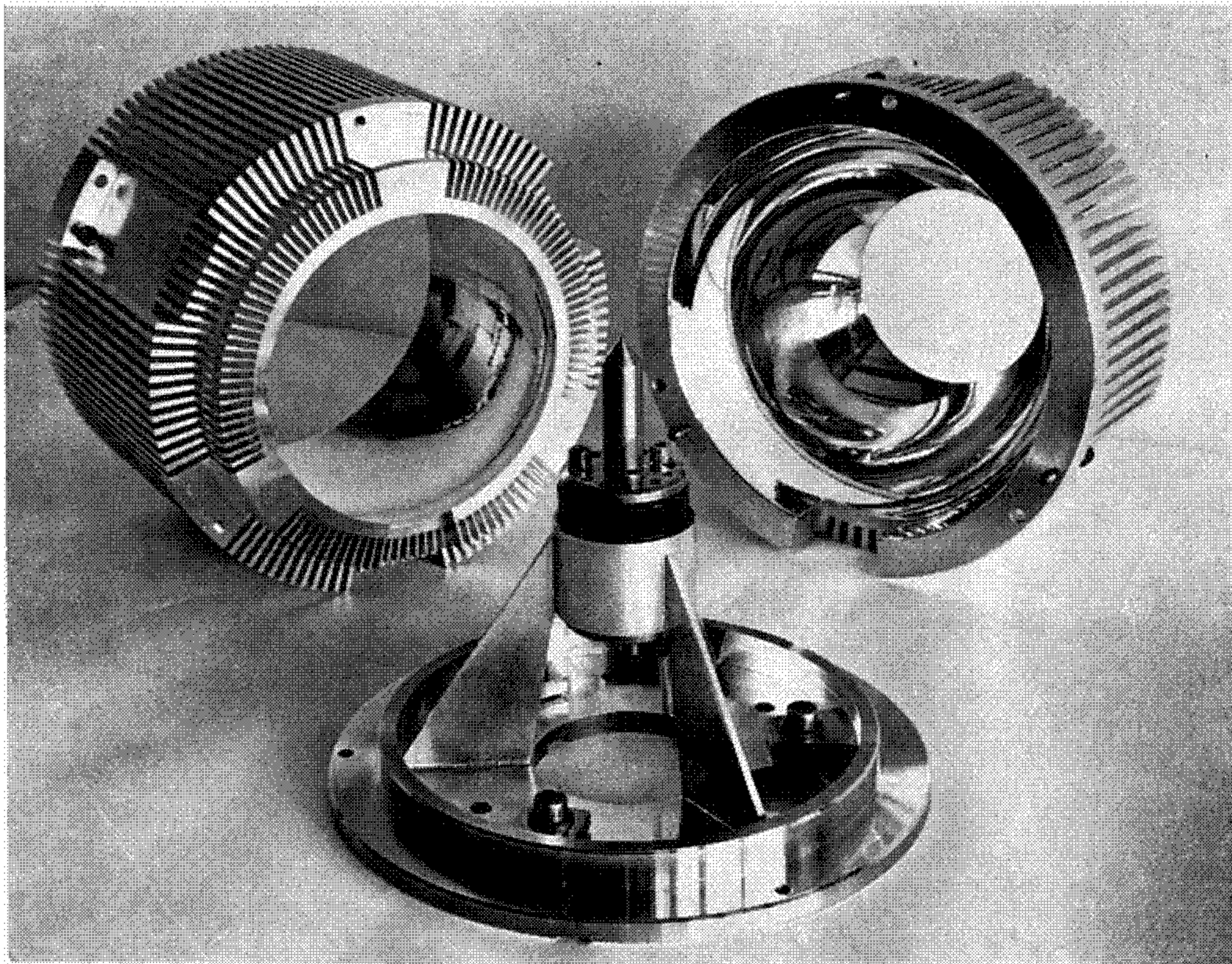


Fig. 2.

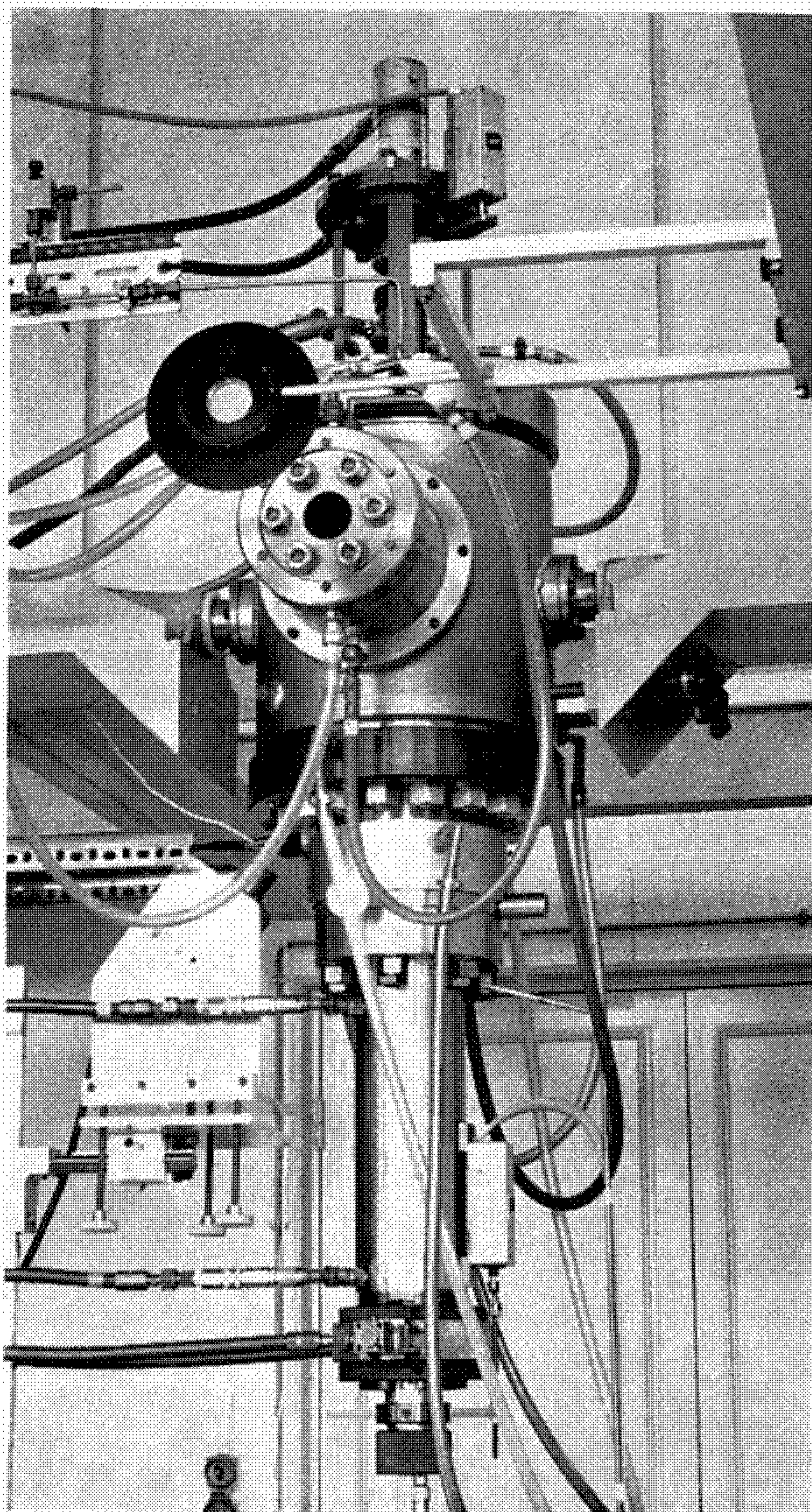


Fig. 3.

entièrement transparente au rayonnement incident qui a du reste déjà traversé le tube de silice 7, centré sur l'arc. L'atmosphère interne de la chambre de traitement 4 étant maintenue en légère dépression par rapport au gaz neutre dans lequel fonctionne l'arc, il est possible d'assurer l'étanchéité de la coupole par simple autoserrage sur joint de téflon.

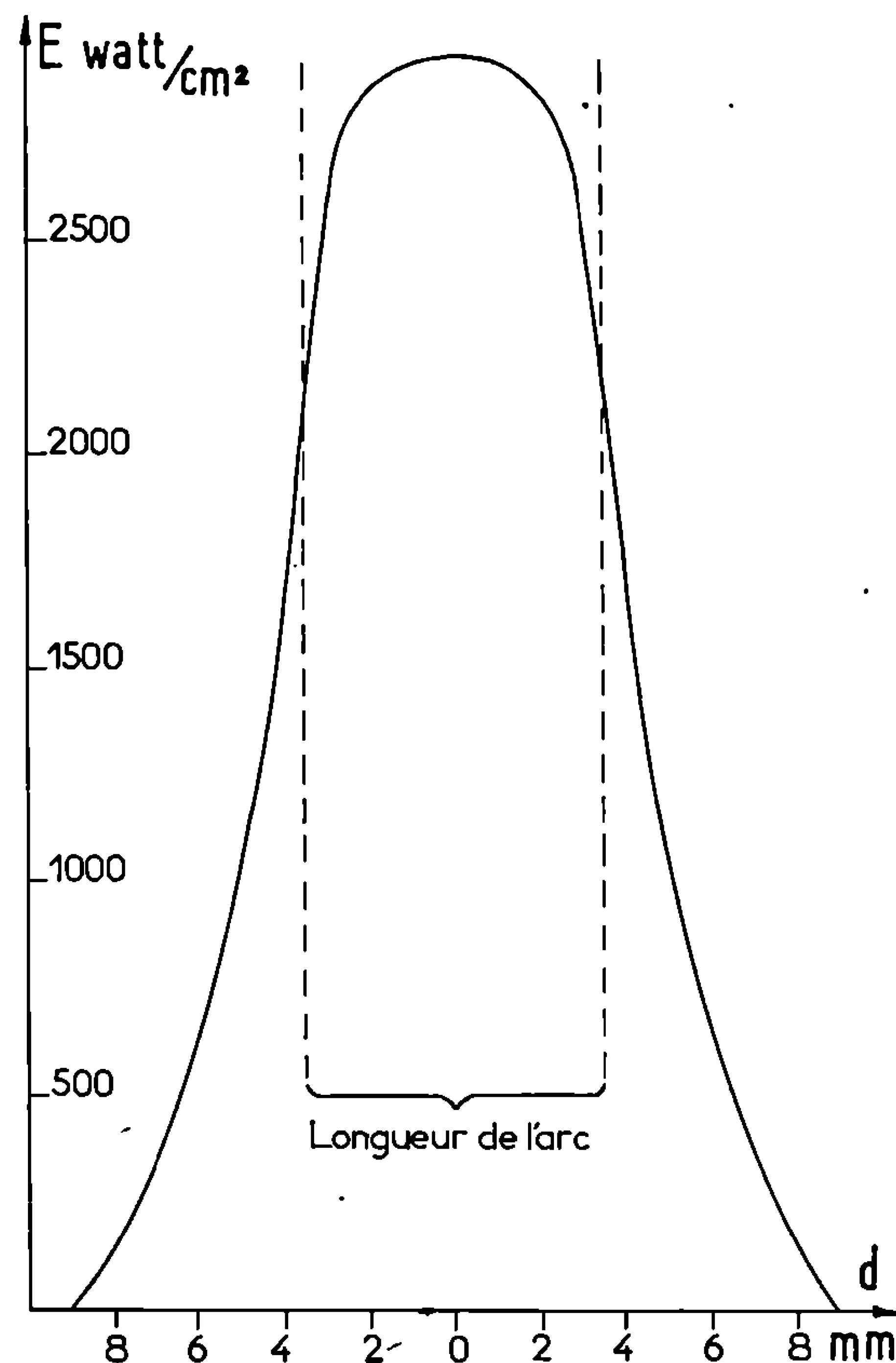


Fig. 4. — Courbe de répartition de la densité de rayonnement E sur le plan focal en fonction de la distance au centre de l'image (essais réalisés avec un arc de puissance 7 kW et de longueur 7 mm, fonctionnant sous 140 bars).

Un système de sas permet de traiter successivement différents produits au foyer d'utilisation, sans qu'il soit nécessaire pour cela d'interrompre le fonctionnement de l'arc et de procéder à l'évacuation du gaz présent dans la capacité principale. Une vue complète de l'appareil apparaît sur la figure 3.

Les mesures de température doivent être réalisées en tenant compte, en particulier, des réflexions parasites du rayonnement de l'arc sur l'échantillon. Afin de pallier cet effet on effectue les mesures à l'aide d'un pyromètre muni d'un filtre interférentiel centré sur 2,72 μ, longueur d'onde sensiblement absorbée par le tube de silice spéciale entourant

l'arc. Il est également possible d'une façon complémentaire ou séparée, d'utiliser le dispositif pyrométrique de mesure des températures dans des conditions différentes de celles du corps noir, décrit par ailleurs [4].

Contrairement à beaucoup de fours à image, l'appareil utilisé ici comporte un système optique permettant de récupérer la quasi-totalité du rayonnement émis par la source. Les pertes par absorption au niveau des surfaces réfléchissantes sont réduites à une valeur minimale et l'image formée à des dimensions voisines de celles de la source. Il en résulte une densité de rayonnement élevée au foyer, permettant l'obtention de très hautes températures sur une surface notable, avec des rendements de 25 à 30 % par rapport à l'énergie dissipée dans l'arc. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles des systèmes communément utilisés.

Une courbe type de densité de rayonnement obtenue au foyer (*fig.* 4) présente une forme en cloche caractéristique, avec un maximum voisin de 3 kW/cm^2. Au centre de la tache et sur un diamètre de 8 mm (0,5 cm^2) la densité moyenne atteint 2 700 W/cm^2. Cette valeur correspond sensiblement à la radiance d'un corps noir à 4 400°C. Il est possible de porter à la fusion, dans ces conditions, les corps les plus réfractaires. Ainsi la zircone (F $\simeq$ 2 700°C) fond sur un diamètre de 15 à 16 mm, la thorine (F $\simeq$ 3 200°C) sur 7 à 8 mm de diamètre et le carbure de tantale (F $\simeq$ 3 900°C) sur une plus faible surface.

Le four précédent a été conçu en vue de réaliser différentes études à haute température (2 000 à 4 000°C) sous des pressions de gaz neutres ou réactifs atteignant 200 bars. On peut ainsi, grâce à la pression, procéder à la fusion de composés présentant une forte pression de vapeur ou encore limiter à l'aide d'un gaz convenable certains effets de dissociation. Le même four permet de réaliser, à température élevée, des études de réactions entre produits réfractaires solides ou liquides et les gaz sous pression.

(*) Séance du 1er mars 1971.

[1] J. P. Traverse et R. Aumont, Brevet français n° 2.040.636.
[2] J. P. Traverse, R. Aumont et A. Chanconie, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1841.
[4] J. P. Traverse et R. Aumont, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 23.
[5] J. P. Traverse et M. Foëx, *Rev. gén. Électr.*, 79, n° 10, novembre 1970, p. 819.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.*,
B. P. n° 5,
66-*Odeillo*,
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Vibroluminescences observées dans la réaction de l'ozone avec l'acétylène.* Note (*) de MM. **Lam Thanh My**, **Maurice Peyron**, **Jacques Samanos** et Mme **Annie Vuillermoz**, présentée par M. Jean Lecomte.

La réaction spontanée entre l'ozone et l'acétylène émet une chimiluminescence intense, en particulier dans la région du proche infrarouge. Une étude spectroscopique de cette luminescence a permis d'observer les spectres de vibration-rotation de l'anhydride carbonique et de l'acétylène.

L'oxygène très pur fortement ozoné constitue l'un des réactifs utilisé. Il est obtenu à partir d'un ozoniseur commercial type Welsbach et une installation en verre « pyrex » qui permet d'augmenter la concentration en ozone par piégeage à l'azote liquide. Le mélange est ensuite évaporé dans une réserve de 6 l et dosé avant chaque expérience. Le second réactif est de l'acétylène industriel. Les réactifs sont introduits dans un réacteur à flux continu à basse pression par un brûleur à trois entrées concentriques, la troisième entrée étant destinée à l'introduction d'un diluant dans la réaction. Le réacteur est un tube en verre « pyrex » de 4 cm de diamètre fermé à ses deux extrémités par des fenêtres de fluorine et évacué par une pompe mécanique de 60 m^3/h. L'observation de la réaction se fait perpendiculairement à la direction d'injection des réactifs afin de ne pas être gêné par l'émission du corps noir. Les spectres sont enregistrés par un spectrophotomètre du type Ebert-Fastie équipé d'un réseau (150 traits/mm; miroitement : 4 μ dans le premier ordre) et de cellules au sulfure de plomb ou au tellurure de plomb refroidies. La purge de l'appareil permet d'éliminer totalement l'absorption atmosphérique de CO_2, mais seulement partiellement celle de H_2O.

La zone de réaction est le siège d'une luminescence visible bleuâtre, qui permet de régler et reproduire facilement les conditions souhaitées. Elle se manifeste d'abord par des éclairs intenses qui s'étendent dans tout le réacteur et dont la fréquence varie avec les débits de réactifs et la pression totale. Une augmentation de la proportion d'acétylène ou une diminution de la proportion d'ozone augmente la fréquence des éclairs en diminuant leur extension dans le tube. Une augmentation de la pression totale donne un effet dans le même sens. La fréquence augmente jusqu'au moment où l'émission devient stable en prenant la forme d'un dard localisé à l'extrémité du brûleur. Les conditions d'obtention de ce dard peuvent donc être très variables et dépendent des proportions de réactifs et de la pression totale. Nous avons pu observer ces phénomènes pour des concentrations d'ozone dans l'oxygène comprises entre 35 et 60 % en volume, des débits d'oxygène

ozoné compris entre 1,1.10^{-3} et 3,3.10^{-3} mole/mn, des débits d'acétylène compris entre 0,4.10^{-3} et 2.10^{-3} mole/mn et des pressions totales comprises entre 3,5 et 22 Torr.

Le spectre de l'émission visible et ultraviolette comprend la bande de OH à 3 063 Å, celles de CH à 3 900 et 4 300 Å et celle de C_2 à 5 130 Å.

Dans le domaine exploré de 1 à 4,5 μ deux types d'émission infrarouge ont été observées. Lorsque le rapport des concentrations molaires d'ozone

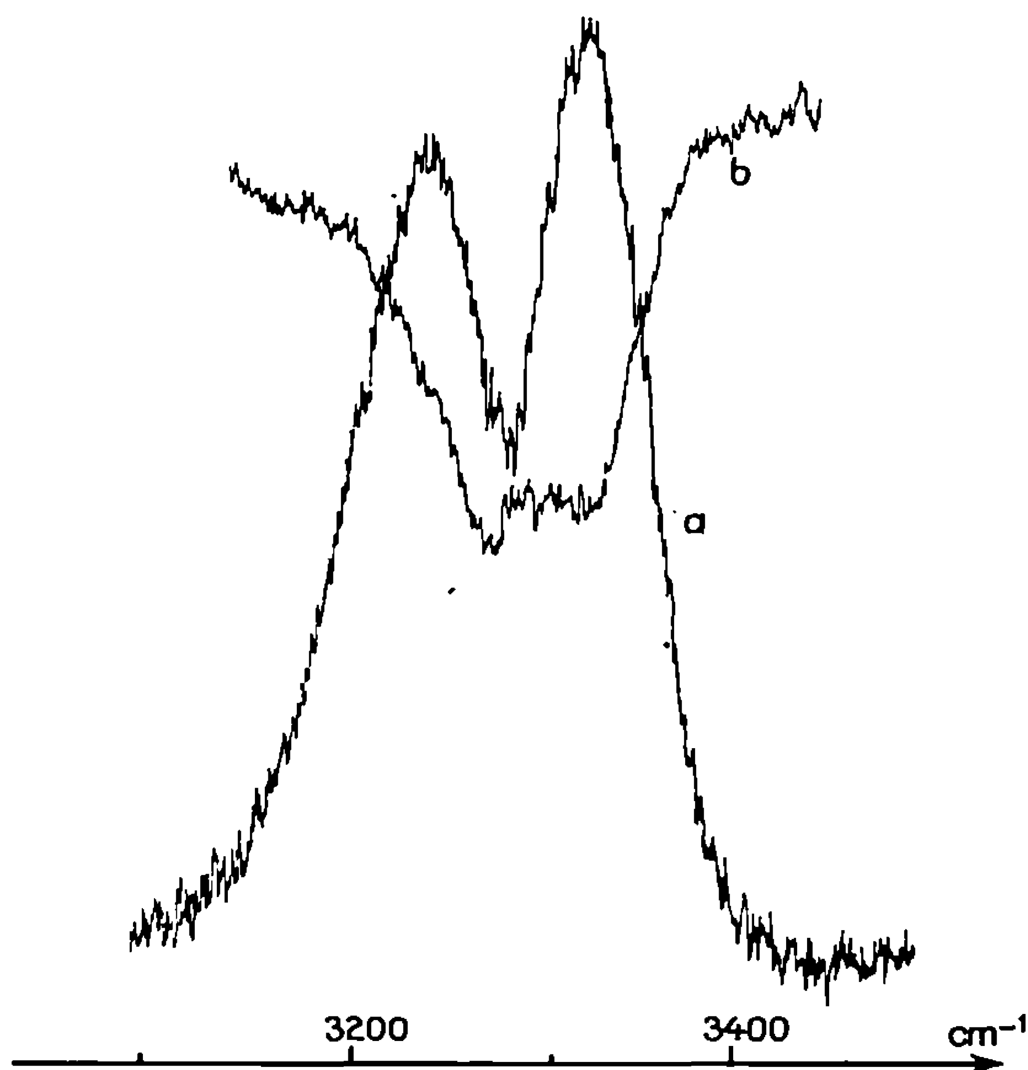


Fig. 1.
(*a*) Émission de la réaction ozone-acétylène.
(*b*) Absorption de l'acétylène.

et d'acétylène est voisin de 0,5, le spectre obtenu ne comporte qu'une seule bande vers 3 μ représentée sur la figure 1. La comparaison de ce spectre avec le spectre d'absorption de l'acétylène obtenu dans des conditions de pression voisines (*fig.* 1) permet d'attribuer cette luminescence à l'acétylène vibrationnellement excité. Il s'agit de la superposition de la bande fondamentale ν_3 (raie manquante vers 3 281 cm^{-1}) avec la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_4^1 + \nu_5^1$ (raie manquante vers 3 294 cm^{-1}). La résolution est insuffisante pour séparer les composantes de rotation de ces deux bandes, dont l'intensité relative a une grande influence sur l'allure du spectre observé ([1]). L'enregistrement obtenu en absorption montre que les intensités de ν_3 et $\nu_2 + \nu_4^1 + \nu_5^1$ sont voisines. Le spectre d'émission, par la présence de ses deux branches distinctes, marque la prépondérance de l'une des deux bandes par rapport à l'autre. Un examen de toute la région spectrale comprise entre 1 et 15 μ, à l'aide d'un spectrophoto-

mètre « Perkin-Elmer » 112 équipé d'un thermocouple, n'a pas révélé d'autre émission (l'une des fenêtres en fluorine a été remplacée par une fenêtre en chlorure de sodium).

Lorsque le rapport des concentrations molaires d'ozone et d'acétylène augmente, l'émission précédente disparaît progressivement. Deux émissions

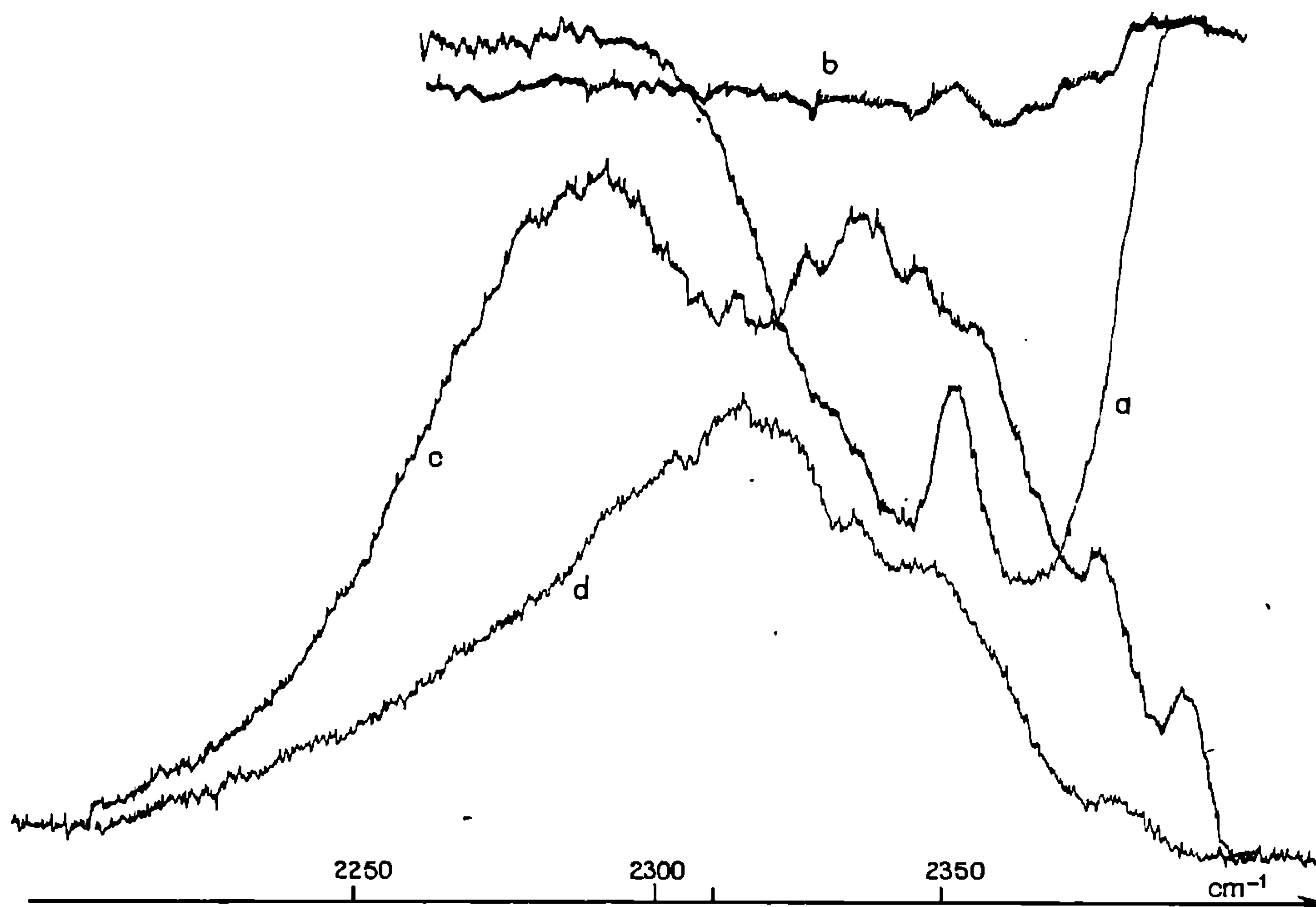


Fig. 2.

(*a*) Absorption de CO_2 atmosphérique.
(*b*) Mêmes conditions que (*a*) avec le spectrophotomètre purgé à l'azote.
(*c*) Émission de la réaction ozone-acétylène.
(*d*) Émission de la réaction N_2^*-CO_2.

nouvelles apparaissent vers 2,85 et 4,3 μ. Ces émissions subsistent seules pour une valeur du rapport des concentrations voisine de 1.

L'émission à 4,3 μ (*fig.* 2) est la séquence $\Delta v = 1$ du mode fondamental ν_3 de CO_2 (2 349 cm^{-1}) accompagnée des systèmes dont la fréquence est voisine. Sur la même figure est porté le spectre d'absorption de CO_2 atmosphérique enregistré dans les mêmes conditions que la bande à 4,3 μ. La résolution n'est pas suffisante pour résoudre les raies de rotation mais l'étalement de la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde laisse supposer la présence de bandes chaudes, indiquant une population appréciable des niveaux de vibration supérieurs de ν_3. La figure 2 reproduit, à titre de comparaison, le spectre d'émission de CO_2 obtenu par transfert d'énergie à partir de l'azote vibrationnellement excité N_2^* par décharge

électrique ([2]). On peut voir que la bande ν_3 a un aspect très voisin dans les deux types d'excitation utilisés.

L'émission à 2,85 μ qui s'étend de 3 160 à 4 090 cm^{-1} est complexe et difficile à analyser de façon sûre avec la résolution utilisée, compte tenu de l'absorption résiduelle gênante de l'eau atmosphérique. Elle comprend certainement la fréquence de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ de CO_2 (3 716 cm^{-1}) sur laquelle se superpose des émissions non encore identifiées. Cette fréquence et celles des systèmes voisins ont été également observées dans la réaction de transfert N_2^*-CO_2 ([3]).

L'excitation de la molécule CO_2 a donc été obtenue chimiquement à partir de la réaction spontanée de l'ozone et de l'acétylène. Cette réaction pourrait donc être intéressante pour la réalisation d'un laser chimique.

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) E. E. Bell et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1382.
([2]) J. L. Val, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 408.
([3]) F. Legay, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 999.

(Laboratoire de Chimie physique,
Institut National des Sciences appliquées
de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

GÉNIE CHIMIQUE. — *Amélioration des méthodes directes d'optimisation pour les problèmes de régression non linéaire grâce à l'utilisation de valeurs arrondies.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Malengé**, présentée par M. Maurice Letort.

Soit y_i la mesure, entachée de l'erreur ε_i, de la quantité physique φ_i sous certaines conditions $\vec{t}_i : y_i = \varphi_i + \varepsilon_i$.

Soit $Y_i = Y(\vec{t}_i, \vec{k})$ un modèle théorique de l'expérience réalisée, $\vec{k}$ représentant le vecteur des paramètres indéterminés du modèle.

La recherche des valeurs de $\vec{k}$ qui permettent au modèle de rendre compte au mieux d'un certain nombre de résultats expérimentaux ($i = 1, \ldots, n$) constitue le problème de la régression. Avec certaines hypothèses, le principe du maximum de vraisemblance conduit à choisir pour valeur optimale de $\vec{k} : \vec{k}^*$, celle qui minimise S :

$$S = \sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2 = S(\vec{k}). \qquad (1)$$

Lorsque Y est une fonction linéaire de $\vec{k}$, il est facile de déterminer analytiquement $\vec{k}^*$. Mais si Y est une fonction quelconque non linéaire de $\vec{k}$, cette détermination analytique est impossible et il faut chercher $\vec{k}^*$ par une méthode itérative dans laquelle on donne à $\vec{k}$ une suite de valeurs telles que la suite des valeurs correspondantes de S soit décroissante. Il existe de nombreuses méthodes directes d'optimisation mais la difficulté qui surgit lors de l'utilisation de ces méthodes dans un problème de régression non linéaire est le choix du critère d'arrêt. Généralement, on décide d'arrêter les itérations lorsqu'une certaine quantité (longueur d'un pas, différence entre deux valeurs successives de S, etc.) est inférieure à une valeur choisie à l'avance η. Tout le problème réside dans ce choix de la valeur de η : une valeur trop grande entraîne un arrêt rapide, mais la valeur obtenue de $\vec{k}^*$ peut être très éloignée de l'optimum véritable; une valeur trop petite permet d'approcher de beaucoup plus près cet optimum, mais après des itérations inutilement nombreuses.

Le but de cette Note est d'exposer une méthode permettant d'aplanir cette difficulté.

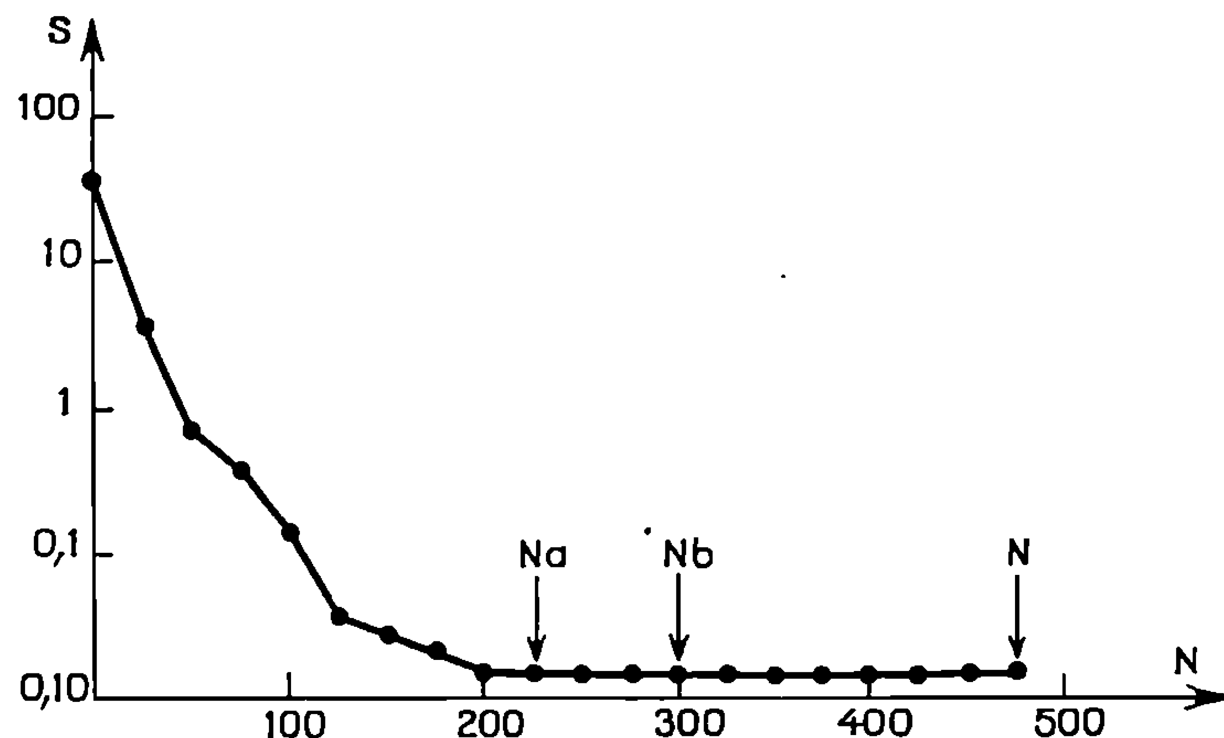
y_i, étant le résultat d'une mesure, est connu avec un nombre limité de chiffres significatifs ν_i : en général 2 ou 3. Par contre, Y_i, étant le résultat d'un calcul sur ordinateur, est connu avec un nombre de chiffres significatifs $\mathcal{N}_i$ beaucoup plus élevé : au minimum 7 ou 8. Chercher le minimum

de S défini par (1) revient alors, au bout d'un certain nombre d'itérations, à ajuster des chiffres de Y_i aux zéros non significatifs de y_i qui suivent les chiffres significatifs. Nous proposons donc, ce qui est logique, de minimiser Sa :

$$\text{(2)} \qquad Sa = \sum_{i=1}^{n} (y_i - Ya_i)^2,$$

où Ya_i est la valeur de Y_i arrondie à un nombre de chiffres $\mathcal{N}a_i = \nu_i$.

La première question qui se pose est de savoir si la valeur du minimum de Sa [$Sa^* = Sa(ka^*)$] égale S^*. Pour répondre affirmativement à cette



question, il suffit, si l'on suppose que ε_i est distribué selon une loi normale, de démontrer l'égalité suivante :

$$\text{(3)} \qquad \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n^2 e^{-n^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx \qquad \left(= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\right).$$

La deuxième question qui se pose concerne la proximité de $\overrightarrow{ka}^*$ et de $\vec{\chi}$, ce dernier représentant la valeur inconnue des paramètres du modèle supposé exact. Dans le cas où le modèle est linéaire, on calcule l'hyperellipsoïde de confiance, centré sur $\vec{k}^*$, dont on peut affirmer, avec une certaine probabilité d'erreur, qu'il contient $\vec{\chi}$. Il est courant d'étendre l'application de ce calcul au cas où Y n'est pas linéaire et, si $\vec{k}^*$ n'est pas trop éloigné de $\vec{\chi}$, on sait que cette extension donne de bons résultats. Dans les mêmes conditions cette extension sera valable pour $\overrightarrow{ka}^*$.

La troisième question concerne les arêtes. On sait que les méthodes directes d'optimisation risquent de s'arrêter lors de la rencontre d'une arête. Or, une arête, lieu des points où au moins une des composantes du

gradient est discontinue, se trouve peu fréquemment dans les fonctions analytiques; seule la discrétisation apportée par l'ordinateur introduit pratiquement des pseudo-arêtes. Or l'arrondi de Y_i en Ya_i est, à ce point de vue, équivalent à une discrétisation beaucoup plus sévère et Sa se présentera en fait sous forme de ce que nous proposons d'appeler des « tablettes » : lieux des points où $Sa = \text{Cte}$. Si la méthode d'optimisation voit son pas de recherche diminuer jusqu'à devenir inférieur à la largeur de la tablette au point courant, il est évident que ce point sera considéré comme l'optimum cherché.

Seule la pratique permet de vérifier si la recherche ne s'arrête pas ainsi prématurément. Nous avons donc minimisé Sa tant pour des problèmes bien connus que pour des problèmes fabriqués à cette fin et dans tous les cas, sauf un, $\vec{\chi}$ se trouvait à l'intérieur de l'hyperellipsoïde de confiance, à 5 % près, de $\overrightarrow{ka}^*$.

Ce seul cas défavorable nous a conduit à minimiser Sb :

$$Sb = \sum_{i=1}^{n} (y_i - Yb_i)^2, \tag{4}$$

où Yb_i est la valeur de Y_i arrondie à un nombre de chiffres $\mathcal{N} b_i = \nu_i + 1$. Nous avons alors constaté dans tous les cas que $\vec{\chi}$ se trouvait à l'intérieur de l'hyperellipsoïde de confiance à 5 % de $\overrightarrow{kb}^*$; cette valeur optimale de $\vec{k}$ étant obtenue après un nombre d'itérations inférieur de 20 à 30 % à celui nécessaire pour trouver le minimum de S. La figure donne un exemple typique de l'évolution de S, Sa ou Sb en fonction du nombre d'itérations N et les points d'arrêts de la recherche Sa^* ($Na = 228$), Sb^* ($Nb = 293$), S^* ($N = 474$). On voit que la recherche sur Sa s'arrête dès que l'asymptote est pratiquement atteinte et que les essais ultérieurs ne servent qu'à ajuster les zéros non significatifs. On comprend cependant que dans certains cas cette recherche puisse s'arrêter légèrement trop tôt et qu'une plus grande sécurité est obtenue en travaillant avec Sb, ce qui permet néanmoins de s'arrêter plus rapidement qu'avec S.

(*) Séance du 15 février 1971.

(École Nationale Supérieure des Industries chimiques, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude comparative de couples d'électrodes de platine et d'électrodes au calomel utilisés comme sondes dans des solutions aqueuses d'électrolytes à* 25°C. Note (*) de M. PIERRE MERGAULT, Mme JOSETTE PAGÈS-NELSON et M. DANIEL PIGNIER, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures d'une même différence de potentiel continue *v*, au moyen de deux couples d'électrodes ne sont identiques que si les polarisations des électrodes de platine sont égales : après avoir comparé le comportement des deux couples dans diverses solutions 0,1 N, on décrit un traitement préalable permettant d'avoir cette égalité.

Dans l'étude de divers phénomènes dans des solutions aqueuses d'électrolytes, on est amené à mesurer une d. d. p. continue, au sein même de l'électrolyte, à l'aide d'un couple d'électrodes-sondes. Les expériences décrites ici permettent de comparer le comportement d'un couple de sondes constitué d'électrodes au calomel à celui d'un couple d'électrodes de platine.

1. Le montage expérimental est indiqué sur la figure 1. Un intensiostat délivre un courant continu d'intensité constante I, qui circule dans la solution électrolytique choisie (celle-ci, de concentration 0,1 N, est préparée à partir d'eau bidistillée), entre deux électrodes de travail en platine E et E'. Un couple d'électrodes-sondes en platine, A et A', et un couple d'électrodes-sondes au calomel, B et B', sont plongés dans la solution de telle façon que A et B soient sur une même équipotentielle, suffisamment éloignée de E (6 cm environ), et que A' et B' soient placées dans les mêmes conditions, entre elles, et vis-à-vis de E'. Les électrodes au calomel saturées de chlorure de potassium sont du type K 401 (« Radiometer »). Les sondes de platine sont du type Pt 2 (« Tacussel »). La quantité d'électrolyte est suffisante et l'intensité I assez petite pour que la variation relative de concentration $\Delta c/c$, pendant la durée t d'une expérience :

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{It}{\mathcal{F} v c}$$

(I en ampères; t en secondes; v, volume de la solution en litres; c, concentration en normalités; $\mathcal{F}$ est le faraday exprimé en coulombs), soit négligeable. Il en résulte que la d. d. p. existant dans la solution entre les points A ou B et A' ou B' est constante dans le temps. Enfin, la cuve en U de la figure 1 est plongée dans un bain maintenu à la température constante de 25°C (non représenté sur la figure). Le potentiomètre (type P 12, « A. O. I. P. ») permet de mesurer successivement, par l'intermédiaire d'inverseurs, les d. d. p. $V_A - V_{A'}$, $V_B - V_{B'}$, $V_A - V_B$, $V_{A'} - V_{B'}$.

2. *a*. Pour $I = 0$, $V_B - V_{B'} < 2$ mV quel que soit *t*, ce qui est conforme aux performances annoncées par le fabricant.

Par contre, les variations de $V_A - V_{A'}$ sont beaucoup plus grandes et semblent aléatoires. Elles peuvent atteindre plusieurs centaines de millivolts. Si les électrodes en platine A et A′ sont soumises préalablement au traitement chimique indiqué par J. de Lepinay [1], la d. d. p. $V_A - V_{A'}$ est plus petite et beaucoup plus stable. Enfin, si on laisse avant les mesures, les sondes A et A′ séjourner pendant 24 h dans la solution, on voit que $V_A - V_{A'} \simeq 0$, mais $V_A - V_B \simeq V_{A'} - V_{B'}$ est de l'ordre de quelques dizaines de millivolts dans KOH ou NaOH 0,1 N et de l'ordre de quelques centaines de millivolts dans des solutions 0,1 N de HCl, NaCl ou KCl.

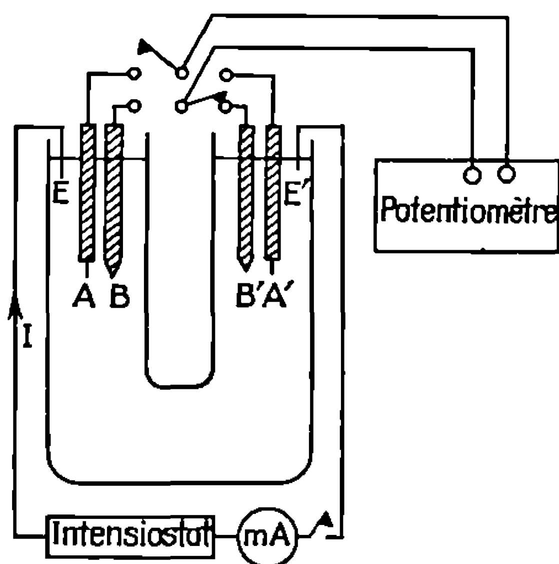


Fig. 1.

b. $I \neq 0$. Pour chaque expérience on représente, en fonction du temps *t* compté à partir de l'instant où on établit le courant I, les variations des d. d. p. $V_A - V_{A'}$, $V_B - V_{B'}$, $V_A - V_B$, $V_{A'} - V_{B'}$. Ainsi, dans le cas de la figure 2, $I = 1$ mA dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N et les électrodes A et A′ ont séjourné pendant 36 h dans une solution identique à celle dans laquelle l'expérience est faite. Dans le cas de la figure 3, $I = 2$ mA dans une solution de potasse caustique 0,1 N et les électrodes ont subi le traitement chimique dont il a été question plus haut (§ 1). Il apparaît nettement, sur toutes les courbes obtenues, que en présence d'une d. d. p. φ constante et continue existant entre les deux équipotentielles sur lesquelles se trouvent les points A et B d'une part, A′ et B′ d'autre part (§ 1), et avec ou sans l'un des prétraitements indiqués au paragraphe 2 :

α. le couple de sondes au calomel fournit des indications stables (à 5 °/₀₀ près environ) avec une période transitoire négligeable devant celle du couple des électrodes en platine. Les mesures étant faites à courant nul dans les sondes (potentiomètre), la d. d. p. mesurée entre elles, $V_B - V_{B'}$, est évidemment φ;

β. le couple de sondes de platine indique une d. d. p., $V_A - V_{A'}$, qui atteint un palier après une période transitoire de plusieurs dizaines de minutes et la d. d. p. correspondant à ce palier est différente de φ;

γ. en règle générale, comme dans le cas où $I = 0$, la différence des indications données par les deux couples est beaucoup plus grande dans les solutions contenant des ions Cl^-;

δ. les polarisations des sondes de platine (en fait ce sont $V_A - V_B$ et $V_{A'} - V_{B'}$) évoluent vers des paliers différents, plus ou moins stables.

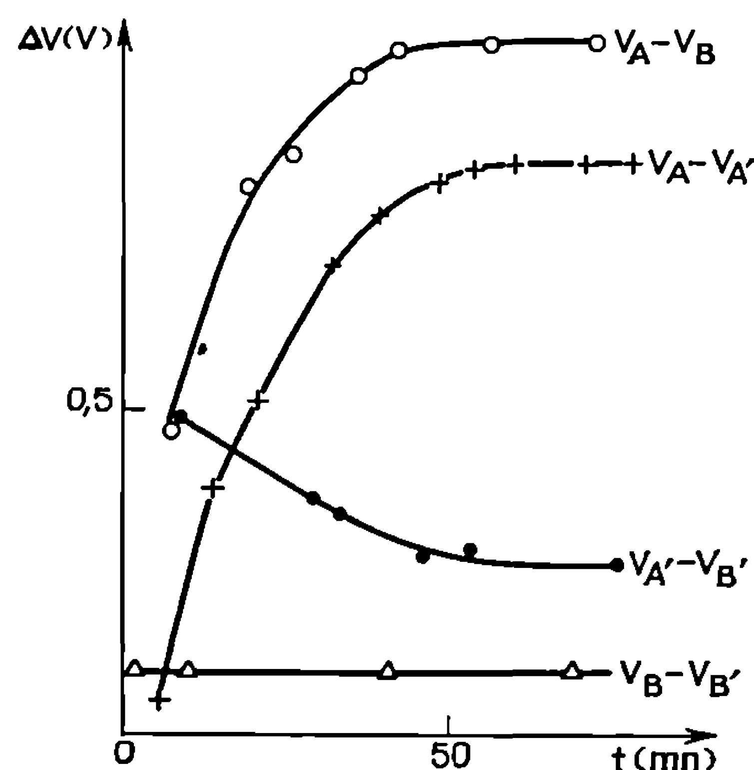


Fig. 2.

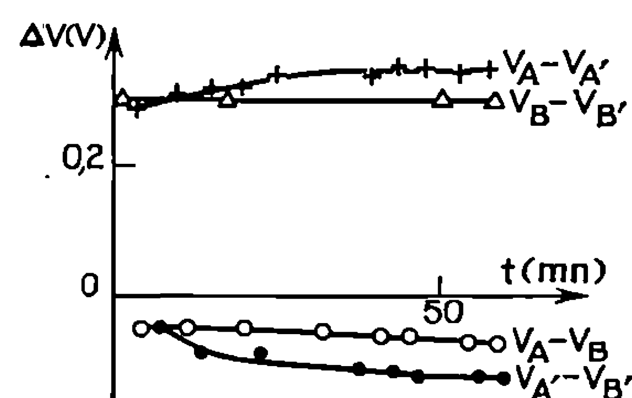


Fig. 3.

La relation

$$(1) \qquad \varphi = V_B - V_{B'} = (V_A - V_{A'}) + (V_{A'} - V_{B'}) - (V_A - V_B)$$

montre que la différence des indications fournies par le couple de sondes au colomel B et B′ et le couple de sondes en platine A et A′ est égale, à tout instant, à la différence des polarisations des sondes de platine.

3. La relation (1) montre que les deux couples d'électrodes-sondes donnent la même indication φ quand $V_A - V_B = V_{A'} - V_{B'}$, c'est-à-dire quand les polarisations des deux sondes de platine sont égales. Par exemple, sur la figure 4 tracée dans le cas d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 N avec $I = 0{,}8$ mA, on voit que $V_A - V_{A'}$ ne devient égal à $V_B - V_{B'}$ qu'à la fin de la partie *b* de cette figure, après qu'un courant de 0,8 mA puis de — 0,8 mA (parties *a* et *b* de la figure) ait circulé chaque fois assez longtemps pour qu'on obtienne des paliers pour toutes les d. d. p. mesurées. Après ce traitement, les polarisations des deux sondes de platine restent constantes et égales et par suite $V_A - V_{A'} = \varphi$. La polarisation commune des deux sondes est alors de 1,065 V, ce qui est un peu inférieur à la valeur du potentiel normal de l'électrode à chlore par rapport à l'élec-

trode au calomel. Il faut remarquer que c'est la sonde A qui atteint la première cette valeur de la polarisation (partie *a* de la figure 4), et qu'alors la d. d. p. v est telle que $V_A > V_{A'}$; A' n'atteint cette polarisation que dans la partie *b* de la figure 4, c'est-à-dire lorsque cette fois $V_{A'} > V_A$.

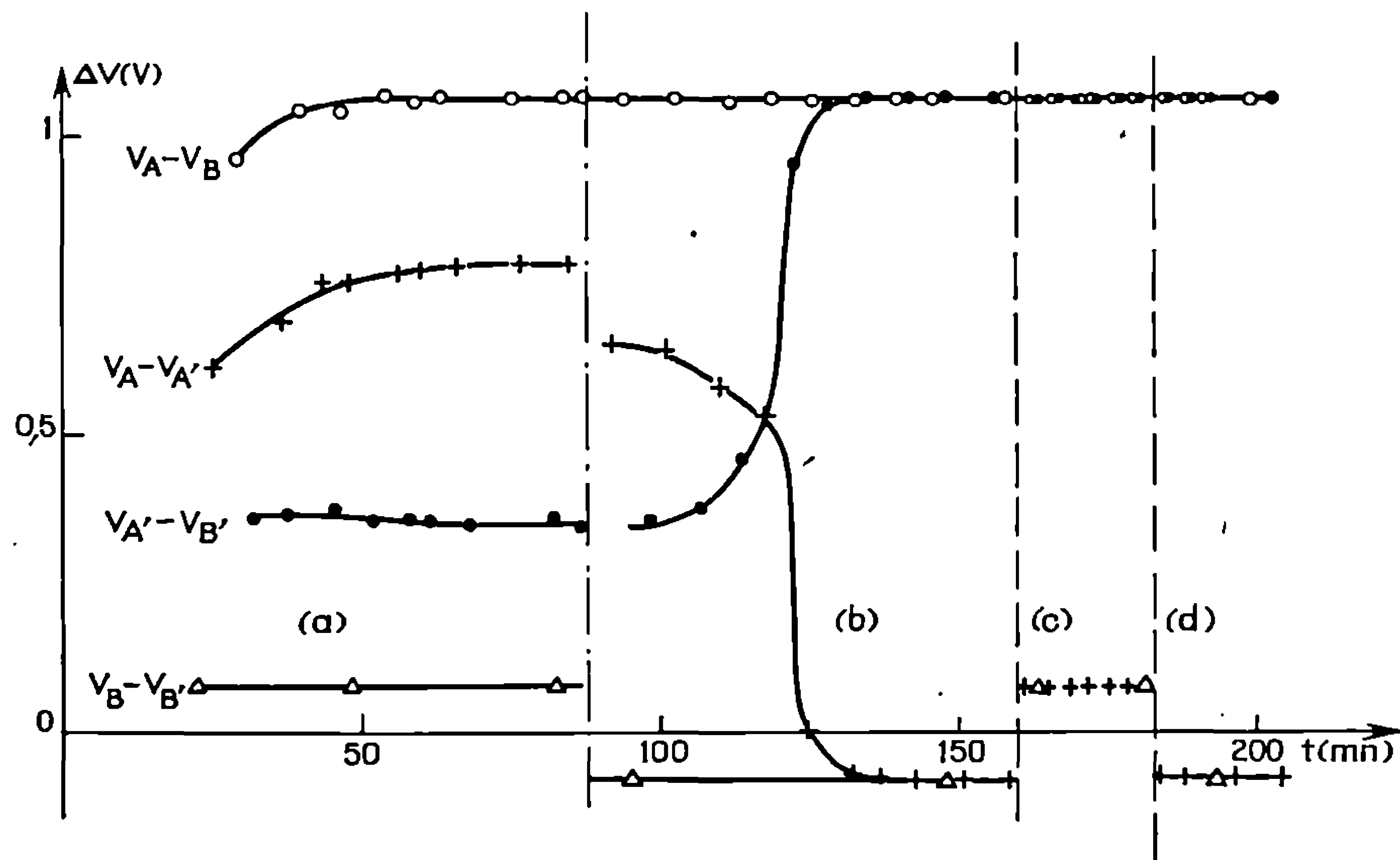


Fig. 4.
(*a*) et (*c*) I = + 0,8 mA; (*b*) et (*d*) I = — 0,8 mA.

4. Conclusion. — Contrairement au cas de sondes au calomel, la polarisation du platine ne permettant d'observer directement, entre deux sondes de ce métal, ni l'allure d'une d. d. p. transitoire ni sa valeur réelle v, il est nécessaire, soit :

— de déterminer, en même temps, la différence de polarisation de ces sondes, et d'en tenir compte le cas échéant;

— de les amener à avoir une polarisation stable et égale en imposant, préalablement et pendant un temps suffisant, successivement une d. d. p. de valeur $-v$, puis une de valeur $+v$.

(*) Séance du 1er mars 1971.
(1) J. de Lepinay, *D. E. S.*, Grenoble, 1969.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences,
Tour 12, 3e étage,
9, *quai saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

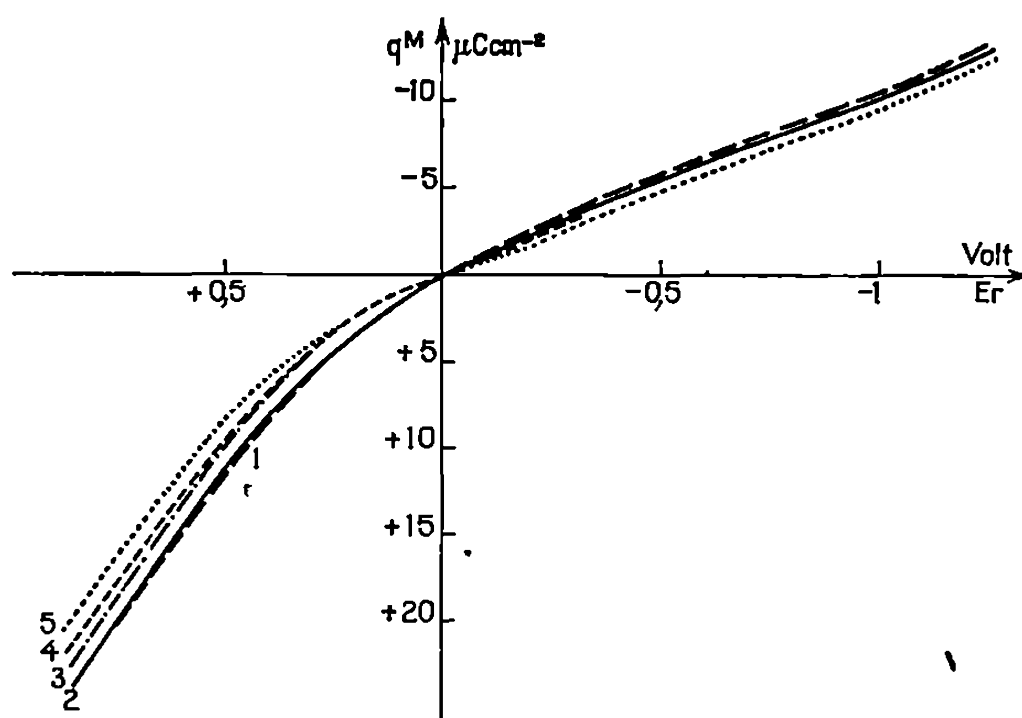
ÉLECTROCHIMIE. — *Structure de l'interphase mercure-solution électrolytique de* $NaClO_4$ *dans l'acétonitrile anhydre.* Note (*) de M. **Paul Champion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les données expérimentales de tension interfaciale et de capacité différentielle en fonction du potentiel du mercure au contact avec une solution de $NaClO_4$ dans l'acétonitrile, permettent le calcul des principales grandeurs caractérisant l'interphase du mercure dans ce solvant, d'une part à partir des données thermodynamiques et d'autre part à partir d'un modèle qui se trouve justifié par les résultats.

Dans deux Notes précédentes nous avons, d'une part, décrit les conditions expérimentales nécessaires à l'établissement des courbes de tension interfaciales $\gamma(E)$ et de capacité différentielle $C(E)$ en fonction du potentiel du mercure dans des solutions anhydres de perchlorate de sodium dans l'acétonitrile [1] et, d'autre part, présenté les résultats de ces mesures [2].

A partir des grandeurs expérimentales γ et C il est possible d'atteindre d'autres paramètres nécessaires à la connaissance plus approfondie de la couche double tels que la densité de charge superficielle et la capacité intégrale en appliquant au système étudié les relations thermodynamiques des interphases chargés [3].

En dérivant par rapport au potentiel les courbes électrocapillaires et en intégrant les courbes de capacité différentielle par rapport au potentiel, la constante d'intégration étant déterminée par le potentiel du maximum électrocapillaire, nous avons obtenu des valeurs concordantes de la densité surfacique de charge q^M. Le faisceau de courbes (*fig.*) de densité de charge en fonction du potentiel rationnel E_r [4], a été obtenu par intégration des courbes $C(E)$ pour des solutions de concentration variable d'électrolyte (0,5 à 0,002 M). Dans le domaine anodique le faisceau reste serré ce qui indiquerait une faible adsorption sur l'électrode de l'ion ClO_4^-. A partir des valeurs de la densité de charge q^M il est aisé de calculer celles de la capacité intégrale $K = q^M/E$ (tableau). La connaissance de ces grandeurs macroscopiques : tension superficielle, densité de charge, capacité différentielle et intégrale n'apporte aucun renseignement sur la distribution microscopique des charges électriques, des ions et des molécules de solvant dans l'interphase. Pour les atteindre, il faut un modèle. Nous avons appliqué le modèle sans adsorption spécifique [4], la surface de l'électrode au contact de la solution est définie par un plan M, les ions de la solution se trouvent tous au-delà d'un plan 2 (plan d'approche minimale des ions). L'espace compris entre ces deux plans est appelé couche compacte. Le plan 2 est la limite du domaine de la couche diffuse. Dans ce cas la capacité différentielle C de la couche double est considérée



Influence de la concentration de $NaClO_4$ dans CH_3CN sur la densité de charge en fonction du potentiel.

1 : (0,5 M); 2 : (0,1 M); 3 : (0,02 M); 4 : (0,01 M); 5 : (0,005 M).

comme formée de deux condensateurs en série C^{M-2} capacité de la couche compacte et C^{2-S} capacité de la couche diffuse :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^{M-2}} + \frac{1}{C^{2-S}}.$$

La capacité de la couche diffuse est calculable à partir de la théorie de la couche diffuse de Gouy-Chapman lorsque l'on connaît q^M expérimentalement

$$C^{2-S} = \frac{ze}{2kT}\left[(q^M)^2 + \frac{2n^S \varepsilon kT}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}};$$

z, valence de l'ion; e, charge de l'électron; k, constante de Boltzmann; ε, constante diélectrique macroscopique absolue du solvant dans un système non rationalisé; n^S, concentration volumique de l'ion dans la solution.

L'allure des courbes $C^{2-S} = f(E_r)$ est celle des courbes en solution aqueuse pour lesquelles la théorie de la couche diffuse est bien vérifiée. Connaissant $C(E_r)$ et $C^{2-S}(E_r)$ les valeurs de la capacité différentielle de la couche compacte sont alors calculables (tableau). On peut remarquer qu'elles sont presque indépendantes de la concentration de l'électrolyte ce qui d'après Grahame permet de supposer que nous avons affaire à un système sans adsorption spécifique d'ions, donc que le modèle est applicable. Pour parfaire nos connaissances sur la structure même de la couche compacte il faut déterminer sa capacité intégrale, donc auparavant calculer la capacité intégrale de la couche diffuse $K^{2-S} = q^M/\Phi_2$ ce

qui nécessite la connaissance du potentiel Φ_2 dans le plan 2, ce dernier est donné en fonction de q^{M} par l'expression

$$\Phi_2 = \frac{2kT}{ze} \arg \text{sh} \frac{2kT\varepsilon n^{\text{S}}}{\pi} q^{\text{M}}.$$

Connaissant K^{2-S} la capacité intégrale de la couche compacte K^{M-2} est fournie par la relation

$$K^{M-2} = \frac{K.K^{2-S}}{K^{2-S} - K},$$

on peut remarquer que, dans presque tout le domaine cathodique, c'est-à-dire dans la zone de saturation du diélectrique ([2]), la capacité intégrale

TABLEAU.

Valeurs des paramètres de la couche double mercure-solution électrolytique de $NaClO_4$ *dans* CH_3CN.

(Les capacités sont exprimées en $\mu F.cm^{-2}$.

E_r (mV).	q^M ($\mu C.cm^{-2}$) 10⁻¹M.	10⁻²M.	K. 10⁻¹M.	C. 10⁻¹M.	10⁻²M.	C^{M-2}. 10⁻¹M.	10⁻²M.	K^{2-S}. 10⁻¹M.	K^{M-2}. 10⁻¹M.
850...	24,0	21,2	28,2	40,0	39,5	43,8	43,7	159	34,6
800...	21,7	19,2	27,0	37,0	35,0	40,5	38,7	147	33,4
700...	18,0	15,9	25,7	34,5	33,2	38,3	37,0	131	31,5
600...	14,5	12,7	24,2	33,2	32,0	37,7	36,9	115	30,7
500...	11,3	9,5	22,6	31,5	30,2	36,7	36,6	99,8	29,3
400...	8,25	6,7	20,6	28,5	27,0	34,4	33,9	85	27,0
300...	5,5	4,2	18,3	24,5	22,0	31,0	30,0	74,5	24,4
200...	3,25	2,3	16,2	19,0	16,2	25,3	24,6	59,7	22,3
100...	1,35	1,1	13,5	14,7	11,7	20,0	21,0	51,5	18,4
0...	0	0	12,5	12,5	9,5	16,7	18,7	49,6	16,7
—100...	—1,18	—1,15	11,8	11,5	10,5	14,5	17,2	51,2	14,8
—200...	—2,31	—2,25	11,5	11,2	11,2	13,6	14,8	55,3	13,9
—300...	—3,3	—3,3	11,0	11,0	11,2	12,7	13,6	60	13,5
—400...	—4,35	—4,4	10,8	10,6	11,0	11,9	12,5	64,5	13,0
—500...	—5,4	—5,5	10,8	10,0	10,6	10,9	11,7	70	12,6
—600...	—6,4	—6,5	10,6	9,6	10,0	10,4	10,8	75	12,3
—700...	—7,4	—7,5	10,5	9,4	9,8	10,0	10,5	80	12
—800...	—8,35	—8,5	10,4	9,2	9,6	9,78	10,1	85	11,8
—900...	—9,30	—9,4	10,3	9,2	9,6	9,6	10,0	90	11,6
—1000...	—10,2	—10,4	10,2	9,5	9,6	9,95	9,9	94,5	11,3
—1100...	—11,0	—11,4	10,0	10,0	9,8	10,1	10,2	98	11,1

de la couche compacte est sensiblement constante. D'autre part, le fait remarqué par Bockris et coll. ([6]) que la valeur du minimum de la branche négative des courbes C(E) est indépendante de la nature du cation (lorsqu'il n'y a pas d'adsorption spécifique), ainsi que les remarques de Payne ([7]) et de nous-mêmes ([8]) sur la manière dont les valeurs des capacités dépendent de la nature du solvant conduisent à utiliser le modèle suivant de la couche

compacte : Entre les plans M et 2 ne se trouve qu'une monocouche de molécules de solvant orientées par le champ électrique. Dans le cas de l'acétonitrile le radical méthyl est alors en contact avec la cathode. La capacité du condensateur ainsi formé aurait pour valeur :

$$K^{M-2} = \frac{10^3 \varepsilon^{M-2}}{36\pi\delta},$$

ε^{M-2}, grandeur homogène à une constante diélectrique entre les plans M et 2;

δ, dimension de la molécule de solvant orientée.

En appliquant cette relation au $NaClO_4$ dans H_2O et CH_3CN pour des valeurs de δ de 3,72 Å pour H_2O et 5,1 Å pour CH_3CN nous obtenons des valeurs de ε^{M-2} comparables, 6,5 (H_2O), 6,7 (CH_3CN).

Dans le cas des solutions étudiées dans l'acétonitrile nous pouvons donc considérer comme satisfaisant ce modèle de structure de la couche double : A partir du plan M de l'électrode et au contact avec ce plan une couche de molécules de solvant orientées, puis la couche diffuse dans laquelle des ions de signe opposé à celui de l'électrode fortement attirés par celle-ci forment le plan d'approche 2 situé à une distance de l'électrode dont l'ordre de grandeur correspond à la dimension des molécules du solvant.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) P. Champion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 545.
(2) P. Champion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1159.
(3) D. C. Grahame et R. W. Whitney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1548.
(4) D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 441.
(5) J. R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1857.
(6) J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan et K. Muller, *Prog. Rocz. Soc.*, 274, A, 1963, p. 55.
(7) R. Payne, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Delahay ed., Interscience Publishers, New York, 7, chap. I, p. 1.
(8) P. Champion, *Thèse*, Paris, 1969.

(*Laboratoire d'Électrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris, 3e*)

SPECTROCHIMIE. — *Caractérisation d'une nouvelle transition de la molécule* $^{11}B^{35}Cl$ (*système* $^3\Pi_1 \to X^1\Sigma^+$). Note (*) de MM. **Joseph Lebreton**, **Louis Marsigny** et **Jacques Ferran**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle de deux bandes et une étude comparée entre les halogénures de bore et d'aluminium permettent d'identifier la transition « interdite » et de déterminer les constantes de l'état (σ, π) $^3\Pi_1$ de la molécule BCl :

$\nu_e = 20\,200\ \text{cm}^{-1}$; $\omega_e = 911\ \text{cm}^{-1}$; $x\omega_e \simeq 5{,}8\ \text{cm}^{-1}$; $B_e \simeq 0{,}699\ \text{cm}^{-1}$.

Généralités. — La transition $a\,^3\Pi_{1,0+} \to {}^1\Sigma^+$ de la molécule BBr a été observée récemment au cours d'une décharge du type Schuler, dans un mélange de trichlorure de bore et d'hélium (1). Le trichlorure de bore a été soumis à une décharge analogue, sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure.

Le système $A\,^1\Pi \to X\,^1\Sigma^+$, étudié par plusieurs auteurs, a été enregistré avec une intensité importante [(2) à (6)]. Après des poses de plusieurs heures sur plaques 103 *a*O, apparaît une séquence composée de trois bandes dégradées vers le violet, à 4 940,4, 4 923,1 et 4 906,4 Å.

L'intensité décroît rapidement de la bande située à 4 940,4 Å à la bande située à 4 906,4 Å, au point de rendre impossible l'analyse rotationnelle de cette dernière.

La structure de la bande la plus forte (4 940,38 Å) est caractéristique d'une transition $\Pi \to \Sigma$ qui sera identifiée au système $a\,^3\Pi_1$ (o) $\to X\,^1\Sigma^+$ (o) de la. molécule.

Analyse rotationnelle de la bande (o-o). — Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.

Bande o-o. (Unité : cm⁻¹).

J.	R_1(J).	Q_1(J).	P_1(J).	J.	R_1(J).	Q_1(J).	P_1(J).
3...	20 241,74	–	20 231,61	17...	65,47	40,54	16,84
4...	43,01	–	30,36	18...	67,42	41,14	16,00
5...	44,59	–	29,17	19...	69,39	41,74	15,22
6...	46,16	–	28,00	20...	71,42	42,44	14,48
7...	47,60	20 236,61	26,76	21...	73,53	43,01	13,81
8...	49,32	36,84	25,69	22...	75,00	43,84	13,10
9...	50,91	37,14	24,56	23...	77,70	(44,59)	12,48
10...	52,76	37,45	23,49	24...	79,83	45,37	11,24
11...	54,39	37,80	22,40	25...	82,10	46,16	(09,81)
12...	56,32	38,18	21,38	26...	84,18	47,03	–
13...	57,93	38,54	20,42	27...	86,61	47,92	–
14...	59,74	39,00	19,47	28...	87,87	48,85	–
15...	61,64	39,50	18,55	29...	88,96	49,82	–
16...	63,54	40,00	17,66	30...	91,21	–	–

L'étude du terme $\Delta_1 F''(J)$:

(I) $$\Delta_1 F''(J) = R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1)$$

fournit pour valeur de B″ [8] :

(II) $$B'' = 0{,}680_1 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur est pratiquement égale à celle de l'état $X\,^1\Sigma^+$ ($v = 0$) de la molécule $^{11}B\,^{35}Cl$ [[4], [5], [8]] :

$$B''_0 = 0{,}6806 \text{ cm}^{-1}.$$

L'état inférieur s'identifie alors à l'état fondamental $X\,^1\Sigma^+$ ($v = 0$). La valeur de B′ est obtenue par une méthode analogue, faisant intervenir $\Delta_1 F'$ [8] :

(III) $$\Delta_1 F'(J) = R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1),$$

(IV) $$B' = 0{,}696_3 \text{ cm}^{-1}.$$

L'origine ν_0 est calculée à l'aide de la formule (V) en portant y en fonction de $J^2(J+1)^2$:

(V) $$y = Q(J) - (B' - B'')\,J(J+1) = \nu_0 - (D' - D'')\,J^2(J+1)^2,$$

(VI) $$\nu_0 = 20\,235{,}7_0 \text{ cm}^{-1}.$$

Analyse partielle de la bande (1-1). — Seule la branche Q est analysable; la valeur de B′ — B″ est obtenue en portant Q (J) en fonction de J (J + 1) pour des valeurs de J assez faibles ($8 \leq J \leq 22$) :

$$B' - B'' = 0{,}0175 \text{ cm}^{-1}.$$

En prenant pour B″ la valeur B''_1 de l'état $^1\Sigma^+$ (0,6741 cm^{-1}), on obtient pour B′ et l'origine [[5], [8]] :

(VII) $$B' = 0{,}691_6 \text{ cm}^{-1}; \qquad \nu_0 = 20\,306{,}3 \text{ cm}^{-1}.$$

Nature de l'état supérieur. — La valeur de la fréquence de transition [résultat (XIII)] implique que l'état supérieur ne peut être que le complexe $(\sigma\pi)\,^3\Pi_1$. En effet, les rapports « énergie du triplet/énergie du singulet » valent respectivement 0,555 et 0,550 pour BBr et BCl [[1], [8]]. De plus, l'intensité de l'émission observée est encore plus faible que dans le cas de BBr.

Ce résultat était prévisible puisque l'opérateur de couplage spin-orbite H_{SO} de la molécule BX (X : Cl ou Br) croît avec le coefficient de couplage spin-orbite $\zeta(X)$ de l'halogène :

(VIII) $$-\zeta(\text{Br}) = 2\,456{,}7 \text{ cm}^{-1} \gg -\zeta(\text{Cl}) = 587{,}3 \text{ cm}^{-1}.$$

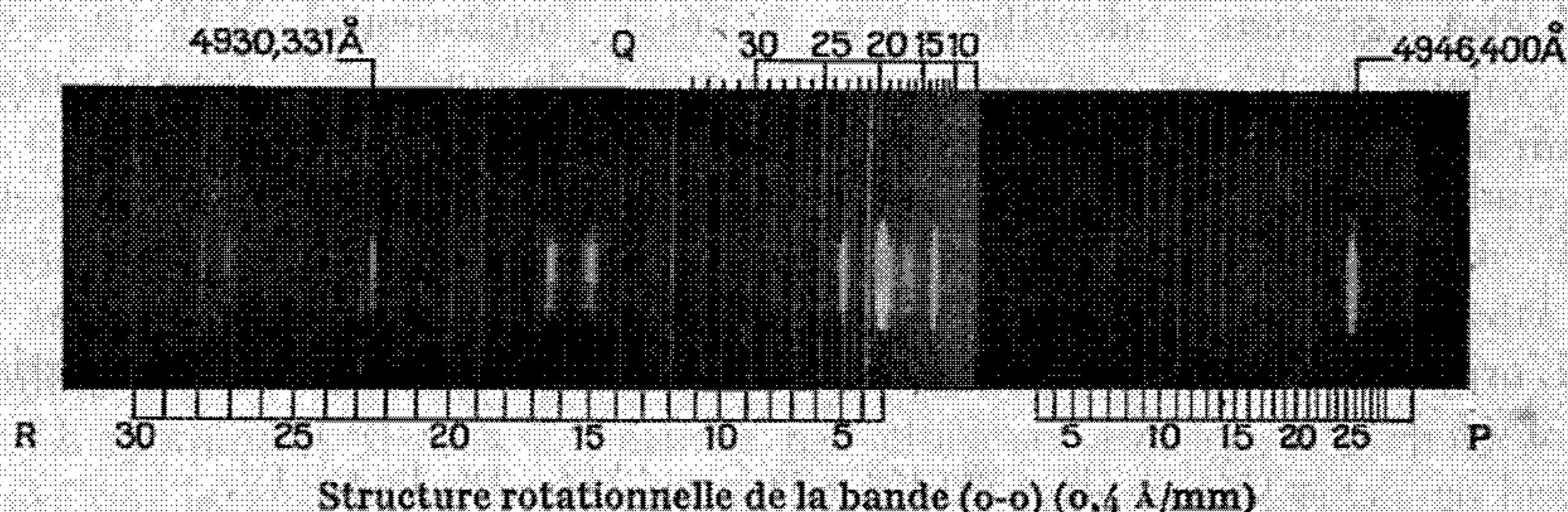
La fonction d'onde non normalisée du complexe $^3\Pi_1$ peut s'écrire :

(IX) $$\psi(BX) = \psi_T^0(^3\Pi_1) + \lambda\psi_S^0(^1\Pi_1),$$

ψ_T^0, ψ_S^0 : fonctions déperturbées du triplet et du singulet.

Il résulte de l'inégalité (VIII) que la fonction d'onde de BCl est moins « contaminée » par ψ_S^0 que celle de BBr : le moment de la transition s'en trouve très affaibli.

ATTRIBUTION DES NOMBRES VIBRATIONNELS DE L'ÉTAT SUPÉRIEUR. — L'état supérieur étant le complexe : $a\,^3\Pi_1$, la valeur de B'_e doit être sensiblement égale à celle du complexe $A\,^1\Pi$ issu de la même configuration $\sigma\pi$. Ceci implique que r'_e soit très voisin de r''_e et que la séquence $\Delta v = 0$ soit nécessairement intense. La séquence observée étant unique, elle correspond à $\Delta v = 0$.



Structure rotationnelle de la bande (o-o) (o,4 Å/mm)

Les résultats (IV) et (VII) deviennent :

(X) $B'_0 = 0,696_3\ \text{cm}^{-1}$; $B'_1 = 0,691_8\ \text{cm}^{-1}$;

(XI) $B'_e = 0,698_6\ \text{cm}^{-1}$; $\alpha'_e = 0,004_7\ \text{cm}^{-1}$.

Une estimation de α_e, à partir de la formule de Pekeris, donne d'ailleurs 0,006 cm^{-1} comme limite supérieure de la valeur de α_e; les constantes B_e, ω_e et $x\omega_e$, utilisées dans la formule, sont tirées des résultats (XI) et (XIII).

Une comparaison entre les valeurs de B_e, relatives aux états $A\,^1\Pi$ et $^3\Pi_1$ des molécules du type BX et AlX, est faite dans le tableau II [(1), (4), (5), (7)] :

TABLEAU II.

	$B_e\,(^3\Pi_1)$ (cm^{-1}).	$B_e\,(^1\Pi)$ (cm^{-1}).	$\frac{\Delta B_e}{B_e\,(^1\Pi)}$ (%).
AlCl	0,250	0,259	—3,5
BCl	$0,698_6$	0,7054	—0,9
AlBr	0,164	0,1555	+5,5
BBr	0,507	0,501	+1,2

Un simple examen du tableau précédent montre que la valeur de B'_e s'intègre parfaitement dans l'ensemble des résultats et justifie les attributions proposées [(X) et (XI)].

CONSTANTES DE L'ÉTAT $(\sigma\pi)\,^3\Pi_1$. — Les origines de bandes sont données dans le tableau III [sauf pour la bande (2-2) où il s'agit de la tête].

TABLEAU III.

Origine des bandes. Unité : cm^{-1}.

v	0.	1.	2.
$\nu_{v,v}$	20 235,$_{70}$	20 306,$_3$	20 375,$_7$

La formule (XII) permet d'obtenir les constantes de l'état supérieur (XIII), celles de l'état inférieur étant connues avec précision [(3), (4), (5), (8)] :

(XII) $$\nu_{v,v} = \nu_e + (\omega'_e - \omega''_e)\left(v + \frac{1}{2}\right) - (x'\omega'_e - x''\omega''_e)\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots,$$

(XIII) $$\nu_e = 20\,200\ \text{cm}^{-1}; \quad \omega_e = 911\ \text{cm}^{-1}; \quad x\omega_e = 5,7\ \text{cm}^{-1}.$$

L'erreur probable sur ν_e et ω_e vaut sensiblement 1 cm^{-1}, celle sur $x\omega_e$ est de l'ordre de 0,5 cm^{-1}.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) L. LEBRETON, L. MARSIGNY et G. BOSSER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1113.
(2) W. JEVONS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 106, 1924, p. 174.
(3) E. MIESCHER *Helv. Phys. Acta*, 8, 1935, p. 279.
(4) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta*, 9, 1936, p. 693.
(5) G. HERZBERG et W. HUSHLEY, *Canad. J. Res.*, A, 19, 1941, p. 127.
(6) G. PANNETIER, GOUDEMAND, DESSEAUX et ARDITI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1201.
(7) D. SHARMA, *Astrophys. J.*, 113, 1951, p. 219.
(8) G. HERZBERG, *Spectra of diaiomic molecules*, I.

(*Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,*
Faculté des Sciences,
Parc de Grandmont, 37-*Tours,*
Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Immunité des aciers inoxydables de très haute pureté vis-à-vis de la corrosion sous tension.* Note (*) de MM. **Manuel da Cunha Belo**, **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Les aciers inoxydables austénitiques à 18 % de chrome et 14 % de nickel, élaborés dans des conditions permettant d'atteindre une pureté très élevée, sont rigoureusement insensibles à la corrosion sous tension dans la solution bouillante de chlorure de magnésium. Le rôle bénéfique de la purification très poussée des alliages se manifeste à la fois sur les processus d'initiation et de propagation des fissures.

Des travaux antérieurs ont montré que l'amélioration de la pureté des aciers inoxydables du type 18/10 avait une influence favorable sur la résistance de ces alliages à la corrosion sous tension dans la solution bouillante de chlorure de magnésium [(1), (2)]. Toutefois, jusqu'à présent, on observait que même les alliages les plus purs de ce type restaient légèrement sensibles à la corrosion sous contrainte. On pouvait se demander, dans ces conditions, si l'aptitude à la fissuration par corrosion sous tension n'était pas, en définitive, une « propriété » intrinsèque des structures austénitiques de composition voisine de 18 % de chrome et 10 % de nickel.

Une nouvelle technique d'élaboration fondée sur la fusion au four à plasma inductif de métaux de pureté très élevée (métaux de zone fondue) nous a permis récemment de franchir une nouvelle étape dans la purification des métaux et des alliages, notamment des alliages ferreux (3). Cette amélioration résulte, en particulier, des températures très élevées atteintes par le matériau, du choix judicieux de l'atmosphère plasmagène et de l'absence de creuset réfractaire.

Pour éviter la transformation martensitique au cours du refroidissement, les aciers inoxydables préparés pour cette étude contiennent au minimum 14 % de nickel. Les lingotins obtenus sont laminés fortement et les tôles sont recuites sous vide pendant 30 mn à 1050°C. La teneur globale en impuretés métalliques des aciers est extrêmement faible, inférieure ou égale à quelques 10^{-6} en poids au total, et celle des impuretés métalloïdiques, carbone, oxygène, azote, soufre et phosphore est très faible elle aussi (inférieure à 10.10^{-6} pour chacune d'entre elles). La limite élastique de ces aciers hypertrempés est relativement peu élevée (10 à 11 kg/mm²). Les éprouvettes d'acier inoxydables sont soumises sous contrainte de flexion élevée (33 kg/mm²) au test de corrosion sous tension dans le chlorure de magnésium bouillant (154°C). Aucune éprouvette d'acier élaborée au four à plasma ne s'est rompue au cours d'essais d'au moins 1000 h alors que, dans les mêmes conditions, un acier élaboré sous vide à partir des mêmes matériaux de base présente une durée de vie d'environ 50 h et qu'un acier 18/10 de provenance industrielle ne résiste que quelques heures.

On admet que le phénomène de corrosion sous tension comporte deux étapes successives : la formation superficielle ou « initiation » des fissures, puis la propagation transgranulaire de celles-ci dans l'alliage. Bien qu'intimement liées, ces deux étapes correspondent à des mécanismes électrochimiques différents [4] : l'initiation résulte de la nature particulière de la couche passive superficielle formée au contact du réactif et sur la nature de laquelle nous aurons l'occasion de revenir prochainement ; la propagation serait due à la dissolution anodique du fond de la fissure selon des trajets



Fig. 1. — Partie supérieure : acier inoxydable industriel.
Partie inférieure : acier inoxydable de très haute pureté (G × 275).

préférentiels « sensibilisés » par la ségrégation de certaines impuretés (trajets constitués notamment par certains plans de glissement). On peut se demander dans quelle mesure l'impossibilité d'initiation des fissures au niveau du film formé en surface exclut l'existence de trajets sensibles dans la matrice d'acier austénitique de très haute pureté.

Pour répondre à cette question nous avons préparé par soudure par bombardement électronique puis colaminage à chaud un matériau constitué de deux couches d'acier industriel 18/10 sensible à la corrosion sous tension recouvrant une couche d'acier inoxydable 18/14 de très haute pureté. Un tel matériau composite permet d'étudier la résistance de l'austénite de pureté élevée à la propagation des fissures initialement formées dans l'austénite externe moins pure. La micrographie de la figure 1 montre l'aspect de la fissuration du matériau après séjour prolongé sous contrainte dans le chlorure de magnésium ; on observe l'arrêt très net de la propagation des fissures au niveau de la couche d'acier pur.

A la dissolution sélective des plans cristallographiques sensibles de l'alliage industriel succède, dans l'acier de haute pureté, un type de corrosion totalement différent : une dissolution anodique généralisée extrêmement lente (*fig.* 2). Ce comportement indique une absence complète de trajet sensible dans les austénites très pures.

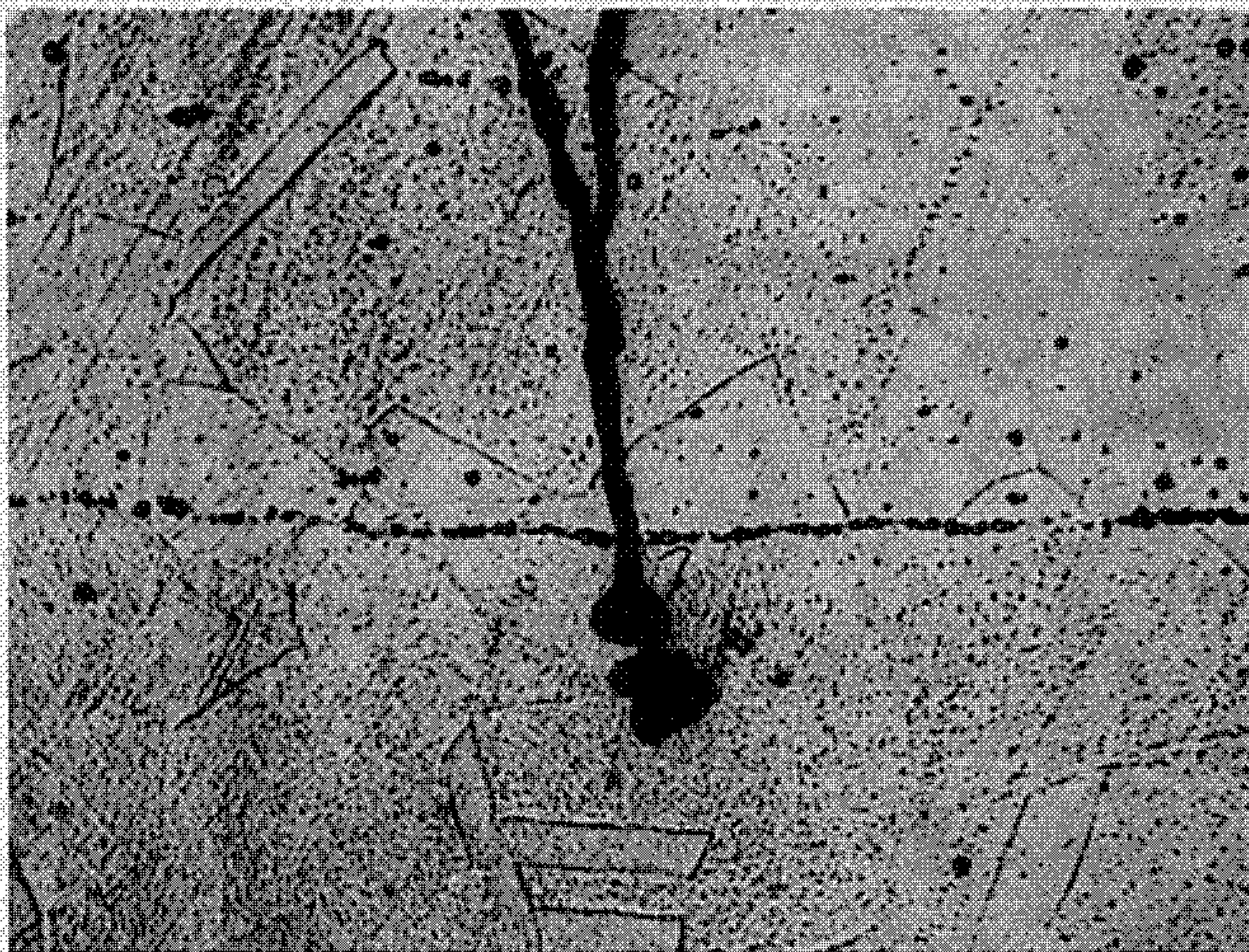


Fig. 2. — Micrographie montrant la modification radicale du mécanisme de corrosion au contact de l'acier de pureté élevée (G × 800).

En conclusion, les aciers inoxydables du type 18/10 d'une pureté suffisamment élevée sont rigoureusement insensibles à la fissuration sous contrainte. L'immunité de ces alliages très purs est totale aussi bien du point de vue de l'initiation que de celui de la propagation des fissures.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) H. H. Uhlig, R. A. White et J. Lincoln, *Acta Met.*, 6, 1957, p. 473.
(2) M. Cunha Belo, J. Montuelle et G. Chaudron, 8e *Colloque de Métallurgie spéciale*, p. 117, édité par les Presses Universitaires de France, 1964.
(3) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.
(4) J. Montuelle, M. Cunha Belo, Ph. Berge et D. Colin, Rapport EURAEC no 2064, édité par la Communauté Européenne de l'Énergie atomique, 1969.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Boucles parfaites et imparfaites dans* $AuCu_3$ *trempé et recuit au-dessus de la température de transition ordre-désordre.* Note (*) de MM. **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage $AuCu_3$ trempé puis recuit à 415°C présente des défauts de Frank en forme parallélogramme qui se transforment en boucles coin parfaites au cours du recuit.

La formation de nombreux défauts a déjà été observée dans l'alliage $AuCu_3$ trempé et recuit à basse température (environ 150°C) [(1), (2), (3)]. Ces défauts consistent essentiellement en boucles de Frank triangulaires et hexagonales. L'alliage $AuCu_3$ semble ainsi faire la jonction entre les métaux dont les boucles de Frank se présentent sous forme hexagonale, par exemple l'aluminium (4), et ceux dont les boucles de Frank sont triangulaires comme le nickel (5).

Peu d'essais de recuits à haute température au-dessus de la température de transition ordre-désordre ont encore été effectués. Dans nos expériences antérieures à haute température, nous n'avions noté que peu de différence avec les recuits à basse température, à cela près que nous observions l'apparition de boucles parfaites en forme de losange et de défauts complexes [(2), (3)]. Récemment, une étude approfondie des recuits au-dessus de la température de transition ordre-désordre a montré l'apparition d'un grand nombre de boucles parfaites en forme de losange dans les plans $\{110\}$, ainsi que des boucles parfaites dans les plans $\{013\}$ et $\{111\}$ (6). Nous présentons ici des résultats relatifs à des défauts en cours d'évolution obtenus grâce à un recuit bref.

Sur la micrographie 1, on peut voir une boucle A parfaite en forme de losange dans le plan $(01\bar{1})$. Son vecteur de Burgers est $a/2\ [01\bar{1}]$: elle est donc coin et ses côtés sont respectivement parallèles à $[\bar{2}11]$ et à $[211]$. Ces directions et le vecteur de Burgers ont été déterminés à l'aide d'autres micrographies de la même plage fortement inclinées par rapport à celle que nous présentons. Quant aux boucles de Frank B et C, elles se situent respectivement dans les plans $(11\bar{1})$ et $(\bar{1}1\bar{1})$ symétriques par rapport au plan de projection $(01\bar{1})$. Les boucles B pour lesquelles $\vec{g}.\vec{b} = 2/3$ ont leur dislocation bordant la faute éteinte alors que cette dislocation demeure visible pour les boucles C où $\vec{g}.\vec{b} = -2/3$. Comme pour les défauts de Frank hexagonaux ou triangulaires, les côtés des boucles imparfaites B et C sont parallèles à des directions $\langle 110 \rangle$. Sur la micrographie 2, on peut observer une boucle de Frank D de forme bien connue et des boucles B

et C analogues à celles de la micrographie 1. La boucle parfaite en forme de triangle E se situe dans le plan $(01\bar{1})$ et elle a pour vecteur de Burgers $a/2\ [01\bar{1}]$. De même que la boucle A de la micrographie 1, elle est coin. Le fait que les boucles A et E soient visibles malgré $\vec{g}.\vec{b} = 0$ est dû ici à un phénomène de contraste résiduel.

Discussion. — Les boucles A (micrographie 1) et E (micrographie 2) sont du type de celles déjà rencontrées dans cet alliage ([6]). Le fait qu'elles se forment par glissement à partir de boucles parfaites dans les plans {111}

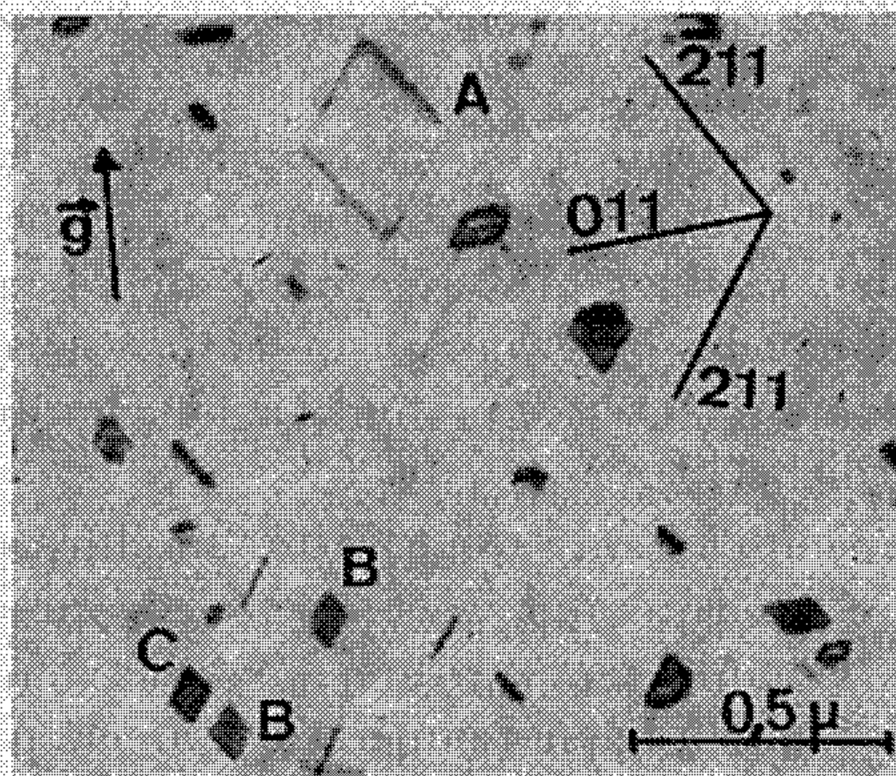


Fig. 1. — $AuCu_3$ trempé et recuit 30 mn à 415°C.

Le plan de la figure est $(01\bar{1})$ avec $\vec{g} = [200]$.

ne laisse plus aucun doute. Une discussion a déjà été menée sur ce sujet ([6]). Cependant, le point obscur était de savoir si les boucles du type A (micrographie 1) se formaient à partir d'hexagones de Frank comme le supposent Makin et Hudson ([7]). La présence de boucles imparfaites en forme de losange ou de parallélogramme résout le problème en ce qui concerne $AuCu_3$. En effet, on peut admettre que, dans un premier temps, une boucle de type B devient parfaite par balayage de la faute par une dislocation de Shockley. En effet, la nucléation de celle-ci sur le défaut est favorisée par l'agitation thermique due à la haute température de recuit. Ensuite la boucle parfaite en forme de losange ainsi formée subit un glissement conservatif qui l'amène dans un plan {110} qui correspond au périmètre minimal pour la boucle. Celle-ci est alors coin. Un schéma analogue est valable pour les triangles E formés à partir de boucles de Frank triangulaires. Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer la raison de la présence généralement constatée de boucles parfaites en forme de losange ou de parallélogramme lors de recuits à haute température dans divers

métaux et alliages. En effet, dans les recuits à basse température on constate la présence de boucles imparfaites hexagonales ou triangulaires, ou les deux, pratiquement à l'exclusion de tout défaut de Frank en forme de losange. L'alliage $AuCu_3$ n'échappe pas à cette règle [(1), (2)]. Cependant, lorsqu'on élève ensuite la température de recuit des défauts hexagonaux disparaissent par montée, en gardant leur forme ou en prenant une forme arrondie (8). Les défauts de Frank triangulaires que l'on constate être plus stables que les hexagones [(8), (9)], peuvent alors devenir

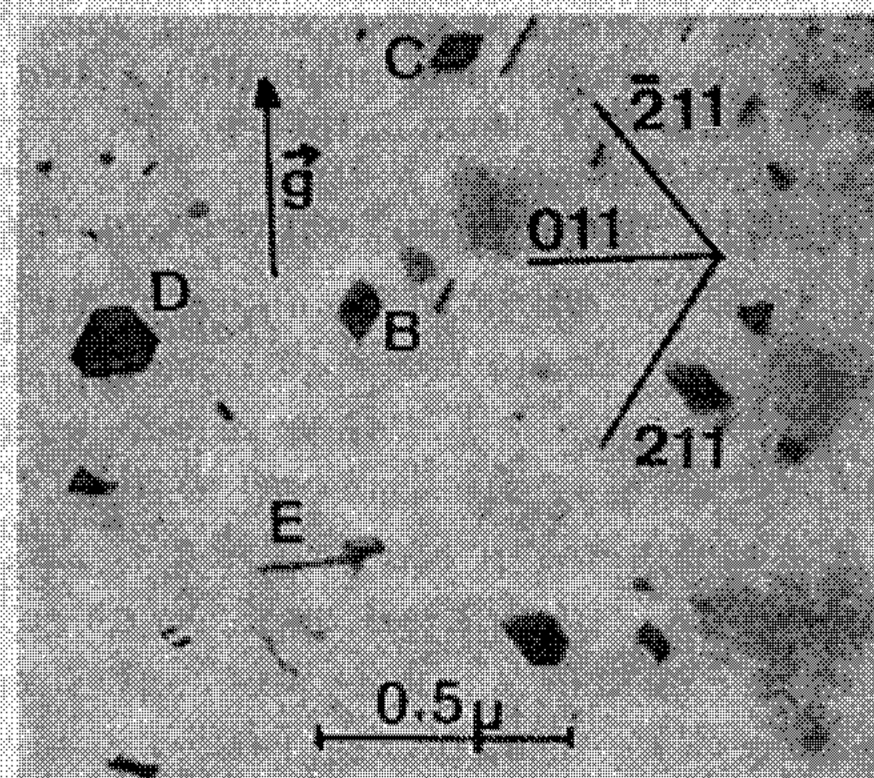


Fig. 2. — $AuCu_3$ trempé et recuit 30 mn à 415°C.

Même plage que la figure 1. Le plan de la figure est $(01\bar{1})$ avec $\vec{g} = [200]$.

parfaits par balayage du défaut par une dislocation de Shockley ainsi que les losanges dont la formation ne s'effectue pas à une basse température de recuit. Ceci est parfaitement en accord avec une plus grande stabilité des angles de 60° bordant un défaut de Frank par rapport à ceux de 120°.

En résumé, pour l'alliage $AuCu_3$, on observe essentiellement des boucles de Frank hexagonales et triangulaires lors de recuits à basse température (150°C). Lorsque l'on élève la température de recuit vers 415°C, il se forme en plus des boucles précitées des boucles en forme de losange ou de parallélogramme qui deviennent rapidement parfaites : c'est la raison pour laquelle nous avons observé de nombreuses boucles parfaites en forme de losange dans $AuCu_3$ recuit plus longtemps à 415°C (6). Il ne semble pas d'ailleurs que le phénomène étudié ici soit particulier à l'alliage $AuCu_3$. On peut penser, au contraire, que la présence de défauts de Frank hexagonaux à basse température de recuit et de boucles parfaites en forme de losange à haute température de recuit, dans l'aluminium par

exemple, correspond aux mêmes phénomènes que ceux que nous décrivons ci-dessus, l'absence de défauts de Frank en forme de losange, dans ce cas, pouvant provenir d'une nucléation plus facile de la dislocation de Shockley et d'une énergie de défaut d'empilement plus élevée.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) A. CAMANZI, G. SCHIANCHI et E. RIMINI, *Phil. Mag.*, 16, 1967, p. 1207.
(2) M. THOMÉ, *Thèse*, Paris, 1968.
(3) M. CONDAT, M. THOMÉ, Y. CALVAYRAC et M. FAYARD, *Proceedings of the* 3rd *Bolion Conferenee*, 1969, p. 125.
(4) M. H. LORETTO, L. M. CLAREBROUGH et P. HUMBLE, *Phil. Mag.*, 1966, p. 953.
(5) P. HUMBLE, M. H. LORETTO et L. M. CLAREBROUGH, *Phil. Mag.*, 15, 1967, p. 297.
(6) M. CONDAT et M. FAYARD, proposé pour publication à *Acta Metallurgica.*
(7) M. J. MAKIN et B. HUDSON, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 447.
(8) M. CONDAT et M. FAYARD (à paraître).
(9) L. M. CLAREBROUGH, P. HUMBLE et M. H. LORETTO, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 1135.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 221,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

MÉTALLURGIE. — *Calcul de la vitesse de croissance cristalline en solvant métallique.* Note (*) de MM. **Claude Potard** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le calcul de la vitesse de croissance cristalline en solvant métallique est effectué par une méthode intégrale. L'interface est plane et le régime de transport de masse est purement diffusionnel. L'application de ce calcul a été faite au système CdTe. L'existence d'une valeur maximale de la vitesse permet de définir une condition de stabilité de l'interface plane pendant la cristallisation.

La croissance d'un cristal à partir d'un germe initialement en équilibre thermodynamique avec la solution peut être obtenue en déplaçant lentement cet équilibre par un abaissement contrôlé de la température du système. Le problème majeur de la stabilité de l'interface solide-liquide, comme dans le cas de la solidification directe à partir du bain fondu, est déterminé, toutes choses égales d'ailleurs, par la vitesse de croissance du cristal. Mais à l'inverse de cette dernière méthode, la vitesse n'est pas un paramètre qui peut être imposé expérimentalement, elle est en effet déterminée principalement par les flux de diffusion de matière dans la solution. La connaissance *a priori* de cette vitesse, notamment dès les premiers instants de la cristallisation, permet de déterminer les conditions pratiques de croissance nécessaires à l'obtention d'un cristal de bonne perfection :

— vitesse de refroidissement du four (ou de défilement mécanique à travers le gradient thermique);

— gradient thermique minimal à l'interface solide-liquide nécessaire pour éviter la surfusion constitutionnelle.

Le calcul de la vitesse de cristallisation est un problème de diffusion avec changement de phase, à conditions limites variables. Différents auteurs [(1), (2), (3)] ont fait l'analyse du problème, mais en se limitant aux couches d'épitaxie qui sont élaborées à partir d'un milieu liquide limité dans lequel croît un cristal d'épaisseur négligeable à une vitesse de croissance très faible. Dans ce qui suit une solution approchée au problème plus général de la croissance cristalline sans limitation d'épaisseur, qui tient compte des conditions réelles de croissance, est développée.

On considère la croissance unidirectionnelle d'un germe à partir d'une solution binaire où la vitesse de croissance $V(t)$ est limitée par le transport purement diffusionnel du constituant mineur. Le système initialement en équilibre thermodynamique est refroidi par programmation du four à une vitesse constante : $T = T_0 - \beta t$. La surfusion cinétique est supposée nulle; l'équilibre thermodynamique est ainsi réalisé à chaque instant à l'interface. Si le liquidus du diagramme de phases suit généralement une loi de solubilité du type : $\ln X = A - (B/T)$ (X = fraction atomique

en soluté), il en résulte : $\ln X = A - B/(T_0 - \beta t)$. Pendant les premiers instants de la croissance ($\beta t \ll T_0$) un développement par rapport au temps, limité au premier ordre, conduit à une concentration d'interface :

$$C_e(t) = C_\infty e^{-\alpha t}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{B\beta}{T_0^2},$$

C, concentration molaire (en mole.cm^{-3}).

Le profil des concentrations du soluté dans le liquide à un instant donné a l'allure représentée sur la figure 1.



Fig. 1.

On définit :

C_∞, concentration dans le liquide à $x = \infty$;

C_e, concentration dans le liquide adjacent à l'interface;

$S(t)$, abscisse de l'interface.

Dans le milieu $S < x < \infty$ l'équation de diffusion classique :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{1}$$

s'applique car les axes de référence sont stationnaires par rapport au liquide. La solution analytique de cette équation dans ces conditions limites variables n'est pas connue. La méthode de calcul adoptée est une méthode intégrale [4]. L'équation intégrale est obtenue par intégration de la relation (1) entre $S(t)$ et $\delta(t)$

$$D \int_{S(t)}^{\delta(t)} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx = \int_{S(t)}^{\delta(t)} \frac{\partial C}{\partial t} dx, \tag{2}$$

$\delta(t)$ est la distance à partir de laquelle le liquide n'est plus perturbé par la diffusion. $\delta(t)$ est tel que

$$\left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}\right)_{\delta(t)} = 0.$$

La distribution de soluté dans le liquide entre S et δ est décrite par un polynôme du 2e degré :

$$C(x, t) = a(t) + b(t)x + c(t)x^2.$$

Cette forme de solution de l'équation intégrale constitue, comme nous le verrons plus loin, une bonne approximation.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} t=0\left\{\begin{array}{l} S=0, \\ \delta=0, \\ C_e(0)=C_\infty ; \end{array}\right. \qquad t>0\left\{\begin{array}{l} x=S(t), \quad C_e=C_\infty e^{-\alpha t}, \\ \dfrac{dS}{dt}\left[\dfrac{1}{\rho}-C_e(t)\right]=D\left(\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)_{S(t)}, \\ x=\delta(t), \quad C=C_\infty, \left(\dfrac{\partial C}{\partial x}\right)_\delta=0, \end{array}\right. \end{array}\right.$$

ρ, volume molaire du soluté à l'état solide.

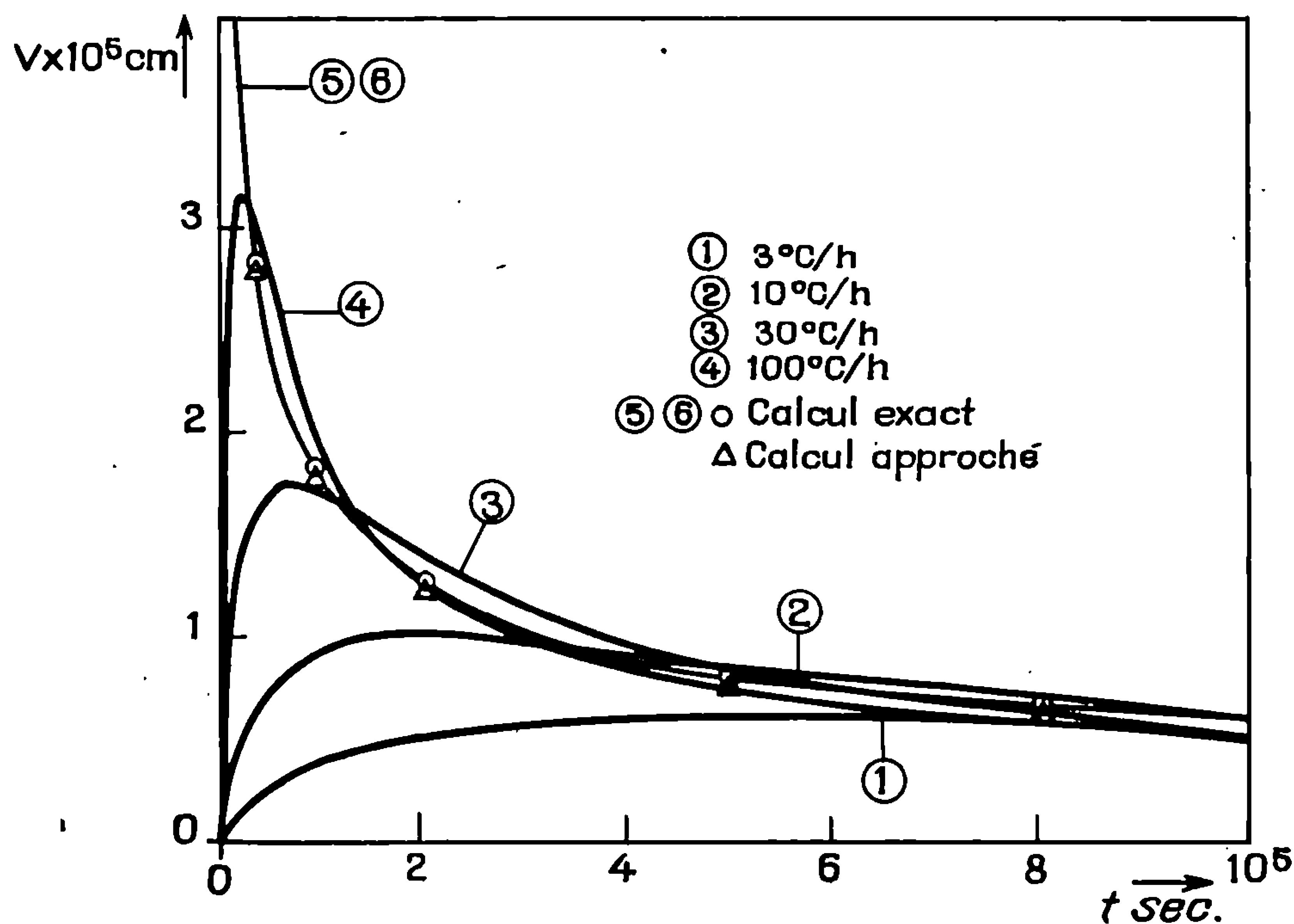


Fig. 2.

En tenant compte de ces conditions aux limites, $C(x, t)$ peut se mettre sous la forme

$$(4)\qquad C(x, t)-C_\infty=C_\infty(e^{-\alpha t}-1)\left(\frac{\delta-x}{S-\delta}\right)^2.$$

Les équations (2), (3) et (4) jointes aux conditions précédentes conduisent à l'expression de la vitesse de cristallisation,

$$\frac{dS}{dt}=\left(\frac{D\alpha}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(1-e^{-\alpha t})^2}{(b-e^{-\alpha t})\left\{\dfrac{b-1}{b}\left[(1-b)^2\ln\dfrac{b-e^{-\alpha t}}{b-1}-b(1-e^{-\alpha t})+\alpha t\right]\right\}^{\frac{1}{2}}},$$

avec

$$b=\frac{1}{\rho C_\infty}.$$

Ce résultat a été appliqué au calcul de la vitesse de cristallisation du composé Cd-Te à partir d'une solution riche en cadmium.

Pour une composition de 90 at. % en cadmium, la température d'équilibre est $T_0 = 895°C$. Dans cette région du diagramme de phases, le liquidus suit la loi

$$\ln X_{T_0} = 14,70 - \frac{18,25.10^3}{T}.$$

En prenant $D_{T_0} = 5.10^{-5}$ cm²/s, nous avons tracé, sur la figure 2, les courbes de vitesse de cristallisation théoriques correspondant à des allures de refroidissement du four de 100, 30, 10 et 3°C/h.

Afin de s'assurer de la validité de la méthode utilisée, le calcul de la vitesse de cristallisation dans le cas simplifié d'une sursaturation constante de la solution a été effectué; le résultat obtenu est comparé, sur la figure 2, à celui déduit d'une méthode de résolution exacte de ce problème particulier ([5]).

La superposition des courbes (5), (6), atteste l'accord excellent entre les deux méthodes. La figure 2 montre que la vitesse de cristallisation passe par un maximum. Ce maximum peut être interprété par le fait, qu'au début de la cristallisation, le flux de diffusion augmente rapidement en vertu de la décroissance exponentielle de la concentration à l'interface en fonction du temps, puis la zone de métal liquide, siège de diffusion limitée par $\delta(t)$, augmente, ce qui entraîne une diminution du flux de diffusion donc de la vitesse de croissance. La forme exponentielle de la concentration à l'interface en fonction du temps explique, de plus, que le maximum de vitesse est d'autant plus grand et d'autant plus vite atteint que la vitesse de refroidissement est grande.

La connaissance préalable de cette vitesse maximale présente un intérêt pratique dans l'élaboration de cristaux en solution. En effet, elle permet de déduire le gradient de concentration maximal dans le liquide adjacent au cristal auquel correspond un gradient de température critique qui doit être dépassé afin de conserver une interface plane stable pendant toute la cristallisation.

(*) Séance du 8 février 1971.

([1]) M. B. Small et J. F. Barnes, *J. Crystal Growth*, 5, 1969, p. 9-12.
([2]) W. A. Tiller et C. Kang, *J. Crystal Growth*, 2, 1968, p. 345-355.
([3]) H. T. Minden, *J. Crystal Growth*, 6, 1970, p. 228-236.
([4]) T. R. Goodman, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 30, 1958, p. 335-342.
([5]) J. Crank, *The Mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1967, p. 99.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
C. E. A., S. D. M.,
Département de Métallurgie,
chemin des Martyrs,
38-*Grenoble*
et *Laboratoire de Thermodynamique*
et Physicochimie métallurgiques
associé au C.N.R.S., E.N.S.E.E.G.,
18, *rue Hoche,*
38-*Grenoble, Isère.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la décarburation du molybdène par recuit sous pression réduite d'oxygène.* Note (*) de M. **Jean-Paul Touboul**, Mme **Léa Minel** et M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

La teneur en carbone dans des plaques de molybdène de 1 mm d'épaisseur a été abaissée à moins de $0,3.10^{-6}$ par recuit de 1 h à 1800°C sous une pression de 2.10^{-6} Torr d'oxygène. La cinétique de décarburation est contrôlée par la diffusion du carbone au sein du métal.

Le molybdène commercial de qualité fondu sous vide renferme généralement 400.10^{-6} de carbone en poids. Ce carbone est présent dans les plaques laminées sous forme de petits globules de carbure Mo_2C dispersés au sein de la matrice de molybdène [1].

La décarburation du molybdène est généralement réalisée par recuit sous courant d'hydrogène « humide » à la pression atmosphérique, l'agent décarburant étant la vapeur d'eau. Nous avons préféré effectuer le traitement sous pression réduite d'oxygène : les échantillons sont chauffés par effet Joule dans une enceinte où la pression résiduelle est abaissée à 2.10^{-7} Torr et où l'oxygène est introduit au moyen d'une fuite réglable.

Tableau.

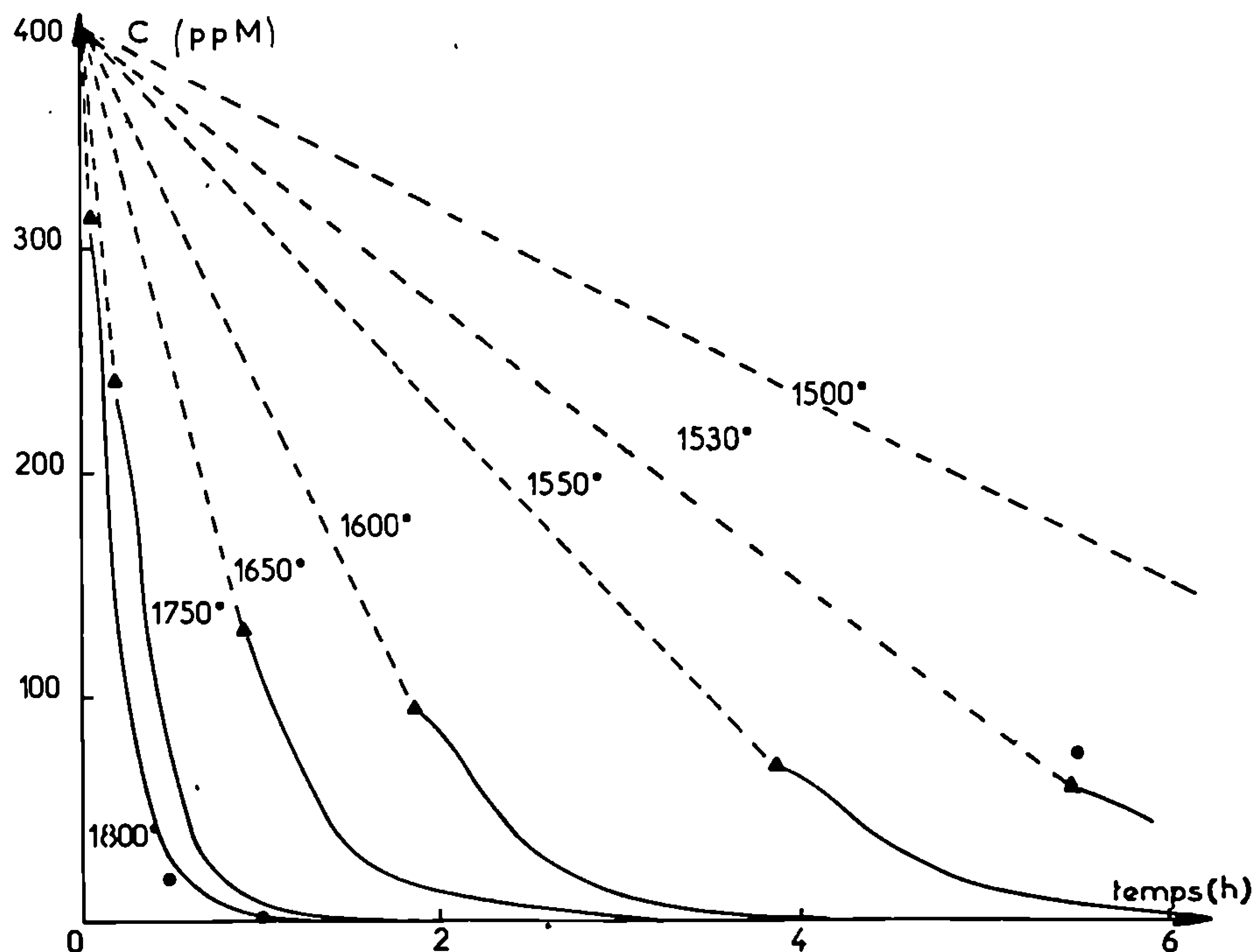
Température (°C)	1500.	1530.	1550.	1600.	1650.	1700.	1750.	1800.
$D (10^{-6} cm^2.s^{-1})$	0,31	0,37	0,42	0,57	0,76	1,0	1,3	1,6
$C_s (10^{-6}$ en poids)	47	59	68	95	130	176	235	308
t_s	8 h 25	5 h 25	4 h	2 h	1 h	27 mn	11 mn	4 mn
$t(0,1.10^{-6})$	14 h	10 h 20	8 h 30	5 h 20	3 h 40	2 h 30	1 h 50	1 h 30

Deux facteurs contrôlent la réaction : la pression d'oxygène et la température de l'éprouvette. En supposant que la pression d'oxygène régnant dans l'enceinte soit suffisante pour éliminer tout le carbone présent en surface, la purification sera liée à la vitesse de diffusion de cet élément au sein du métal. Lorsque la concentration initiale en carbone C_0 est supérieure à la limite de solubilité C_s, à la température de traitement T, l'excès de carbone $(C_0 - C_s)$ correspond aux précipités qui ne se sont pas redissous lors de l'élévation de température. Deux cinétiques distinctes doivent alors être envisagées successivement : l'élimination des précipités, puis la décarburation en milieu monophasé.

Si D est le coefficient de diffusion du carbone à la température T, la disparition complète de précipités répartis de façon homogène dans une plaque d'épaisseur e demande un temps t_s tel que

$$t_s = \frac{1}{2}\,\frac{C_0 - C_s}{D.C_s}\left(\frac{e}{2}\right)^2,$$

le calcul montre que tout se passe comme si, en régime stationnaire, la même quantité de précipités se répartissait par moitié au 1/4 et au 3/4 de l'épaisseur de la plaque. Ce résultat est obtenu en négligeant la variation de concentration dans la zone exempte de précipités. Cette approximation est d'autant plus justifiée que la limite de solubilité est plus faible, c'est-à-dire que la température est plus basse et que le temps t_s est plus



Courbes d'élimination du carbone au cours des recuits isothermes.
▲ Limite de solubilité;
● Points expérimentaux.

long. La seconde cinétique, en milieu monophasé, est bien connue. Pour autant que la quantité Dt/e^2 soit supérieure à 6.10^{-2}, la concentration dans le plan médian $C(t)$ est donnée à 1 % près par la relation

$$C(t) = \frac{4\,C_0}{\pi} \exp - \pi^2 \frac{Dt}{e^2}.$$

Cette solution suppose qu'au départ la concentration C_0 est uniforme alors qu'après dissolution des précipités, il existe déjà un gradient et que la concentration C_0 n'est égale à C_s que dans le plan médian. L'erreur commise en appliquant la formule dans ces conditions est de signe opposé à celle que nous avons tolérée dans la première cinétique et la compense partiellement.

Le coefficient de diffusion du carbone et la limite de solubilité de cet élément ont été déduits des formules de Rudman (²). Sachant que nos échantillons ont une teneur initiale de 400.10^{-6} et une épaisseur de 1 mm nous avons calculé, pour diverses températures de traitement, le temps nécessaire à la dissolution complète des précipités (t_s) ainsi que celui nécessaire pour abaisser la teneur en carbone à $0{,}1.10^{-6}$ (tableau). La variation de concentration, calculée en fonction du temps, est donnée dans la figure. Une pression d'oxygène de 2.10^{-5} Torr (7.10^{15} molécules.cm^{-2}.s^{-1}) est suffisante pour éliminer le flux de carbone arrivant en surface par diffusion tant que la température ne dépasse pas 1800°C : tous nos essais ont été effectués sous cette pression. Une élévation de la pression d'oxygène augmenterait la perte en molybdène due à la volatilisation de l'oxyde formé; sous 2.10^{-5} Torr d'oxygène celle-ci ne peut dépasser 10^{-2} mm/h.

Nous avons également porté sur la figure les points expérimentaux correspondant aux dosages de carbone obtenus par activation aux photons γ (³). Après traitement à 1800°C, il existe une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées 17 ± 2.10^{-6} contre 33.10^{-6} après 30 mn et $\leqq 0{,}3.10^{-6}$ contre 10^{-6} après 1 h. Il n'en est pas de même après le traitement de 5 h 30 mn à 1550°C où l'analyse donne 76 ± 10^{-6} et le calcul 8.10^{-6} mais cette différence s'explique facilement par une erreur de 20°C sur la détermination pyrométrique de la température puisqu'à 1530°C la valeur calculée est de 59.10^{-6}.

Dans les conditions opératoires que nous avons employées, la purification du molybdène en carbone est contrôlée par la diffusion de cette impureté au sein du métal; une élévation de la température de recuit accélère la réaction de décarburation. La température doit cependant être maintenue à une valeur minimale compatible avec un temps de traitement raisonnable sous peine d'accroître la teneur en oxygène. Lors des traitements oxydants, le molybdène peut en effet dissoudre cet élément jusqu'à saturation à cette température.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(¹) J.-P. Touboul, P.-J. Lhomme, J. Le Héricy et J.-P. Langeron, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, 1967, p. 489.

(²) P. S. Rudman, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1949.

(³) Ces dosages ont été effectués par M. G. Revel.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du « marcoumar »*. Note (*) de MM. **Georges Bravic**, **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de l'antivitamine K naturelle, le dicoumarol, a été déterminée récemment (1). Cette étude a permis d'aborder le problème de l'antagonisme des propriétés pharmacodynamiques par doublement de la molécule de vitamine K. Le « marcoumar », antivitamine K de synthèse, permet d'étendre cette étude à des molécules qui ont perdu partiellement cette symétrie moléculaire.

Les cristaux de 3-(1-phényl propyl)-4 hydroxycoumarine ou « marcoumar » utilisés pour la diffraction X ont été obtenus par recristallisations répétés edu produit commercial dans un mélange d'alcool éthylique et d'eau.

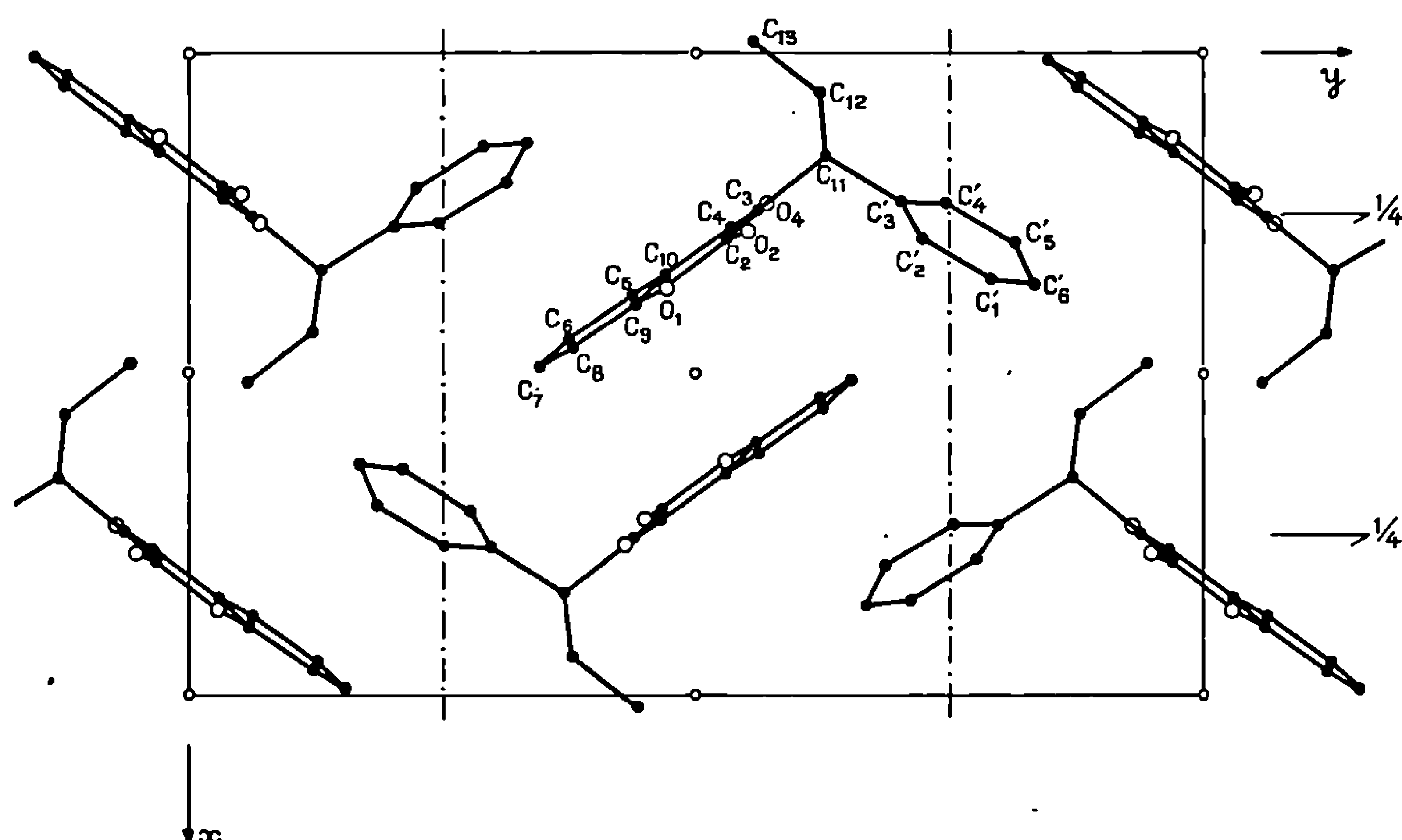


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à [001].

Les cristaux appartiennent au système monoclinique et les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 11,407 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad b = 18,005 \pm 0,004 \text{ Å}, \quad c = 7,177 \pm 0,002 \text{ Å},$$
$$\beta = 95,30^\circ \pm 0,10;$$

Densité calculée : $1,27 \text{ g.cm}^{-3}$; Nombre de molécules par maille : 4;
Groupe de symétrie : $P\,2_1/n$.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens. Les phases des facteurs de structure les plus importantes ont été obtenues par une procédure d'addition symbolique, les positions atomiques déterminées sur les sections correspondantes de l'espace cristallin.

Le facteur de reliabilité correspondant à ces paramètres est 0,10.

L'organisation cristalline (*fig.* 1 et 2) se caractérise par la présence simultanée de deux types d'empilement : d'une part, arrangement en « chevrons » des cycles phényles comme dans le benzène cristallisé, d'autre part arrangement par superposition des noyaux coumariniques centro-symétriques; dans ce cas, la distance de 3,40 Å entre plans et le mode

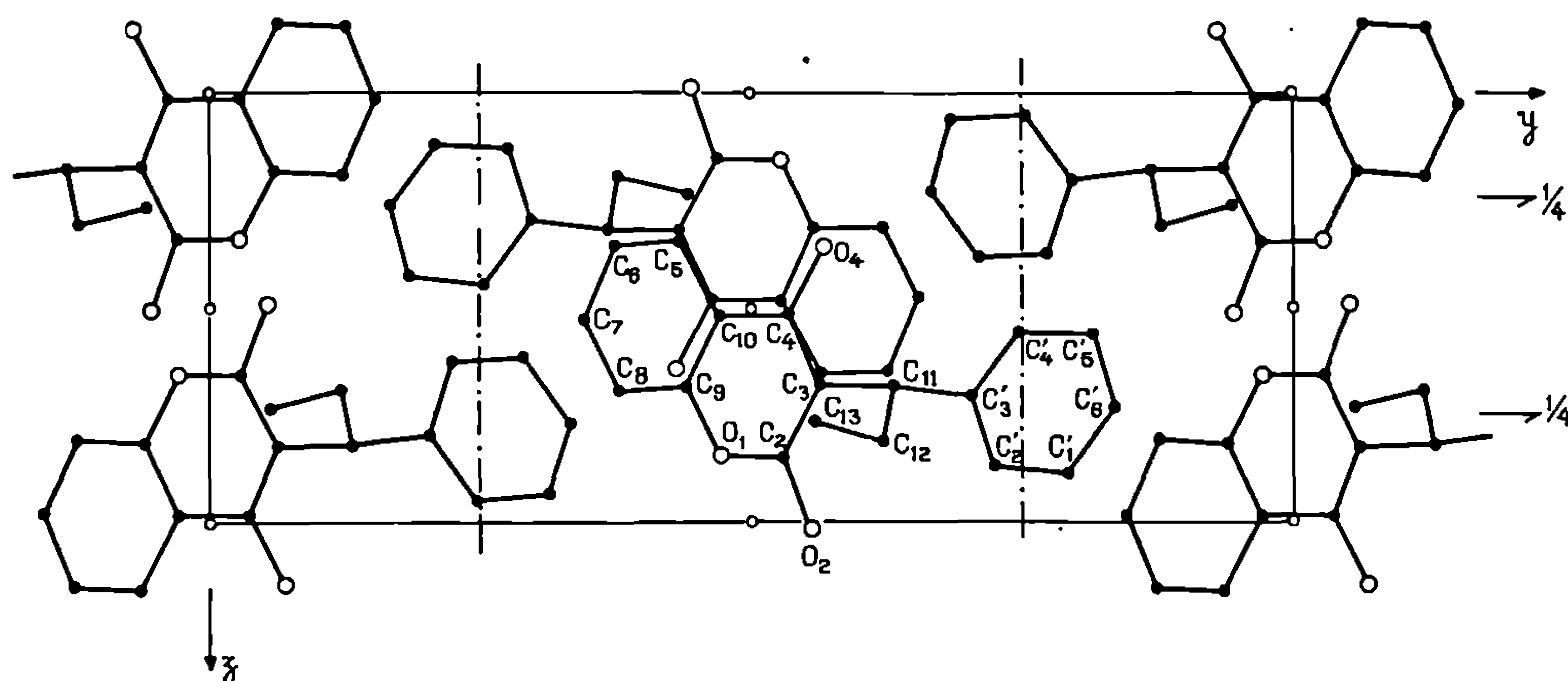


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à [100].

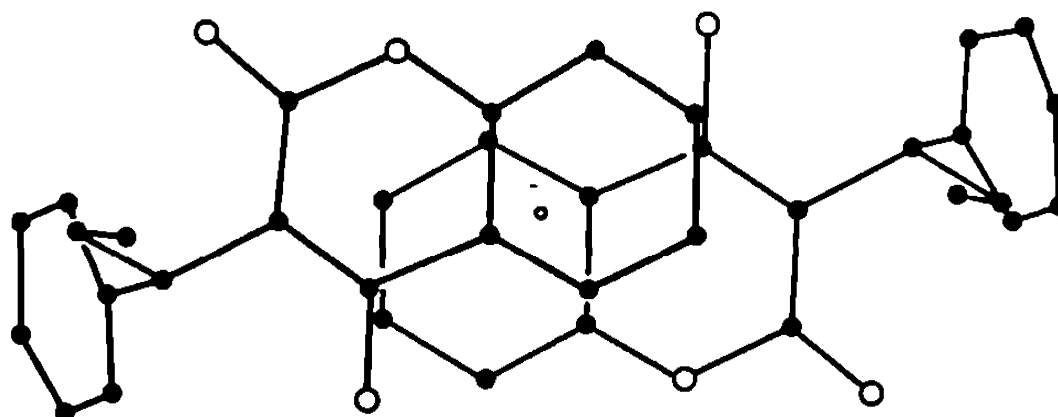


Fig. 3. — Recouvrement des noyaux coumariniques.

de recouvrement (*fig.* 3) sont favorables à l'établissement des liaisons entre noyaux superposés. Cette organisation se distingue de celle du dicoumarol par l'existence d'un mode unique de recouvrement, conséquence de la gêne créée par la chaîne éthyle, et par l'existence de liaisons H fortes (2,60 Å) entre les groupements hydroxyle et carbonyle des molécules homologues par translation *c*.

La conformation moléculaire (*fig.* 4) ne diffère pas non plus nettement de celle du dicoumarol : c'est une conformation « en toit » qui, pour la molécule en solution et sous certaines conditions, pourra être rigoureusement celle de l'antivitamine K naturelle. En revanche, les longueurs de l'enchaînement O(1)—C(2)—C(3)—C(4)—O(4) tendent à s'uniformiser,

ceci traduisant une délocalisation des liaisons, particulièrement marquée pour C(2)—C(3) et C(3)—C(4). Une analyse portant sur un plus grand nombre d'antivitamines K devrait permettre d'établir s'il existe une rela-

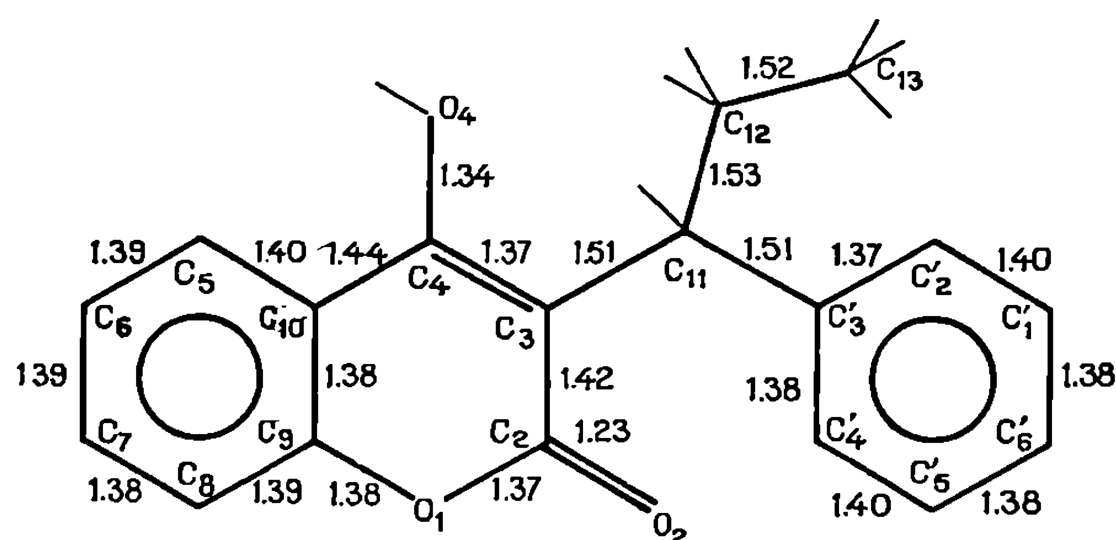


Fig. 4. — Longueurs de liaisons.

tion entre cette délocalisation et la forme de l'activité antivitaminique. Cette corrélation s'ajouterait aux deux autres que nous avons déjà reconnues : conformation moléculaire en toit et empilement des cycles actifs.

TABLEAU.

Atome.	x.	y.	z.	$10^4.\beta_{11}$.	$10^4.\beta_{22}$.	$10^4.\beta_{33}$.	$10^4.\beta_{23}$.	$10^4.\beta_{13}$.	$10^4.\beta_{12}$.
O (1)	0,3630	0,4706	0,8431	126	35	168	16	70	14
C (2)	0,2897	0,5306	0,8473	115	36	161	1	126	16
O (2)	0,2741	0,5524	1,0053	201	52	134	— 12	102	51
C (3)	0,2415	0,5636	0,6784	87	28	154	— 10	81	— 1
C (4)	0,2725	0,5356	0,5129	84	27	140	— 5	90	— 1
O (4)	0,2320	0,5699	0,3549	120	34	140	10	105	28
C (5)	0,3779	0,4371	0,3427	92	28	279	— 33	125	5
C (6)	0,4475	0,3746	0,3518	106	35	323	— 44	161	13
C (7)	0,4895	0,3451	0,5268	106	33	366	— 10	138	18
C (8)	0,4601	0,3769	0,6914	94	34	340	27	95	17
C (9)	0,3894	0,4401	0,6764	84	29	189	9	85	0
C (10)	0,3473	0,4712	0,5075	77	26	167	1	80	— 3
C (11)	0,1592	0,6296	0,6801	114	27	264	— 14	194	7
C (12)	0,0604	0,6227	0,8097	117	39	308	— 45	175	— 4
C (13)	—0,0183	0,5562	0,7611	129	41	514	— 33	237	—25
C' (1)	0,3505	0,7898	0,8820	152	46	951	—119	3	—13
C' (2)	0,2848	0,7230	0,8696	174	38	414	— 60	0	2
C' (3)	0,2271	0,7015	0,7030	98	31	276	— 10	134	18
C' (4)	0,2319	0,7473	0,5492	134	34	341	25	211	16
C' (5)	0,2961	0,8144	0,5621	142	37	764	61	346	-6
C' (6)	0,3561	0,8338	0,7281	153	34	880	— 13	63	— 4

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) G. Bravic, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1790.

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés se fixant sur les acides nucléiques. Structure cristalline du diiséthionate de stilbamidine.* Note (*) de MM. **Christian Courseille**, **Bernard Busetta**, **Gérard Comberton** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

La stilbamidine appartient à la série des composés diaminés qui se fixent sur le DNA par intercalation.. L'étude de sa structure fait suite à celles du bromhydrate d'éthidium (BET) et du chlorhydrate de quinacrine déjà publiées [(1), (2)]. Le composé utilisé est un diiséthionate qui cristallise par lente évaporation d'une solution dans un mélange eau-éthanol (1/2).

Le système est triclinique avec le groupe spatial P $\bar{1}$.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 9{,}975 \text{ Å}, \quad b = 9{,}830, \quad c = 6{,}970;$$
$$\alpha = 102{,}35°, \quad \beta = 93{,}72°, \quad \gamma = 109{,}38°.$$

Ces paramètres et les intensités de 2155 réflexions ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » en utilisant la radiation K_α du cuivre.

La structure a été déterminée en utilisant une méthode directe. Cependant la nature du groupe spatial (P $\bar{1}$) et la présence dans la maille de deux molécules différentes : la stilbamidine d'une part et l'iséthionate d'autre part nous ont fait craindre l'existence d'ensembles de corrélation (iles) distincts dans l'espace réciproque. On connaît la relative inefficacité des procédés utilisant la relation de Sayre dans ces conditions. C'est pourquoi nous avons évalué des invariants de structure $S_{\bar{H}1}$, S_{H2} et S_{H1-H2} pour les 95 réflexions ayant un facteur de structure normalisé supérieur à 2,0. Dans ce but nous avons utilisé la formule de Hauptman (3) pour donner le cosinus invariant :

$$|E_{H1}.E_{H2}.E_{H1-H2}| \,.\, \cos(\Phi_{\bar{H}1}+\Phi_{H2}+\Phi_{H1-H2})$$
$$= C\langle(|E_K|^2-1)(|E_{K-H1}|^2-1)(|E_{K-H1+H2}|^2-1)\rangle_K + R.$$

C et R sont des paramètres dépendant de $|E_{H1}|$, $|E_{H2}|$ et $|E_{H1-H2}|$.

Pour réaliser ce calcul nous avons utilisé un programme écrit en langage assembleur « IBM-360-44 » que deux d'entre nous mettent actuellement au point et qui fera l'objet d'une publication ultérieure (4).

L'origine a été choisie en fixant arbitrairement le signe de trois réflexions indépendantes :

	E.	
$\bar{8}$ 6 1	3,67	+
3 $\overline{10}$ 2	3,25	+
$\bar{4}$ 1 6	3,38	+

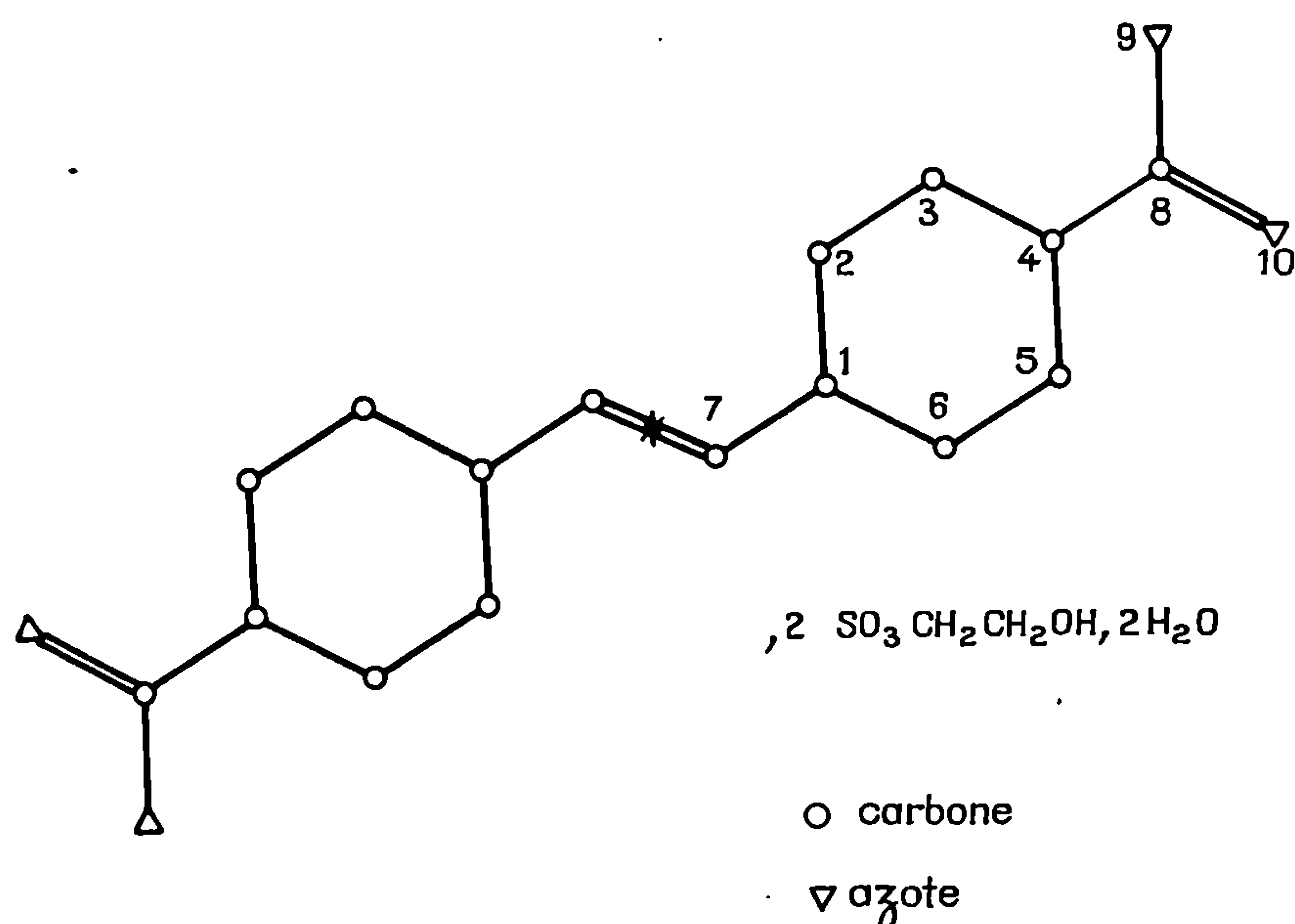


Fig. 1. — Diiséthionate de stilbamidine.

La présence d'iles distinctes dans l'espace réciproque a nécessité l'utilisation de plusieurs symboles pour générer des signes.

	E.	
$\bar{7}$ 8 0	3,61	*a*
$\bar{7}$ 4 1	3,02	*b*
$\bar{4}$ 9 2	3,02	*c*
$\bar{5}$ 8 0	2,93	*d*

Les signes des réflexions qui ont un facteur de structure normalisé plus grand que 2,0 ont été obtenus de proche en proche à partir des signes des invariants de structure : ceux-ci sont tous positifs à l'exception de deux qui interviennent dans le calcul du signe de la réflexion 265 (E = 2,35 : — *cd*) et qui sont négatifs. A la fin de cette première partie de la détermination on obtient l'identité $b = c$.

A ce stade nous avons alors appliqué la relation de Sayre pour générer le signe des réflexions ayant un facteur normalisé supérieur à 1,4. Le seuil d'acceptation utilisé a été de 7,0 et a pour expression

$$\frac{1}{2}\alpha_H = \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{\frac{3}{2}}} \sum_K | E_H E_K E_{H-K} |.$$

Cette valeur de $1/2\ \alpha_H$ correspond à une probabilité d'erreur inférieure à 10^{-5}.

La bonne séquence a été trouvée en se servant de deux tests différents :

$$S\alpha = \sum_{H(E_H > 1,4)} \alpha H \quad \text{qui doit être maximal,}$$

$$\Psi_0 = \sum_{H(\text{non observé})} \alpha H \quad \text{qui doit être minimal.}$$

Elle correspond à

$$a = -, \quad b = +, \quad d = -.$$

Une section de Fourier faite avec les E signés conformément à cette détermination a permis de positionner les 16 atomes des deux molécules et la molécule d'eau sans qu'aucun pic parasite n'apparaisse.

TABLEAU.

Coordonnées atomiques et coefficient d'agitation thermique isotrope.

	x.	y.	z.	B(Å²).
S (11)...........	0,2276	0,3178	0,7764	2,6
O (12)...........	0,1247	0,1602	0,7351	5,2
O (13)...........	0,3531	0,3240	0,6790	6,8
O (14)...........	0,1524	0,4115	0,7330	4,5
C (15)...........	0,2926	0,3775	1,0359	3,5
C (16)...........	0,1721	0,3697	1,1554	3,5
O (17)...........	0,1118	0,4800	1,1399	5,4
C (7)............	0,5505	—0,0198	0,5472	2,1
C (1)............	0,6200	0,0433	0,7473	2,0
C (2)............	0,5847	0,1511	0,8859	2,6
C (3)............	0,6546	0,2053	1,0773	2,4
C (4)............	0,7624	0,1576	1,1420	1,7
C (5)............	0,7970	0,0504	1,0064	2,3
C (6)............	0,7282	—0,0034	0,8134	2,5
C (8)............	0,8353	0,2145	1,3463	1,9
N (9)............	0,8913	0,1317	1,4250	2,5
N (10)...........	0,8464	0,3491	1,4500	3,5
O (18)...........	0,5277	0,4129	0,4228	5,7

L'affinement des positions atomiques et du coefficient d'agitation isotrope a porté sur 2155 réflexions et le facteur de reliabilité est R = 0,15. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène entre la molécule de stilbamidine et la molécule d'iséthionate d'une part et l'iséthionate et l'eau d'autre part (*fig.* 2).

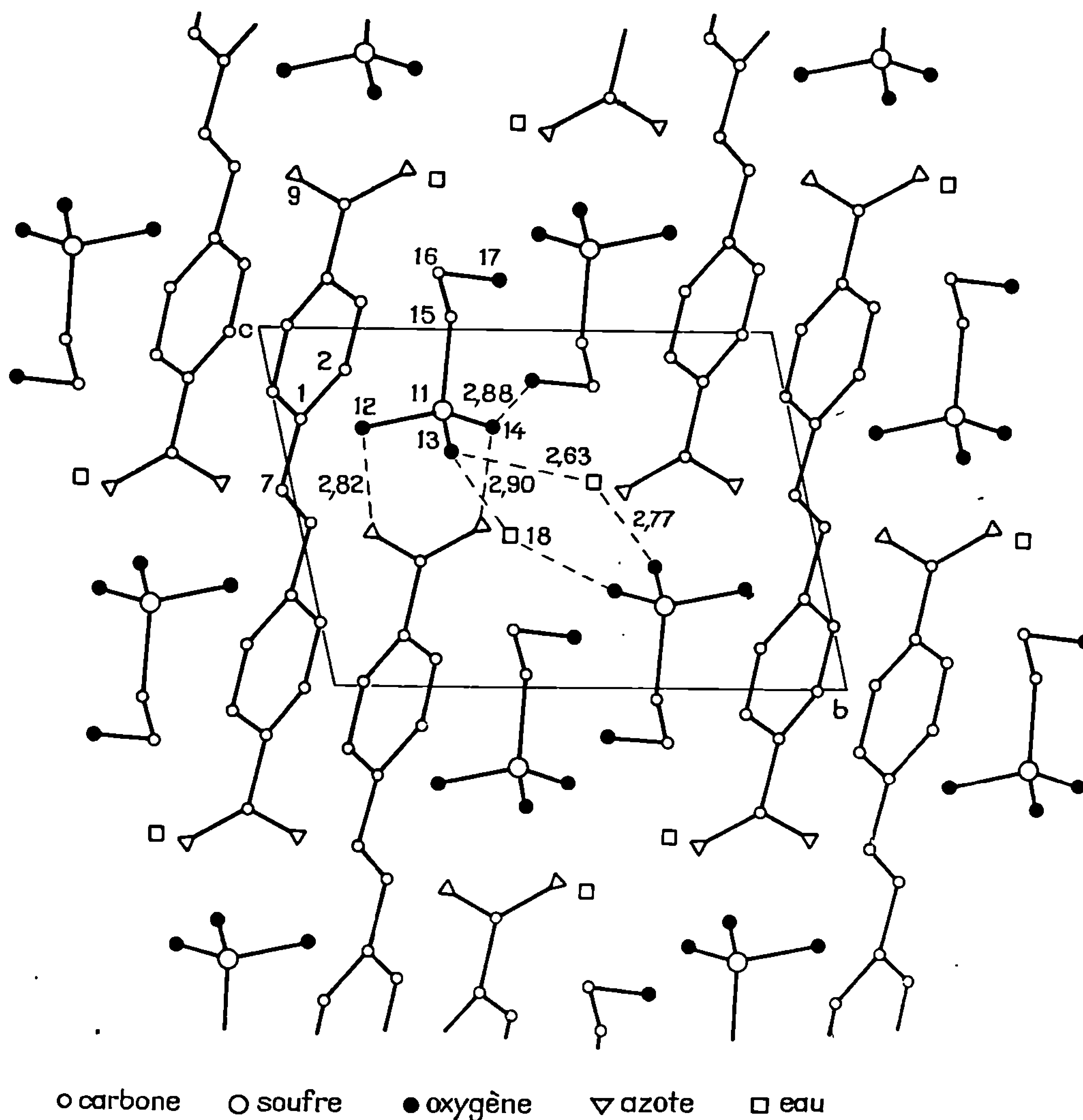


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe *a*.

Nous poursuivons actuellement l'affinement pour localiser les atomes d'hydrogène et pour préciser le coefficient d'agitation anisotrope des autres atomes.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) M. Hospital et B. Busetta, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1232.
(2) C. Courseille, B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 34.
(3) Hauptman, J. Fisher, H. Hancock et D. A. Norton, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 811.
(4) G. Comberton et B. Busetta, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude microgravimétrique de l'oxydation d'échantillons polycristallins de niobium dans les conditions de formation de films minces.* Note (*) de MM. **Gérard Dalibard**, **Daniel Mollimard**, et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un appareillage pour l'étude microgravimétrique de l'oxydation d'échantillons polycristallins de niobium dans le domaine de formation des films minces, a été construit. Les conditions choisies pour la réaction se situent entre 300 et 500°C et de 5.10^{-3} à 225 Torr. Les lois cinétiques ont été déterminées et, à 75 Torr entre 300 et 500°C, la première étape est linéaire (énergie d'activation : 5,7 kcal.mole^{-1}), la seconde est logarithmique (énergie d'activation : 8 kcal.mole^{-1}). L'influence de la pression a été également précisée. Un mécanisme est proposé pour interpréter ces résultats.

Un certain nombre de recherches ont déjà été effectuées sur l'oxydation du niobium dans le domaine de formation des films minces [([1]) à ([6])]. Dans la plupart des cas, la technique microgravimétrique a été utilisée. Nous avons pour notre part repris des études cinétiques par cette technique sur échantillons polycristallins.

Le métal utilisé dans nos essais était du niobium de haute pureté préparé par la Société « Ugine-Kuhlmann » ([7]). Des échantillons de dimension $10 \times 10 \times 1$ mm, percés d'un trou de $\varnothing = 0,8$ mm, sont polis sous eau aux papiers abrasifs, traités 24 h sous un vide de 10^{-7} à 10^{-8} Torr à 1000°C, polis électrolytiquement, puis de nouveau traités 24 h à 1000°C sous le même vide que précédemment. Le premier traitement sous vide a pour but d'obtenir une recristallisation du métal de départ et le traitement final d'éliminer de la surface la majeure partie des impuretés.

Afin de réaliser l'étude cinétique de la réaction dans des conditions précises de température et de pression, un appareillage microgravimétrique, comportant une électrobalance de Cahn, un dispositif de vide, d'introduction de gaz et de chauffage a été construit ([8]). Un enregistreur donne directement la courbe de prise de masse en fonction du temps. La sensibilité maximale de la balance de Cahn est 0,1 μg; mais pour l'utiliser dans ces conditions il a été nécessaire d'éliminer avec beaucoup de soins les vibrations mécaniques et électriques. Pour éliminer les vibrations mécaniques en particulier, un bâti rigide a été scellé dans un socle en béton, lui-même isolé du sol par une épaisse couche de liège. La pompe primaire, ainsi que le four de chauffage à enroulement amagnétique, sont montés de façon indépendante du bâti précédent. Au début d'une expérience, l'échantillon est mis en température sous un vide secondaire de l'ordre de 3.10^{-6} Torr. La pression d'oxygène choisie est réalisée, soit de façon statique, à l'aide d'une réserve de gaz, soit de façon dynamique au moyen d'une fuite réglable.

L'étude microgravimétrique a d'abord été effectuée de 300 à 500°C sous 75 Torr.

La figure 1 reproduit l'aspect des courbes obtenues. Leur analyse révèle plusieurs étapes, trois à 425°C. La première est linéaire, la seconde, logarithmique, la dernière correspond à une loi accélérée. Cette dernière étape n'est observée, dans les conditions de pression et durée de nos essais, qu'au-dessus de 400°C. On peut écrire la loi linéaire sous la forme $\Delta m/S = k_1 t$

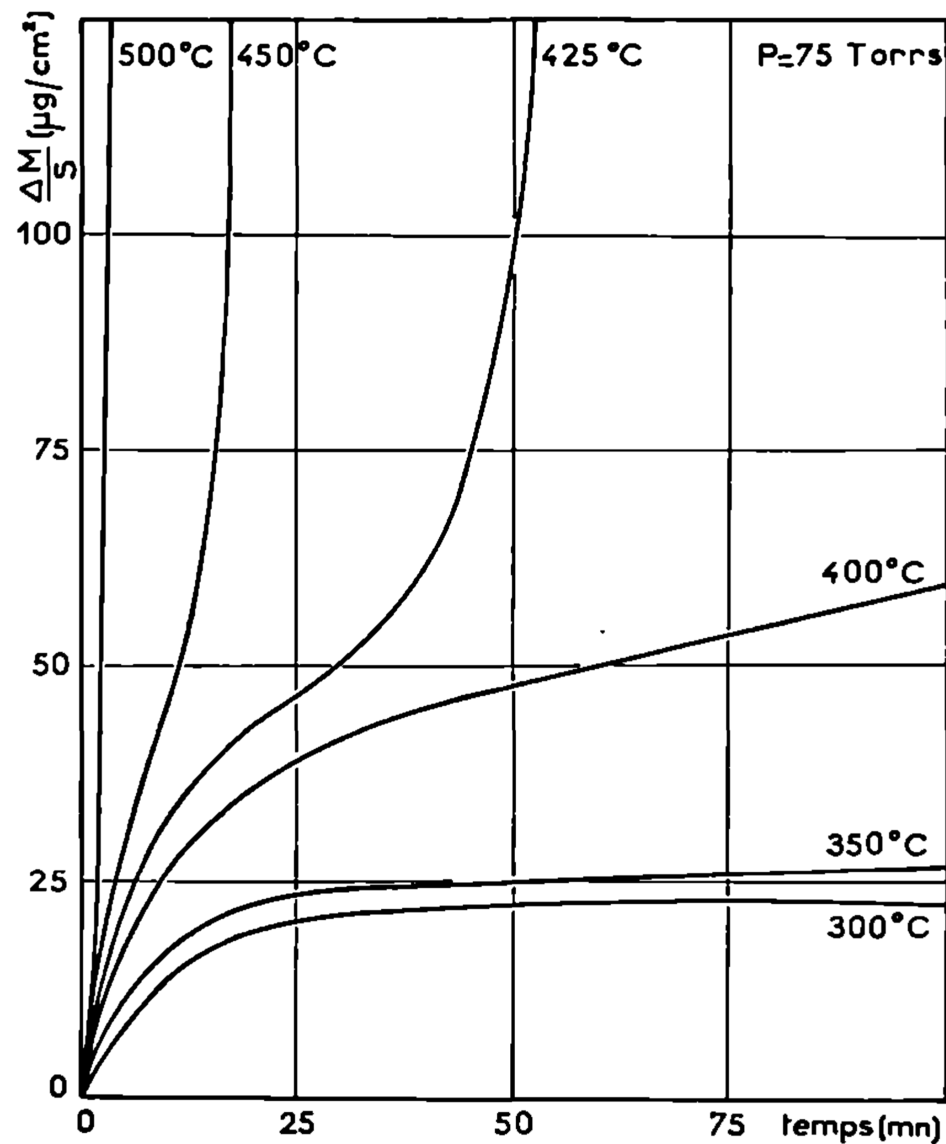


Fig. 1.

(Δm, prise de masse; S, surface de l'échantillon; t, le temps et k_1, la constante de vitesse). L'énergie d'activation E_1 (*fig.* 2) a pour valeur 5,7 kcal par mole. Cette étape linéaire a sa durée qui diminue quand la température augmente. Alors qu'elle dure 7 mn à 300°C, elle est pratiquement inexistante à 500°C. La loi logarithmique $\Delta m/S = k_2 \log t - a$ a une énergie d'activation $E_2 = 8$ kcal/mole (*fig.* 3). Cette étape logarithmique est elle aussi d'autant plus brève que la température est plus élevée. La troisième étape, qui correspond à une accélération de la réaction, est comme on peut le constater, liée à la formation de germes d'oxyde Nb_2O_5 à la surface des échantillons ([2]).

La pénétration de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon a pu être appréciée par la technique de la microdureté. Une quantité notable d'oxygène pénètre dans le métal. Comme nous avons pu le montrer par une technique ellipsométrique, la quantité d'oxygène qui concourt à la formation du film superficiel est bien inférieure à celle qui pénètre dans le métal, et les lois globales trouvées par microgravimétrie traduisent

essentiellement la cinétique de pénétration de l'oxygène dans les conditions choisies. Il est à noter que les teintes apparaissent sur les échantillons au cours de la période linéaire.

Afin de préciser l'influence de la pression d'oxygène p des essais ont été effectués à 400°C de 5.10^{-3} à 225 Torr. Les résultats sont résumés pour la cinétique linéaire sur la figure 4. La constante k_1 est de la forme $k_1 = \text{Cte}.p^n$ avec $n = 0{,}44$ pour $p < 10^{-1}$ Torr et $n = 0{,}15$ pour $p > 1$ Torr.

Nos résultats diffèrent sensiblement de ceux des auteurs antérieurs. Hurlen (2) avait toutefois montré que l'étape initiale est une loi linéaire

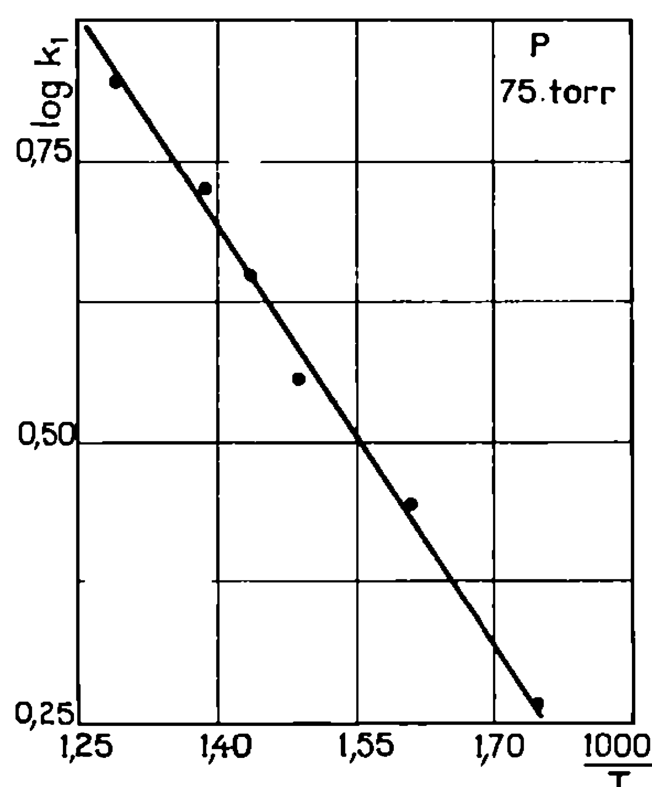


Fig. 2.

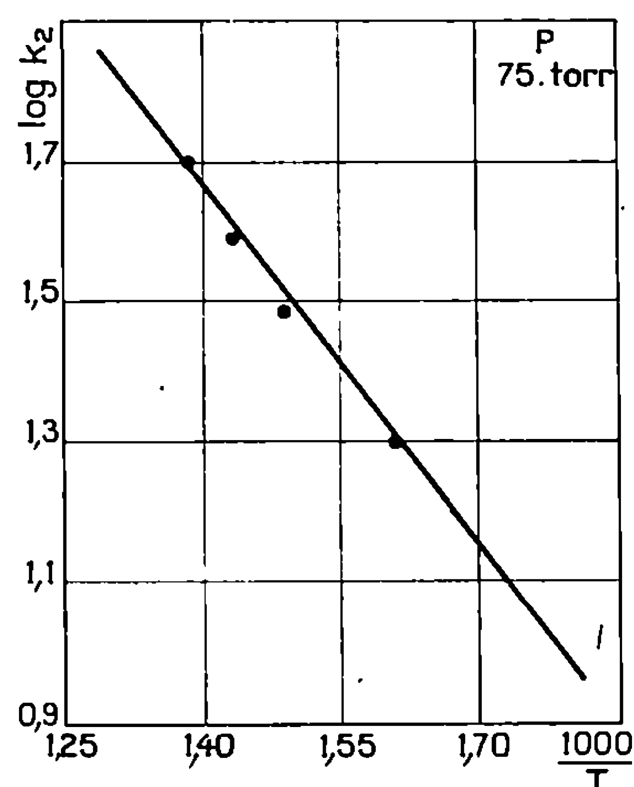
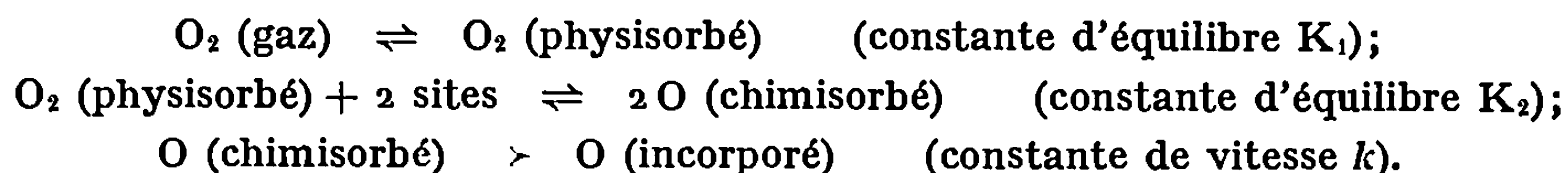


Fig. 3.

que la constante de vitesse est proportionnelle à $p_{O_2}^{1/2}$ à une pression inférieure à 2 Torr, mais cet auteur indiquait une loi parabolique après la loi linéaire. Les prises de masse étaient dans son cas environ 5 fois plus faibles dans les mêmes conditions et ceci est probablement lié à l'épaisseur plus faible des échantillons (0,05 à 0,1 mm). De plus, les enthalpies libres de formation du complexe activé données par cet auteur sont respectivement pour les deux lois : 14,8 et 27,4 kcal/mole. La valeur de 14,8 kcal/mole correspondrait à une énergie d'activation d'environ 4,6 kcal/mole. Ce résultat reste assez voisin des 5,7 kcal que nous avons trouvés.

L'ensemble de ces résultats conduit à l'interprétation suivante du mécanisme de la réaction et tout d'abord de la loi linéaire :



O_2 (gaz) $\rightleftharpoons$ O_2 (physisorbé) (constante d'équilibre K_1);

O_2 (physisorbé) + 2 sites $\rightleftharpoons$ 2 O (chimisorbé) (constante d'équilibre K_2);

O (chimisorbé) $\rightarrow$ O (incorporé) (constante de vitesse k).

Si on pose $K = \sqrt{K_1 K_2}$, la constante de vitesse de la réaction d'oxydation est alors $k_1 = k K p_{O_2}^{1/2} / (1 + K p_{O_2}^{1/2})$ [*cf.* également (8)]. Lorsque p_{O_2} est

faible, $Kp_{O_2}^{1/2} \ll 1$, et on a $k_1 = kKp_{O_2}^{1/2}$, ceci étant conforme à ce que l'on observe. Lorsque $Kp_{O_2}^{1/2} \gg 1$, $k_1 = k$ est indépendant de la pression.

En ce qui concerne l'interprétation de la loi logarithmique, celle-ci peut s'écrire : $d(\Delta m/S)/dt = k_2/2{,}3\,t$, ce qui indique une vitesse d'incorporation de l'oxygène inversement proportionnelle au temps. Tout se passe comme si l'aire de l'interface réactionnelle diminuait proportionnellement au temps.

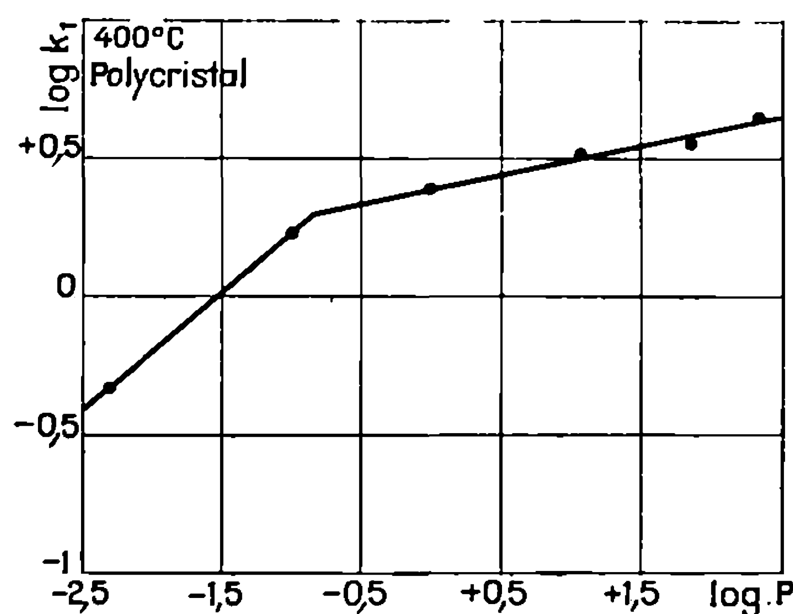


Fig. 4.

L'ensemble de ces résultats apporte en définitive une contribution à la connaissance du mécanisme de l'oxydation du niobium dans le domaine de formation des films minces ([9]).

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 1949, p. 364 et *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 586.

([2]) T. HURLEN, *J. Inst. Metals*, 89, 1960-1961, p. 273.

([3]) P. E. BLACKBURN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 1142.

([4]) B. COX et T. JOHNSTON, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 36.

([5]) J. HARVEY et P. H. G. DRAPER, *J. Inst. Metals*, 92, 1963-1964, p. 136.

([6]) G. DALIBARD, *Thèse*, Orléans, juillet 1970.

([7]) Impuretés en parties par million :

C......	45	Fe.....	< 10	Sn.....	< 20	B......	< 2
N......	21	Ni......	< 10	Al.....	< 30	As.....	< 1
O......	55	Cr......	< 5	Si......	< 7	P......	< 20
Ta.....	35	Mo.....	< 20	Ti.....	< 20	S......	< 10
W.....	20	Zr......	< 50	V......	< 10		

([8]) P. KOFSTAD, *High Temperature oxidation of Metals*, Wiley, 1966.

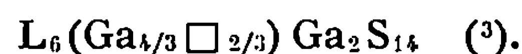
([9]) Recherches financées par contrat D. R. M. E.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences d'Orléans,
et *Centre de Recherches*
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés* L_3GaS_6 (L = Dy, Ho, Er et Y), *et le diagramme de phases du système* Y_2S_3-Ga_2S_3. Note (*) de Mlles **Anne-Marie Lozac'h**, **Sylvie Jaulmes** et **Micheline Guittard** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Description de quatre composés nouveaux L_3GaS_6 orthorhombiques de groupe spatial *Ccmm*, $Ccm2_1$ ou $Ccm2$. Le diagramme de phases du système Y_2S_3-Ga_2S_3 confirme l'existence du composé Y_3GaS_6, qui présente une décomposition péritectique. Dans le diagramme apparaît un autre composé de formule $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$, hexagonal $P6_3$, stable seulement à haute température, et un eutectique pour la composition Y_2S_3 2 Ga_2S_3 à 940°C.

Les seules combinaisons que nous ayons décrites jusqu'ici dans les systèmes formés entre les sulfures L_2S_3 des terres rares et le sulfure de gallium ont pour composition $L_6Ga_{10/3}S_{14}$. Leur structure cristalline a été établie à l'aide d'un monocristal du composé isotype $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ [2]. Il s'agit de composés hexagonaux de groupe spatial $P6_3$, se rattachant en réalité à la formule cristallographique $L_6B_2C_2X_{14}$ avec apparition de lacunes désordonnées sur le site octaédrique B. Ces composés doivent en réalité s'écrire :



$$L_6(Ga_{4/3}\square_{2/3})Ga_2S_{14} \quad (^3).$$

Ils ont été observés du lanthane au terbium inclus [4]. Ce sont les seuls composés intermédiaires qui existent sur les lignes L_2S_3-Ga_2S_3. Nous avons par contre observé dans les systèmes L_2S_3-Ga_2S_3 (L = Dy, Y, Ho, Er) un nouveau type de combinaisons qui fait l'objet de cette Note.

L'étude de ces composés a été abordée par deux voies différentes : d'une part par la construction du diagramme thermique Y_2S_3-Ga_2S_3, d'autre part par l'étude cristallographique sur monocristal.

Diagramme thermique Y_2S_3-Ga_2S_3. — Ce diagramme a été établi par l'examen cristallographique d'échantillons ayant subi des traitements thermiques variés, et par analyse thermique différentielle.

— Ving-cinq compositions comprises entre Y_2S_3 et Ga_2S_3 ont été préparées à partir des sulfures constituants, dans des ampoules de silice scellées sous vide, par chauffage à 900°C pendant 7 jours, suivi d'un refroidissement lent. Ces ampoules sont directement étudiées par analyse thermique différentielle. Les diagrammes de diffraction de rayons X de ces produits refroidis lentement, montrent la présence d'une nouvelle phase, qui paraît pure au voisinage de la composition $3Y_2S_3$-Ga_2S_3, soit $n = 0{,}25$ (n étant la concentration atomique de gallium par rapport à la totalité des atomes métalliques). On n'observe pas de phase hexagonale de type $L_6Ga_{10/3}S_{14}$ sur les produits ainsi préparés.

— Une série de compositions riches en Y_2S_3 a été soumise à des trempes effectuées depuis différentes températures et a été examinée aux rayons X.

Les diagrammes des produits trempés à 900, 1000 et 1100°C, pour la composition $n = 0,25$, soit Y_3GaS_6, sont caractéristiques de la nouvelle phase. Par contre, sur les clichés des produits trempés à 1150°C et au-dessus, cette phase n'apparaît plus, et on obtient alors le diagramme du composé $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$, non observé jusqu'ici, mêlé à Y_2S_3. Nous avons alors

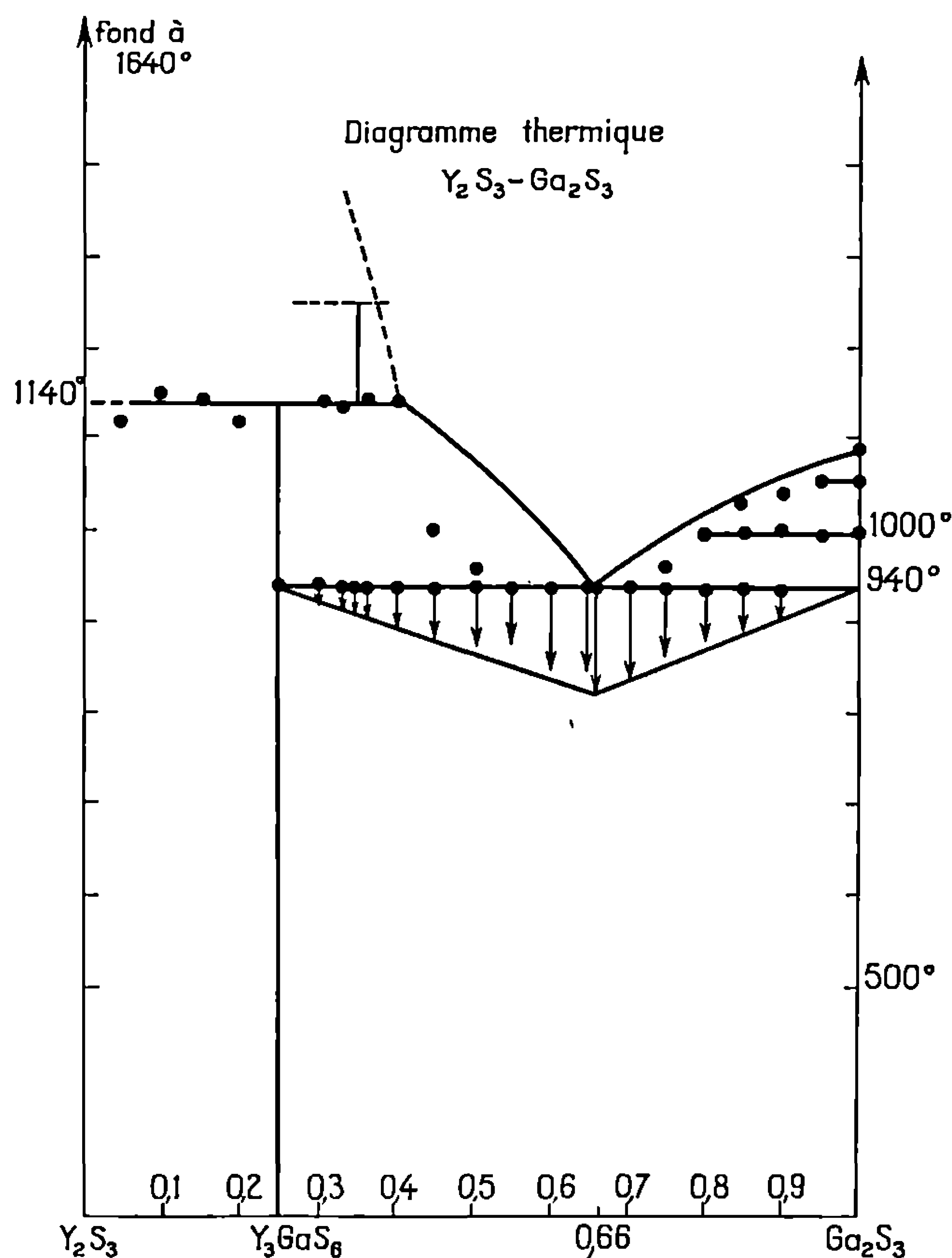


Diagramme thermique de Y_2S_3-Ga_2S_3.

entrepris une seconde série de trempes, pour la composition $n = 0,30$. Au-dessous de 1150°C se manifeste seule la phase Y_3GaS_6 ; à 1150 et 1200°C on n'observe que $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$. Nous devons donc admettre que Y_3GaS_6 subit une décomposition entre 1100 et 1150°C, tandis que $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$, tout en se formant dans la même zone de température, n'existe qu'au-dessus de 1150°C. Signalons que les chauffages effectués à haute température sont réalisés en plaçant l'échantillon à l'intérieur d'un petit creuset de graphite, pour éviter l'action de la silice et la formation de masses vitreuses qui en résulte.

— Les accidents thermiques relevés sur les diagrammes d'analyse thermique différentielle au cours de la montée en température sont donnés sur la figure. Ceux que l'on observe au cours du refroidissement font

toujours apparaître un retard variable, souvent important, et ne sont pas reproduits ici. Un eutectique à 940°C correspond, d'après la courbe de Tamman, à la composition $n = 0{,}66$. Cette ligne cesse à la composition $n = 0{,}25$. L'accident observé dans la région riche en Y_2S_3, à 1140°C, est attribué à la décomposition péritectique du composé Y_3GaS_6, en accord avec les observations précédentes. Il ne nous a pas été possible d'atteindre, avec notre appareillage, la température de fusion (congruente ou non) de $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$. La température de fusion de Y_2S_3 a été déterminée à l'aide d'un dispositif d'analyse thermique différentielle à haute température.

Étude cristallographique. — La phase $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$ est isotype de $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. La maille hexagonale a pour paramètres :

$$a = 9{,}62\ \text{Å}, \quad c = 6{,}04\ \text{Å}, \quad \frac{c}{a} = 0{,}628.$$

Des monocristaux de Y_3GaS_6 ont été obtenus par fusion et recuit prolongé à 900°C. L'étude par la méthode de Weissenberg conduit à un réseau orthorhombique de paramètres :

$$a = 10{,}45\ \text{Å}, \quad b = 13{,}22\ \text{Å}; \quad c = 6{,}45\ \text{Å}.$$

La maille contient quatre masses formulaires. Sa masse spécifique est de 3,76 g.cm^{-3}. Les réflexions observées sur les diagrammes montrent les seuls indices :

hkl	avec $h + k = 2n$;		
$0kl$:	$k = 2n$, $l = 2n$;	$h00$:	$h = 2n$;
$h0l$:	$l = 2n$ $(h = 2n)$;	$0k0$:	$k = 2n$;
$hk0$:	$k + h = 2n$;	$00l$:	$l = 2n$

conduisant aux trois groupes possibles C*mmm*, C*cm*2$_1$, C*cm*2.

Des composés isotypes ont été préparés avec L = Dy, Ho et Er. Il est nécessaire de réaliser ces préparations vers 900°C, et de ne pas dépasser 1000°C. On peut donc penser que ces composés, comme Y_3GaS_6, subissent une décomposition péritectique.

Tableau.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
Y_3GaS_6	10,45	13,22	6,45
Dy_3GaS_6	10,46	13,22	6,45
Ho_3GaS_6	10,41	13,17	6,43
Er_3GaS_6	10,36	13,12	6,40

Les paramètres des quatre composés de ce type ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à partir de diagrammes réalisés avec le rayonnement du chrome K_α.

L'étude de la structure est en cours sur un monocristal de Er_3GaS_6. Les paramètres sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-Claude Monnier.

(2) D. de Saint Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(3) J. Flahaut et P. Laruelle, *The chemistry of extended Defects in non metallic solids*, North Holland Publis., Amsterdam, 1970, p. 109.

(4) M. Patrie et M. Guittard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1136.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Polymorphisme des orthoarséniate et orthophosphate trisodiques anhydres : étude radiocristallographique des différentes phases obtenues, en fonction de la température.* Note (*) de

MM. **Marcel Palazzi**, **Francis Rémy** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des diagrammes de poudre obtenus à l'aide d'une chambre haute température a permis de montrer que les orthoarséniate et orthophosphate trisodiques anhydres manifestent des changements de structure en fonction de la température.

Na_3AsO_4 présente, outre la forme basse température (α), orthorhombique, une forme moyenne température (β), également orthorhombique, et une forme haute température (γ), cubique.

Na_3PO_4 présente une phase de basse température (α), quadratique, et une phase de haute température (γ), cubique.

Lors de l'étude de la stabilité thermique de Na_3AsO_3S dans l'azote, nous avons obtenu un composé, cubique, inconnu jusqu'ici. Après hydratation, dosage de As_2O_5, chauffage dans l'azote et dans l'air, ce composé a été identifié comme étant la forme haute température de l'orthoarséniate trisodique anhydre : γNa_3AsO_4 [2].

D'autre part, après chauffage, à 600°C, dans l'air, d'un mélange d'orthophosphate trisodique anhydre et d'un phosphate double d'aluminium et de sodium, les rayons X révèlent la présence d'un composé cubique, inconnu également, isotype de γNa_3AsO_4, que nous appelons, par analogie avec l'orthoarséniate, γNa_3PO_4.

A la suite de ces résultats, nous avons été amenés à entreprendre l'étude radiocristallographique, en fonction de la température, des orthoarséniate et orthophosphate trisodiques anhydres.

Les études de transformation de structure sont réalisées à l'aide d'une chambre haute température Guinier-Lenné que M. le Professeur Michel a bien voulu nous permettre d'utiliser.

1. Orthoarséniate trisodique anhydre. — L'étude des diagrammes de rayons X montre que l'orthoarséniate trisodique anhydre présente une forme de basse température, αNa_3AsO_4, qui cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 7{,}051 \pm 0{,}002 \text{ Å}; \quad b = 6{,}038 \pm 0{,}003 \text{ Å}; \quad c = 5{,}531 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

En l'absence d'étude sur monocristaux, les extinctions ont été relevées sur le spectre. Étant donné l'isotypie avec la forme basse température de Li_3AsO_4 [(1), (3)], le groupe spatial $Pmn\,2_1\text{-}C_{2v}^7$ a été retenu pour la phase αNa_3AsO_4. Les densités, calculées d'après les paramètres, et mesurées à 21°C, sont respectivement 2,93 et 2,90 g.cm^{-3}. Le nombre de groupements Na_3AsO_4 par maille est égal à Z = 2.

L'examen des spectres de poudre obtenus en fonction d'une température croissante montre que αNa_3AsO_4 subsiste jusqu'à 350°C mais dès cette température certaines raies sont décalées tandis que de nouvelles apparaissent. Nous obtenons alors la forme moyenne température, βNa_3AsO_4. Cette dernière n'existe seule que dans un intervalle de températures très réduit, environ 30°C, car dès 410°C apparaît une nouvelle phase : la forme haute température de l'orthoarséniate γNa_3AsO_4. Étant donné la coexistence de deux phases au moment de la transformation, on peut penser que le passage d'une structure à l'autre est du premier ordre.

L'isotypie supposée et vérifiée avec la forme haute température de Li_3AsO_4 [1] nous a permis de déterminer les indices des raies observées, d'en déduire le système et le groupe spatial de la phase βNa_3AsO_4. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 7{,}05 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad b = 11{,}97 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad c = 5{,}57 \pm 0{,}01 \text{ Å};$$

le groupe spatial étant D_{2h}^{16}-P*mna*.

Si nous comparons les valeurs des paramètres pour les formes α et β, on remarque que les paramètres a et c ne varient que très légèrement tandis que b est pratiquement le double pour βNa_3AsO_4. Il s'ensuit que le volume de la maille passe de 235,5 $Å^3$ pour αNa_3AsO_4, à 469,4 $Å^3$ pour βNa_3AsO_4. Cette même constatation a été signalée pour Li_3AsO_4 et Li_3PO_4.

Le dépouillement du spectre de poudre caractéristique de la phase haute température de l'orthoarséniate montre que γNa_3AsO_4 cristallise dans le système cubique avec un réseau à faces centrées. Le paramètre de la maille, à 25°C, est $a = 7{,}669 \pm 0{,}003$ Å.

2. ORTHOPHOSPHATE TRISODIQUE ANHYDRE. — Les diagrammes de rayons X obtenus avec une température croissante de 20°C/h indiquent que la forme haute température de l'orthophosphate trisodique, γNa_3PO_4, est décelable dès 200°C et à partir de 300°C, celle-ci subsiste seule. Contrairement à ce qui se produit pour Na_3AsO_4 nous n'avons pas mis en évidence la forme moyenne température pour Na_3PO_4. La phase de basse température, αNa_3PO_4, cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 10{,}81 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad c = 6{,}84 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad \frac{c}{a} = 0{,}632.$$

La phase de haute température, γNa_3PO_4, cristallise dans le système cubique avec un réseau à faces centrées. Le paramètre de la maille, mesurée à 25°C, est égal à $a = 7{,}413 \pm 0{,}002$ Å, tandis qu'à 600°C nous trouvons $a = 7{,}56 \pm 0{,}01$ Å.

En résumé, si, lors de nos essais de trempe, il ne nous a pas été possible d'isoler les formes moyenne et haute température, par contre, l'étude

des diagrammes de poudre obtenus à l'aide d'une chambre haute température a permis de montrer que les orthoarséniate et orthophosphate trisodiques anhydres manifestent des changements de structure en fonction de la température. Les deux phases de haute température, γNa_3AsO_4 et γNa_3PO_4, sont isotypes.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) C. KEFFER, A. MIGHELL, F. MAUER, H. SWANSON et S. BLOCK, *Inorg. Chem.*, 6, nº 1, 1967, p. 119.
(2) M. PALAZZI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(3) P. TARTE, *J. anorg. nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 915-923.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay,* Bât. 414, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de l'amidure de perchloryle. Spectre infrarouge de quelques-uns de ses sels.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Jean-Marie Hochart**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidure de perchloryle peut être extrait par l'éther de sa solution aqueuse. C'est un composé très instable. Les sels de potassium et d'argent ont une structure tétraédrique correspondant à un groupe de symétrie C_{3v}. Par contre le sel de baryum a une structure tétraédrique déformée de groupe de symétrie C_s.

Lorsque le fluorure de perchloryle est condensé dans de l'ammoniac liquide, la réaction suivante [(1), (2)] se produit :



$$3\,NH_3 + ClO_3F \rightarrow NH_4HNClO_3 + NH_4F.$$

Il est difficile de séparer les deux sels obtenus [(1), (2)], mais en traitant le mélange salin par la potasse dans un mélange d'eau et d'éthanol, on précipite le sel dipotassique ClO_3NK_2. La titration du sel par l'acide perchlorique dans l'eau, montre que l'amidure de perchloryle est un diacide de même force que l'acide carbonique. En effet, Mandell et ses collaborateurs (2) trouvent des constantes d'acidité de $K_1 = 3.10^{-6}$ et $K_2 = 1,1.10^{-12}$ dans l'eau. Néanmoins, ces mêmes auteurs n'ont pu isoler cet acide à l'état pur.

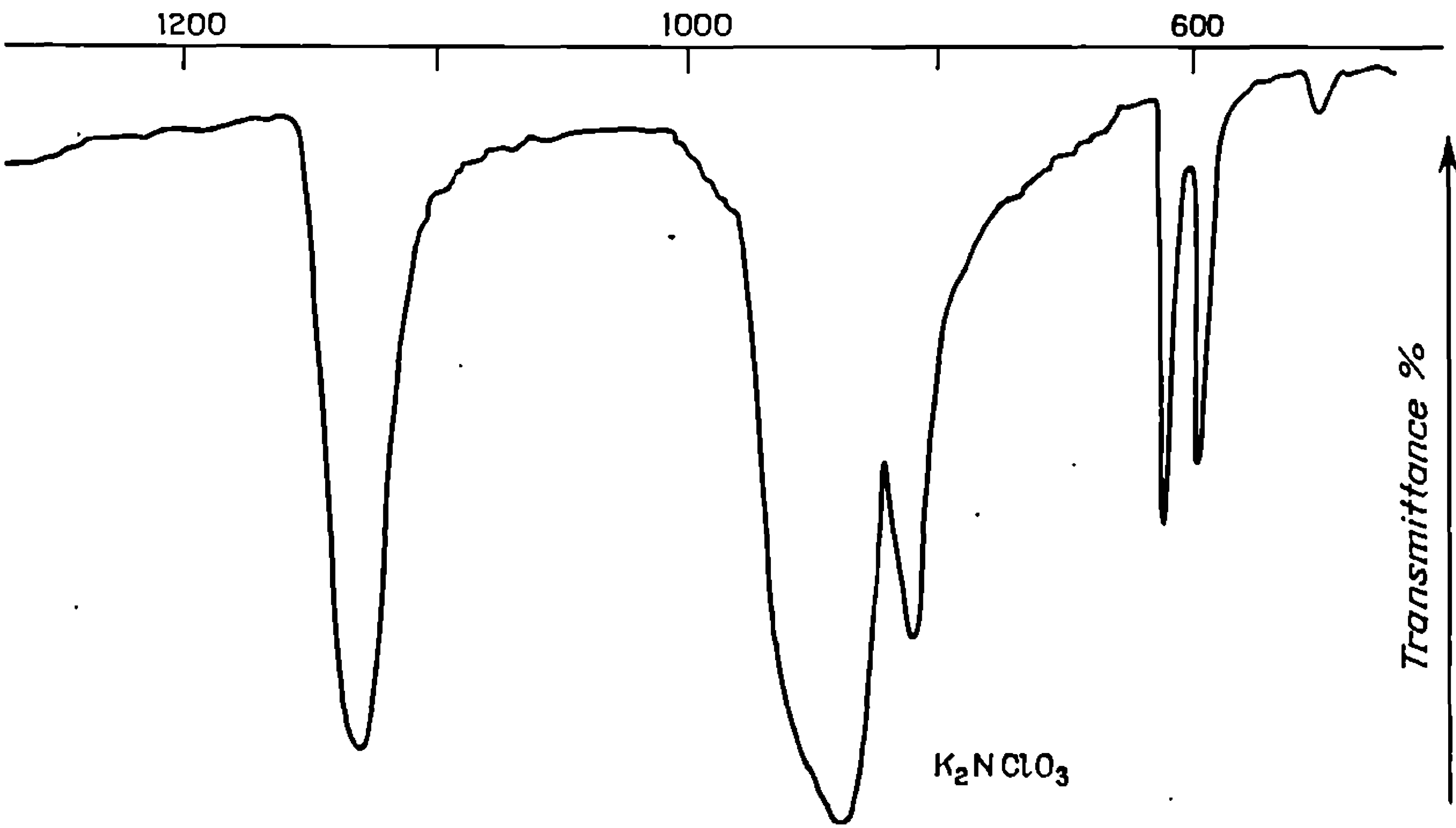
En nous inspirant des travaux de Thiele et Lachmann (3) sur le nitramide, nous avons pu isoler l'amidure de perchloryle. A une solution aqueuse de sel dipotassique, on ajoute de l'acide perchlorique de façon à transformer exactement le sel en ClO_3NH_2. Celui-ci est alors extrait à 0°C par de l'éther. Après avoir séché à froid la solution éthérée, nous évaporons totalement, avec précaution, le solvant sous vide. Il reste alors quelques gouttes huileuses incolores. Une prise tarée de ce liquide montre, par sa courbe pH-métrique de neutralisation, que nous sommes en présence de l'amidure de perchloryle; le rapport masse théorique/masse réelle indique une pureté supérieure à 95 %.

L'amidure de perchloryle est très instable; il donne spontanément de violentes explosions sans raison apparente. Il est préférable de ne pas en isoler plus de 100 à 200 mg à la fois.

L'étude en spectroscopie moléculaire des sels de ClO_3NH_2 n'ayant jamais été réalisée à notre connaissance, nous avons étudié quelques-uns de ces sels en spectroscopie infrarouge. Les corps étudiés sont explosifs et de manipulation délicate. A cette fin, pour la préparation des échantillons on utilise des suspensions de solides dans de l'éther anhydre; et sous protection du liquide, nous pouvons faire des frottis sur une lame de KBr; le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le mode de préparation des sels nous donne une granulométrie très fine, ce qui nous permet d'éviter un

broyage préalable. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer 457 ».

Les sels monopotassés et dipotassés ont été synthétisés suivant la méthode de Mandell et coll. [2], le sel d'argent $AgHNClO_3$ par action du nitrate d'argent sur le sel acide d'ammonium; quant au sel de baryum, deux techniques ont été employées : action de $BaCl_2$ soit sur le sel d'argent dans l'ammoniaque, soit sur le sel dipotassique dans l'eau.



Nous avons reporté sur le tableau ci-après les fréquences des spectres infrarouges des différents composés étudiés.

TABLEAU.

ClO_4^- [réf. (4)].	T_d.	C_{3v}.	ClO_3F. [réf. (4)].	K_2NClO_3.	$KHNClO_3$.	$HAgNClO_3$.	C_s.	$BaNClO_3$.
–		ν(NH)	–	–	3 500	3 440		–
–		δ(NH)	–	–	1 640	1 590		–
							$A''\nu_8$	1330
		$E\nu_4$	1315	1260	1 260	1 020		
							$A'\nu_6$	1275
1120	$F_2\nu_3$						$2\nu_7$	1230
							$2\nu_4$	950
		$A_1\nu_1$	1061	880	880	900	$A'\nu_1$	860
928	$A_1\nu_1$	$A_1\nu_2$	715	820	835	820	$A'\nu_2$	805
							$A''\nu_9$	630
		$E\nu_5$	589	620	620	640		
625	$F_2\nu_4$						$A'\nu_7$	615
		$A_1\nu_3$	549	595	600	620	$A'\nu_3$	580
460	$A_1\nu_2$	$E\nu_6$	405	500	–	–		–

L'ion $NClO_3^{--}$ dérive de l'ion perchlorate. Ce dernier de structure tétraédrique possède un groupe de symétrie T_d. Si nous remplaçons un oxygène par un azote, tout en supposant les trois oxygènes restants iden-

tiques, nous formons un groupement d'atomes correspondant au groupe de symétrie C_{3v}. De quatre bandes d'absorption dont deux actives en infrarouge, nous passons à six bandes toutes actives en infrarouge. Le spectre du sel dipotassique (*fig.*) présente six bandes d'absorption. Par analogie au fluorure de perchloryle ([4]), nous pouvons aisément attribuer l'ensemble de ces fréquences (*voir* tableau). L'ion ClO_3N^{--} est bien de structure tétraédrique dans ce sel avec ses trois atomes d'oxygène identiques. La bande à 820 cm^{-1} correspond à la liaison N—Cl.

Si nous considérons le sel monopotassique, nous voyons que le spectre, en dehors de l'apparition de bandes dues à la liaison N—H, correspond à celui du sel dipotassique. Il en est de même pour le sel d'argent, mais pour ce dernier, des glissements de fréquences importants indiquent une interaction métal-anion différente de celle du potassium; néanmoins, le groupement ClO_3N conserve sa symétrie C_{3v}.

Par contre, le sel de baryum voit le nombre de bandes d'absorption de son spectre infrarouge augmenter. On peut néanmoins les attribuer en supposant une symétrie de type C_s ou même C_1 (*voir* tableau). Ce résultat implique que les trois atomes d'oxygène ne jouent plus le même rôle, et par conséquent que le tétraèdre ClO_3N est déformé. L'interaction métal-anion se fait à la fois par l'azote et par les oxygènes; en effet, même en supposant une liaison métal-azote partiellement covalente, le groupement resterait de symétrie C_{3v}. Il nous faut donc admettre que la charge négative de l'anion est répartie sur l'ensemble de ses atomes périphériques.

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) A. ENGELBRECHT et H. ATZWANGER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 348.
([2]) H. C. MANDELL Jr et G. BARTH-WEHRENALP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 1959, p. 90.
([3]) THIELE et LACHMANN, *Liebigs Ann.*, 288, 1895, p. 298.
([4]) D. R. LIDE Jr et D. E. MANN, *J. Chem. Phys.*, 25, (6), 1956, p. 1128; H. H. CLAASSEN et E. H. APPELMAN, *Inorg. Chem.*, 9, (3), 1970, p. 623.

(*Université d'Oran,*
Laboratoire de Chimie minérale,
B. P. nº 16,
Es Senia,
Oran,
République Algérienne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stéréochimie en chimie minérale. Sur des complexes du cobalt et du nickel contenant les coordinats hexaméthylènetétramine et isocyanate.* Note (*) de M[lle] **Anne Premel-Cabic** et M. **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés physiques de complexes $M(NCO)_2(H_2O)_2(HMTA)$ (M : Co, Ni; HMTA : hexaméthylènetétramine) permettent d'exclure la présence de l'ion tétraédrique $M(NCO)_4^{2-}$ dans les cristaux ainsi que dans ceux énoncés auparavant par la formule $[Ni(H_2O)_4(HMTA)_2]$ $[Co(NCO)_4]$. Ces derniers ne correspondent pas à un composé défini mais à des cristaux mixtes des deux premiers complexes où les sites occupés par les ions métalliques sont pseudooctaédriques. Un nouveau composé pseudotétraédrique de formule $Co(NCO)_2(HMTA)$ est caractérisé.

Par des méthodes spectroscopiques, D. Forster et D. M. L. Goodgame [1] ont montré la présence des anions tétraédriques $[M^{II}(NCO)_4]^{2-}$ $M^{II} = Ni^{II}$, Co^{II}) dans les composés du type $(Et_4N)_2M(NCO)_4$. D'autre part, on admet actuellement que des complexes contenant l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et le groupement isocyanate (NCO), peuvent être formulés : $[M^{II}(H_2O)_4(HMTA)_2]$ $[M^{II}(NCO)_4]$ et $[M'^{II}(H_2O)_4(HMTA)_2]$ $[M^{II}(NCO)_4]$, M ou $M' = Co^{II}$, Ni^{II}. La vérification de cette hypothèse n'a jamais été réalisée et constitue l'objet de notre travail.

Les produits

$$[Co(H_2O)_4(HMTA)_2]\,[Co(NCO)_4] \quad (A), \qquad [Ni(H_2O)_4(HMTA)_2]\,[Ni(NCO)_4] \quad (B)$$

et

$$[Ni(H_2O)_4(HMTA)_2]\,[Co(NCO)_4] \quad (C)$$

ont été préparés selon la méthode décrite par R. Ripan [4]. L'analyse élémentaire a été vérifiée; les méthodes physiques utilisées ont déjà été décrites [7]. Les spectres infrarouges de ces composés présentent une absorption à 1315 cm^{-1}, caractéristique de la forme « isocyanato » [5] (tableau I). La vibration métal-coordinat NCO est observée à 315 cm^{-1}. La présence de molécules d'eau liées au métal se manifeste par deux massifs à 570 et 800 cm^{-1}, attribués respectivement aux vibrations de balancement (« wagging ») et de rotation plane (« rocking ») de l'eau coordinée [6].

Le dédoublement des principales bandes de l'hexaméthylènetétramine suggère une symétrie C_{3v} de cette molécule et par conséquent HMTA pourrait intervenir comme monodentate [7]. Notons que la vibration métal-coordinat organique n'apparaît pas dans le domaine spectral enregistré et il est difficile de savoir s'il y a effectivement une liaison avec le métal ou si les perturbations sont dues aux cristaux.

TABLEAU I.

Attribution des principales bandes d'absorption en infrarouge.

Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}
et la notation pour HMTA est celle précisée dans la référence (7).
(TF : très fort; F : fort; m : moyen; f : faible; ép: épaulement).

(NCO).				M-OH$_2$.		ω-HMTA.		Δ-HMTA.		M-HMTA.
ν(CN).	ν(CO).	δ(NCO).	ν(M-NCO).	« wag »	« rock »	ν_9.	ν_{10}.	ν_7.	ν_8.	ν(M-N).
Co (NCO)$_2$(H$_2$O)$_2$(HMTA) (A).										
2 220	1315	610	315	570	795	1005 (F)	1235 (F)	510 (f)	685 (m)	–
TF	F	F	m	f	f	1015 (F)	1245 (F)	520 (f)	695 (m)	–
–	–	–	–	–	–	1020 (F)	–	–	–	–
Ni (NCO)$_2$(H$_2$O)$_2$(HMTA) (B).										
2 230	1315	610 (F)	320	565	805	1010 (TF)	1235 (F)	512 (f)	690 (m)	–
TF	F	615 (m)	m	f	f	1025 (TF)	1250 (TF)	521 (f)	700 (m)	–
(Co, Ni) (NCO)$_2$(H$_2$O)$_2$(HMTA) (C).										
2 225	1315	608 (ép)	315	565	800	1010 (TF)	1235 (m)	510 (f)	687 (m)	–
TF	F	610 (m)	m	f	f	1030 (ép)	1247 (F)	520 (f)	697 (F)	–
Co (NCO)$_2$(HMTA) (D).										
2 200	–	–	–	–	–	982 (TF)	1219 (m)	490 (m)	650 (m)	–
TF	–	–	405	–	–	1010 (f)	1233 (m)	513 (f)	690 (m)	239
–	–	–	m	–	–	1030 (TF)	1250 (F)	529 (f)	739 (F)	–

L'examen des spectres électroniques d'absorption des complexes A et B à l'état solide montre que le site de l'atome métallique est pseudo-octaédrique (tableau II). Cet entourage, confirmé par les valeurs des moments magnétiques, était suggéré par la couleur des produits (rose pour le dérivé du cobalt et vert pâle pour celui du nickel).

TABLEAU II

Transitions électroniques d'absorption (maximums en cm⁻¹) et moments magnétiques (magnétons de Bohr).

	9 250	20 000			
(A).................	$^4T_{1g(F)} \xrightarrow[\nu_1]{} {}^4T_{2g}$	$^4T_{1g(F)} \xrightarrow[\nu_3]{} {}^4T_{1g(P)}$			5,0 MB
	8 950	15 400		26 000	
(B).................	$^3A_{2g} \xrightarrow[\nu_1]{} {}^3T_{2g}$	$^3A_{2g} \xrightarrow[\nu_2]{} {}^3T_{1g(F)}$		$^3A_{2g} \xrightarrow[\nu_3]{} {}^3T_{1g(P)}$	3,1 MB
(C).................	8 900	15 300	20 000	25 800	
(D).................	ν_2 { 7 250; 8 250; 10 000	ν_3 { 16 200; 17 300; 18 300			4,7 MB

Le spectre par réflectance du produit C apparaît comme la somme des spectres des composés A et B; ce qui permet d'affirmer que le cobalt et le nickel occupent les mêmes sites dans C. Les cristaux rose violet de ce dernier, ne révèlent qu'une seule phase au microscope. Les diagrammes de poudre de Debye-Scherrer, de ces trois produits présentent une grande analogie.

L'anion $M(NCO)_4^{2-}$ n'ayant pu être mis en évidence, il semblerait que la formule proposée jusqu'à présent pour ces complexes soit incorrecte. Nous les écrirons : $M^{II}(NCO)_2(H_2O)_2(HMTA)$. Quant à la combinaison : $[Ni(H_2O)_4(HMTA)_2]$ $[Co(NCO)_4]$, elle résulterait de la formation de cristaux mixtes de A et B et doit être notée : (M, M') $(NCO)_2(H_2O)_2(HMTA)$.

La décomposition thermique du composé A, suivie à l'aide d'une thermobalance, a conduit à l'obtention d'un nouveau complexe bleu D, de formule $Co(NCO)_2(HMTA)$. Les valeurs des transitions électroniques et du moment magnétique permettent de conclure à un entourage pseudo-tétraédrique du cobalt (tableau II). La vibration métal-coordinat NCO est déplacée de 90 cm^{-1} vers les hautes fréquences par rapport au composé pseudo-octaédrique A. L'éclatement net en trois pics des bandes de l'hexaméthylènetétramine laisse prévoir une symétrie C_{2v} de cette molécule et par suite, fait apparaître son rôle de bidentate. La stéréochimie de D paraît être identique à celle proposée par M. A. Buhannic et J. E. Guerchais [7] pour les complexes $CoX_2(HMTA)$ (X = Cl, Br); c'est-à-dire celle d'un

polymère où la molécule organique HMTA se trouverait en position pontée. Enfin, signalons que la vibration métal-coordinat HMTA apparaît, dans ce cas, à 239 cm^{-1}.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) D. FORSTER et D. M. L. GOODGAME, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 262; 1964, p. 2790.

(2) R. RIPAN, *Chem Zcnt.*, 1930, p. 967.

(3) S. E. LIVINSGTONE, *Quart. Rev.*, 1965, p. 387.

(4) R. RIPAN, *Bull. Soc. Se. Cluj* (Roumanie), 1, 1929, p. 499.

(5) F. A. MILLER et G. L. CARLSON, *Spectr. Acta*, 17, 1961, p. 977.

(6) D. H. ADAMS, *Metal-ligand and related vibrations*, E. Arnold Ltd, London, 1967, p. 255-256.

(7) M. A. BUHANNIC et J. E. GUERCHAIS, *Rev. Chim. min.* (sous presse).

(*U. E. R. des Sciences,*
Laboratoire de Chimie minérale,
avenue Le Gorgeu,
29 N-*Brest, Finistère.*)

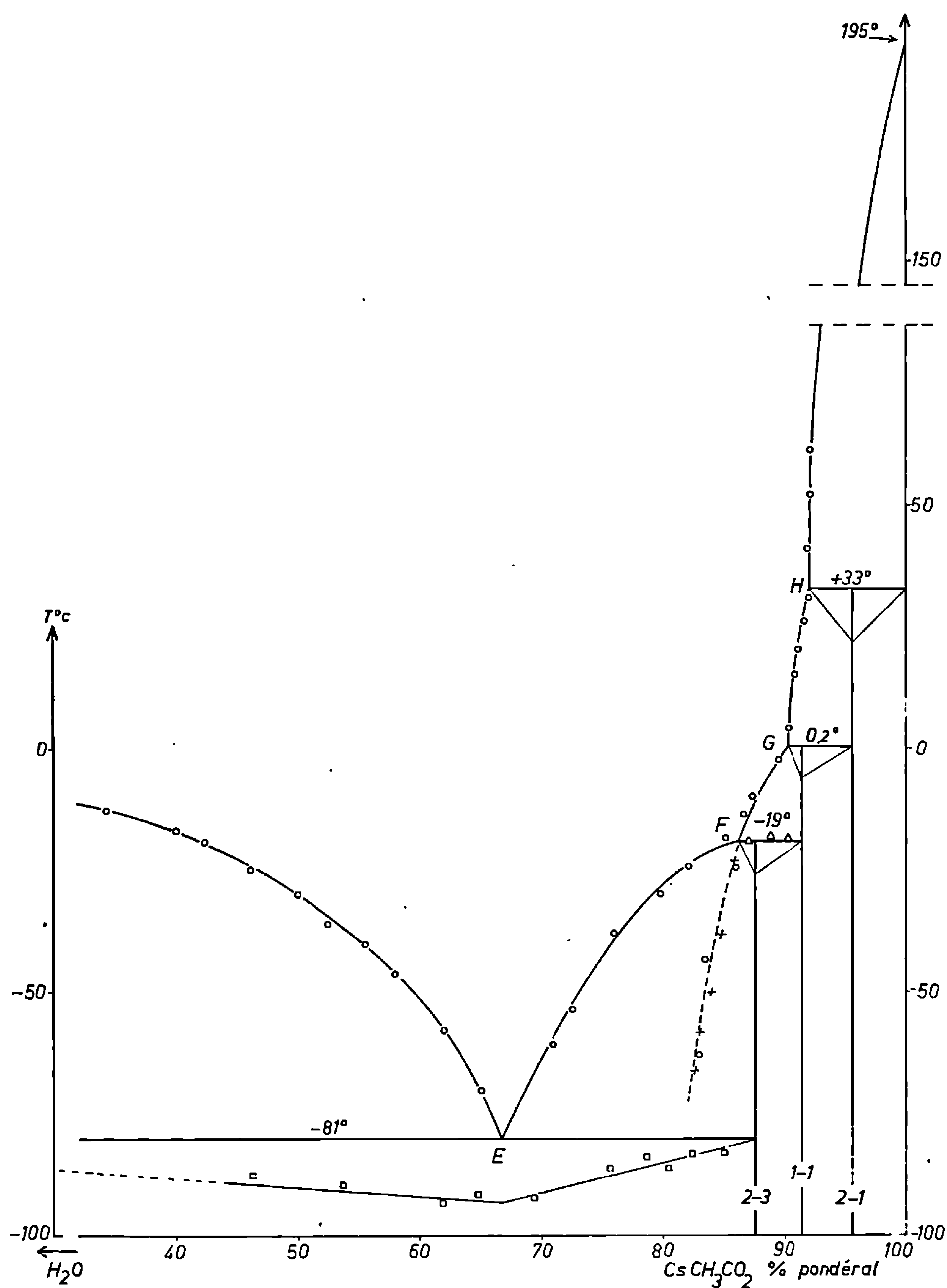
CHIMIE MINÉRALE. — *Les équilibres liquide-solide du binaire eau-acétate de césium.* Note (*) de Mme **Colette Maraine**, MM. **Philippe Maraine** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Le binaire H_2O-$CsCH_3CO_2$ a été établi dans tout le domaine des concentrations par ATD et mesure de solubilités; il met en évidence trois hydrates nouveaux à fusions non congruentes : l'hémihydrate (péritexie à + 33°C), le monohydrate (péritexie à + 0,2°C) et le sesquihydrate (péritexie à — 19°C). La fusion de l'acétate anhydre (+ 195°C) a pu être précisée et deux de ces espèces, très hygroscopiques, sont identifiées par leurs diagrammes de poudres.

Les équilibres liquide-solide du binaire eau-acétate de césium n'ont donné lieu qu'à des études partielles ([1]). De plus, les valeurs attribuées au point de fusion du composé anhydre oscillent entre 180 et 194°C [([1]), ([2])].

L'acétate de césium est préparé par déplacement du carbonate (produit « Merck » à 99,5 %) en présence d'un léger excès d'acide acétique; le produit anhydre doit alors être conservé vers 110°C et manipulé en boîte à gants pour éviter une hydratation très rapide. Le dosage de l'ion alcalin est effectué au photomètre de flamme; l'anion acétate est neutralisé quantitativement ([3]) en milieu acétique par $HClO_4$, le titrage est suivi par potentiométrie ou repéré par virage du violet de cristal ([4]). La teneur en eau est évaluée par pesée en portant les échantillons vers 200°C pendant 24 h; la pyrogénation du produit à l'air débute vers 250°C et ne conduit pas à l'oxyde alcalin ([5]). Pour les basses températures, le dispositif d'ATD employé a été décrit ([6]); le témoin est du chlorure de potassium, la masse des mélanges est de l'ordre de 6 g avec une vitesse d'échauffement de 100° $C.h^{-1}$, les couples sont constitués par des fils de cuivre-constantan. Pour les températures plus élevées, la cellule d'ATD mise en œuvre a été déjà utilisée [([7]), ([8])]; le témoin est toujours KCl, mais les masses des échantillons, placés dans des tubes de verre « pyrex » scellés, sont de 3 g. Le capteur de température est alors un couple platine 10 % rhodium-platine; les courbes d'échauffement sont suivies avec une montée de 150° $C.h^{-1}$. Les mesures de solubilité sont effectuées dans des cryostats ou des jaquettes à ébullition de liquides. L'identification radiocristallographique, à partir des poudres, est réalisée dans une chambre Guinier-De Wolff en montage Seeman-Bohlin par transmission avec le rayonnement K_α du cuivre. Les échantillons préparés en boîte à gants, sont placés entre deux feuilles de « mylar » collées par de « l'araldite ».

Le diagramme des équilibres est donné sur la figure; les pourcentages sont pondéraux : les résultats fournis par les mesures de solubilité, l'analyse thermique et la calorimétrie de quelques invariants sont donnés.



○ étude isotherme; + fin de fusion métastable; □ Longueur de palier.

L'acétate de césium anhydre, placé en tube scellé, montre une fusion à 195 ± 0,5°C; cette valeur est en accord avec celle fournie par d'autres expérimentateurs (1). Son diagramme de poudre fait l'objet du tableau I et décèle une symétrie peu élevée.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de $CsCH_3CO_2$. $d\,(\text{Å}) = f\left(\frac{I}{I_0}\right)$.

13,00 (F); 11,00 (m); 6,50 (m); 5,50 (m); 5,18 (tf); 5,16 (tf); 4,88 (m); 4,31 (m); 4,19 (tf); 4,05 (f); 3,98 (f); 3,81 (m); 3,72 (m); 3,66 (f); 3,64 (m); 3,58 (TF); 3,54 (f); 3,51 (tf); 3,39 (m); 3,36 (tf); 3,24 (f); 3,23 (f); 3,18 (m); 3,11 (f); 3,08 (TF); 3,04 (tf); 2,96 (tf); 2,92 (m); 2,90 (m); 2,86 (f); 2,82 (m); 2,72 (f); 2,71 (f); 2,68 (f); 2,66 (TF); 2,63 (f); 2,54 (tf); 2,50 (f); 2,44 (f); 2,37 (f); 2,32 (m); 2,30 (m); 2,28 (f); 2,23 (f); 2,12 (m); 2,08 (f); 2,06 (m); 2,00 (f); 1,99 (f); 1,96 (m.); 1,90 (tf); 1,89 (tf); 1,87 (tf); 1,84 (f); 1,83 (m); 1,81 (f); 1,80 (f); 1,79 (f); 1,76 (tf); 1,75 (tf); 1,74 (m); 1,67 (f); 1,65 (tf); 1,63 (f); $1{,}62_2$ (tf); 1,61 (tf); $1{,}56_5$ (tf); 1,54 (f); $1{,}50_7$ (m); 1,49 (m); $1{,}44_8$ (f); 1,43 (m); $1{,}38_3$ (f); $1{,}36_8$ (f); $1{,}36_1$ (f); $1{,}34_8$ (f); $1{,}27_6$ (m); $1{,}26_8$ (m); 1,24 (f).

L'hémihydrate $2\,CsCH_3CO_2.H_2O$ en équilibre avec les solutions aqueuses à la température ambiante est signalé ici pour la première fois. Une trempe vers — 80°C suivi d'un recuit à — 20°C favorise l'apparition de cristaux. Ces derniers donnent lieu à la péritexie suivante :



à + 33°C, $2\,CsCH_3CO_2.H_2O \rightleftharpoons CsCH_3CO_2$ (anhydre) + liq. H à 92,2 %.

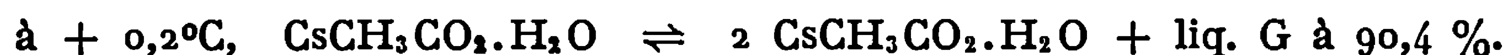
Les raies de diffraction des poudres conduisent au tableau II.

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de $2\,CsCH_3CO_2.H_2O$. $d\,(\text{Å}) = f\left(\frac{I}{I_0}\right)$.

12,90 (m); 12,18 (F); 10,90 (F); 5,43 (f); 5,13 (f); 5,09 (tf); 4,74 (tf); 4,16 (m); 4,00 (m); 3,80 (f); 3,76 (f); 3,64 (m); 3,62 (m); 3,51 (f); 3,46 (tf); 3,34 (f); 3,23 (m); 3,16 (F); 3,10 (m); 3,06 (tf); 3,02 (f); 2,89 (f); 2,84 (f); 2,79 (f); 2,70 (m); 2,67 (tf); 2,64 (tf); 2,62 (m); 2,52 (f); 2,42 (m); 2,37 (f); 2,29 (f); 2,27 (f); 2,22 (f); 2,08 (tf); 2,04 (f); 2,00 (f); 1,76 (m).

Le monohydrate $CsCH_3CO_2.H_2O$ n'apparaît qu'au-dessous de 0°C; il n'a jamais été mentionné et ne cristallise qu'après une trempe brutale vers — 190°C suivie de recuits vers — 40°C des verres (⁹). Il constitue une phase métastable en l'absence de l'hydrate plus riche en eau. Il se décompose suivant la réaction de transition :



à + 0,2°C, $CsCH_3CO_2.H_2O \rightleftharpoons 2\,CsCH_3CO_2.H_2O$ + liq. G à 90,4 %.

Le sesquihydrate $2\,CsCH_3CO_2.3H_2O$ ne se manifeste que très difficilement. Des séries successives de trempes des mélanges visqueux, dans l'air liquide, suivies de recuits vers — 70°C, ont cependant permis d'isoler ce nouvel hydrate. Les solutions aqueuses sursaturées peuvent alors être conduites à la cristallisation après ensemencement à l'aide des germes isolés. Le composé donne alors lieu à la réaction de décomposition :



à — 19°C, $2\,CsCH_3CO_2.3\,H_2O \rightleftharpoons CsCH_3CO_2.H_2O$ + liq. F à 86,2 %,

Aux basses températures, il forme avec la glace un mélange eutectique. Les cristallisations sont alors difficiles à atteindre; cependant, la calorimétrie de l'invariant eutectique et les mesures de solubilités permettent d'écrire l'équilibre suivant :



à — 81°C, glace + 2 $CsCH_3CO_2.3\,H_2O \rightleftharpoons$ liq. E à 67 %.

Cette étude, suivie de celle de l'acétate de rubidium, met en évidence l'absence d'apparentement dans les formules et les structures des acétates alcalins anhydres ou hydratés.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) N. V. Sidgwick et J. A. H. R. Gentle, *J. Chem. Soc. London*, 121, 1922, p. 1837.

(2) G. G. Diogenov et V. G. Sergeeva, *Zh. Neorg. Khim.*, 10, n° 1, 1965, p. 292.

(3) G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(4) A. T. Casey et K. Starke, *Ann. Chem.*, 31, n° 6, 1959, p. 1060.

(5) P. V. Iyarkerson, *Ivz. Akad. Nauk., S. S. S. R. Otd Khim. Nauk*, 1963, 10.003.

(6) R. Bouaziz et J. Y. Basset, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 581.

(7) T. Milman, *Thèse d'Université*, Paris, 1966, et *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 311.

(8) R. Bouaziz, G. Papin et P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051.

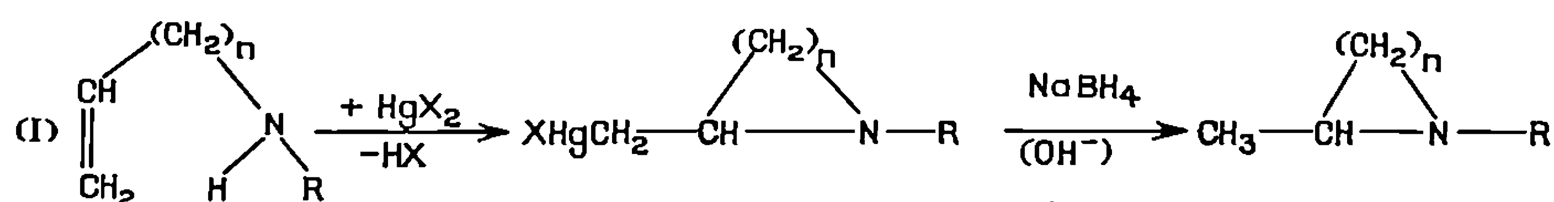
(9) G. Vuillard, *Thèse*, Paris, 1956, n° 2.966 A et *Ann. Chim.*, 2, 1957, p. 233.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Université de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'aminomercuration* VI *: cyclisation intramoléculaire d'amines éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jacques Périé**, **Jean-Paul Laval** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

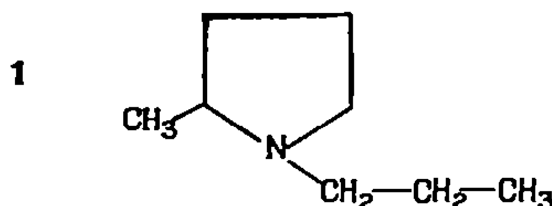
La réaction d'aminomercuration appliquée aux amines éthyléniques a permis de réaliser la synthèse facile d'hétérocycles azotés par cyclisation intramoléculaire. La stéréospécificité de la cyclisation a pu être montrée par spectrométrie de RMN de l'aminomercurique.

Nous nous sommes proposés d'étendre la réaction d'aminomercuration déjà décrite [(1) à (3)] aux systèmes portant à la fois la double liaison et l'atome d'azote de façon à réaliser une cyclisation intramoléculaire :



L'étude préliminaire réalisée avec le N-propyl-amino-1 pentène-4, pour lequel les possibilités de cyclisation en hétérocycles à 5 ou 6 chaînons sont également probables, a conduit aux observations suivantes :

1° La cyclisation se fait aisément (Rdt 80 %) conduisant après hydrogénolyse du mercurique intermédiaire à la pyrrolidine 1 :



Dans ce cas, le produit de cyclisation est unique (cycle à 5 chaînons) et résulte de l'attaque nucléophile de l'atome d'azote, induite par la polarisation de la double liaison : le cation mercurique se fixant sur le carbone terminal.

2° La réaction de cyclisation est largement favorisée par rapport à l'aminomercuration intermoléculaire. La réaction est très rapide (quelques minutes), le blocage du sel mercurique par l'amine sous forme de sel de Lewis n'ayant pas lieu ou faiblement.

Influence du solvant et du sel mercurique. — Contrairement aux résultats obtenus en aminomercuration intermoléculaire (2), réaction environ 30 fois moins rapide que l'oxymercuration du même éthylénique dans des conditions identiques, les réactions faites dans l'eau, le méthanol ou même l'acide acétique montrent que l'on obtient exclusivement le

produit de cyclisation. Les rendements obtenus dans différents solvants pour la cyclisation du N-propyl-amino-1 pentène-4 par le chlorure mercurique sont les suivants :

Solvant.	THF.	H_2O.	THF/H_2O.	MeOH.	AcOH.
Rdt %...........	75	85	80	85	10

Cette aminomercuration préférentielle peut s'expliquer tant du point de vue cinétique (vitesse de la réaction de cyclisation plus grande que celle de l'oxymercuration en raison de la participation de l'azote), que du point de vue thermodynamique (stabilisation de la molécule par cyclisation). Les seules différences apparaissent pour les rendements de la réaction; en particulier dans l'acide acétique le faible rendement obtenu est vraisemblablement dû à la protonation de l'atome d'azote. Les rendements sont sensiblement voisins suivant les sels mercuriques utilisés; une particularité importante apparaît cependant dans le cas des amines primaires : les rendements en produit de cyclisation ne sont satisfaisants qu'en utilisant l'acétate mercurique. Cette différence s'explique par la plus grande stabilité des composés d'addition amine-halogénure mercurique par rapport à ceux formés avec l'acétate ([4]).

Mécanisme de la réaction. — Le mécanisme ionique établi pour l'aminomercuration peut s'appliquer à la réaction de cyclisation. En effet :

1° la nature du produit de cyclisation s'explique bien par la polarisation de la double liaison;

2° la réaction suivie par pHmétrie montre la mise en liberté d'un proton par mole, proton fixé d'ailleurs sur l'aminomercurique. En effet, contrairement à la stœchiométrie HgX_2/amine = 1/2, nécessaire en aminomercuration intermoléculaire, la cyclisation est réalisée pour un rapport 1/1. Le proton libéré reste fixé sur l'aminomercurique et ne peut bloquer une molécule d'amine libre. Ceci est également confirmé par étude de la réaction en spectrométrie de RMN, où la stœchiométrie 1/1 conduit à une disparition totale des protons éthyléniques de l'amine;

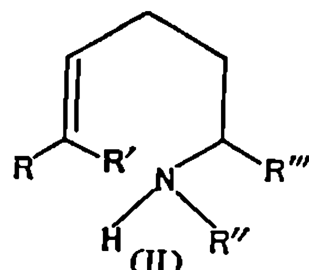
3° la cyclisation est bien le résultat d'une attaque nucléophile d'un cation par le doublet de l'azote; ceci s'observe, soit dans le faible rendement obtenu en milieu acide, soit en plaçant sur l'atome d'azote des substituants diminuant sa nucléophilie : un atome d'azote porteur d'un groupement phényle ne donne pas de réaction de cyclisation.

Les rendements obtenus avec différents substituants dans la cyclisation du modèle I (où $n = 3$) par le chlorure mercurique dans le THF, illustrent bien cette remarque :

R..................	H (*).	CH_3 (*).	*n*-propyl.	*t*-Bu.	C_6H_5.
Rdt %.............	70	50	75	60	0

(*) Ces deux cyclisations sont faites par l'acétate mercurique.

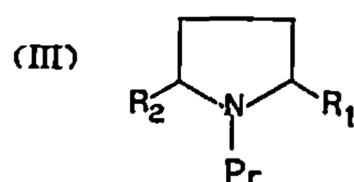
Généralisation de la réaction. — A partir de ces résultats, nous avons réalisé d'autres séries de cyclisations à l'aide de molécules substituées soit sur la chaîne saturée, soit sur la double liaison :

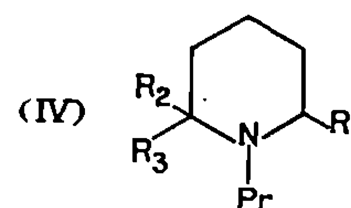


	R.	R'.	R''.	R'''.	Rdt (%) de cyclisation.	Sel mercurique.
(II *a*)	H	H	*n*-propyl	CH_3	50	Chlorure
(II *b*)	CH_3	H	»	H	45	»
(II *c*)	CH_3	CH_3	»	CH_3	30	Acétate

L'étude par spectrométrie de RMN montre que, dans les trois cas, le mercurique intermédiaire est unique : cycle à 5 chaînons dans la cyclisation de (II *a*) et (II *b*), cycle à 6 chaînons dans le cas (II *c*).

Par contre, la réduction du mercurique conduit, pour les trois composés étudiés, à un mélange de deux hétérocycles : une forme pyrrolidine et une forme pipéridine.

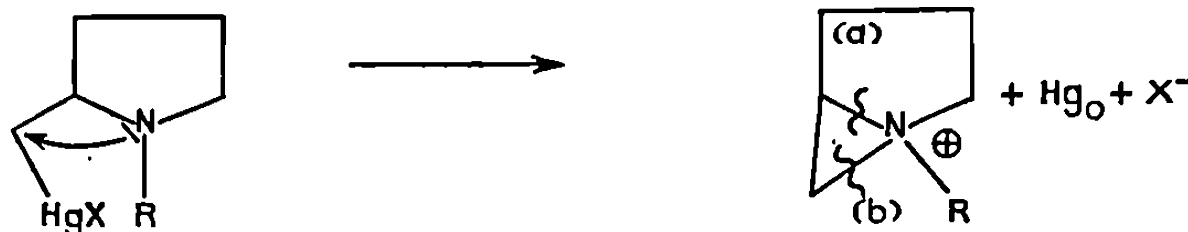




	(III *a*).	(III *b*).	(III *c*).	(IV *a*).	(IV *b*).	(IV *c*.)
R_1......	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	CH_3
R_2......	CH_3	Et	*i*-Pr	H	H	CH_3
R_3......	-	-	-	H	CH_3	CH_3

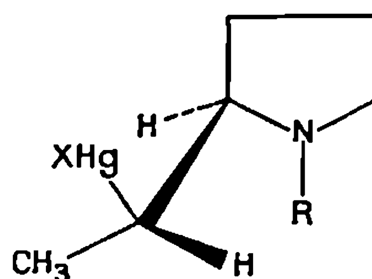
La forme pyrrolidine étant prédominante dans les deux premiers cas (proportions sensiblement égales à 70 et 30 %) les deux formes étant en quantité équivalente dans le cas (II *c*).

En modifiant les conditions de transformation des mercuriques en hétérocycles correspondants, nous avons bien vérifié que les deux formes apparaissent au stade de la réduction : nous avions précédemment observé de tels résultats et montré que la participation de l'atome d'azote à la coupure de la liaison carbone-mercure, était à l'origine de cette réaction; l'intermédiaire ionique peut, en effet, suivant l'ouverture (*a*) ou (*b*), conduire respectivement à la forme pipéridine ou pyrrolidine.



De tels intermédiaires bicycliques ont déjà été décrits ([5]) et peuvent d'ailleurs être également invoqués pour interpréter la régression de cycle observée dans le cas de la cyclisation de (II *c*).

STÉRÉOSPÉCIFICITÉ. — La cyclisation de (II *b*) a permis de mettre en évidence la stéréospécificité de cette réaction : en effet, l'amine éthylénique de structure *trans* conduit au mercurique de configuration unique (étude du signal CH_3 en RMN dans différents solvants).



L'action d'un deutériure sur ce dernier, nous permettra de préciser, dans ce cas, la stéréochimie de la réduction.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction dont l'application à des modèles plus complexes d'intérêt biologique a également donné des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 8 mars 1971.

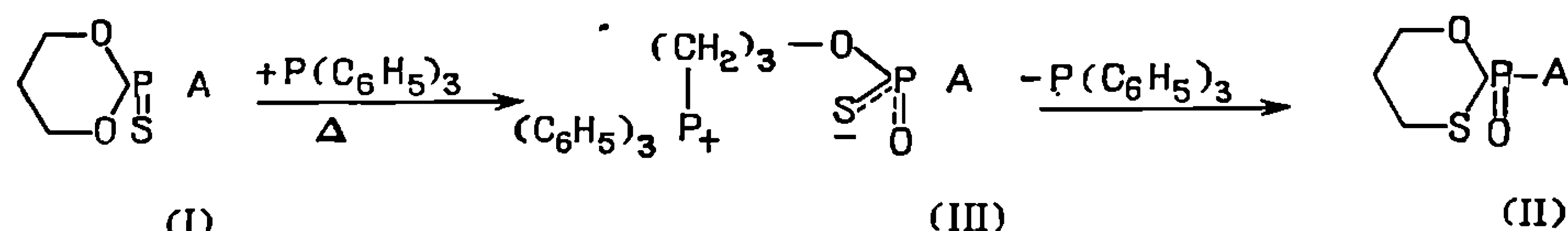
([1]) A. LATTES et J. J. PÉRIÉ, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1591.
([2]) J. J. PÉRIÉ et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 583.
([3]) J. J. PÉRIÉ et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([4]) K. BRODERSEN et G. OPITZ, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1155.
([5]) C. F. HAMMER et S. R. HELLER, *Chem. Commun.*, 1966, p. 919.

(*E. R. A. n° 264,*
Composés azotés polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation catalytique des thiono-2 et séléno-2-dioxaphospholanes-1.3.2 et dioxaphosphorinanes-1.3.2.* Note (*) de MM. Hoang Phuong Nguyen, Nguyen Thanh Thuong et Pierre Chabrier, présentée par M. Henri Normant.

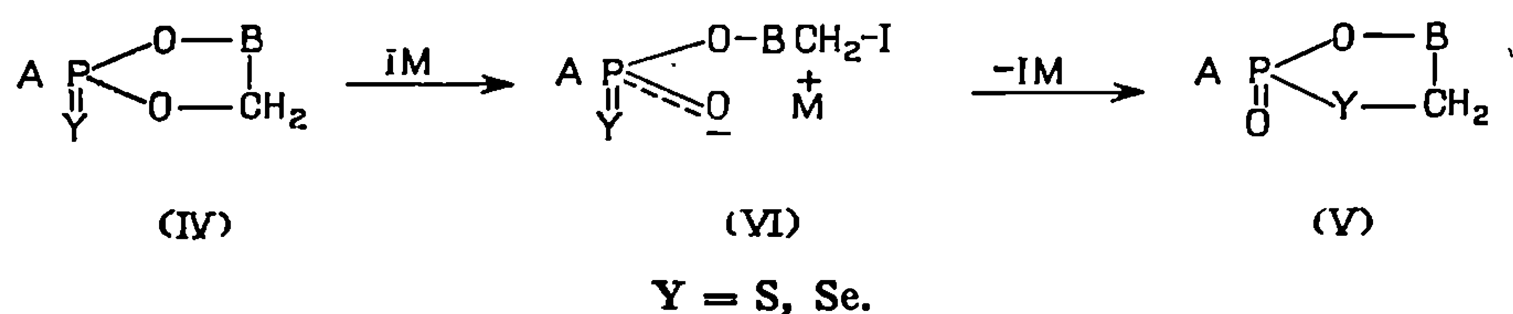
Les auteurs étudient l'isomérisation des thiono-2 et séléno-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2 en oxo-2-oxathiaphosphorinanes-1.3.2 et en oxo-2-oxasélénaphosphorinanes-1.3.2 en présence d'iodure de tétraéthylammonium.

Dans une Note récente [1] nous avons montré qu'en présence d'un réactif nucléophile tel la triphénylphosphine les thiono-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2 (I) se transforment très lentement en oxo-2-oxathiaphosphorinanes-1.3.2 (II) vraisemblablement selon le schéma suivant :



Selon le mécanisme proposé la réaction d'isomérisation serait d'autant plus facile que la vitesse de formation du composé disubstitué intermédiaire (III) est plus rapide et sa réactivité intramoléculaire plus grande.

Parmi les réactifs nucléophiles susceptibles de provoquer ces réactions, l'iodure de tétraéthylammonium présente un intérêt particulier. De plus, sa solubilité et celle du sel de tétraéthylammonium du composé intermédiaire [(VI), M = NEt_4] dans les solvants utilisés permettent d'effectuer la réaction en phase homogène.



Y = S, Se.

Par contre, dans les mêmes conditions, les iodures des métaux alcalins (I, Na, IK, etc.) conduisent aux sels alcalins (VI) (M = Na, K) très peu solubles empêchant ainsi la suite de la réaction.

Conditions expérimentales. — L'isomérisation des thiono-2 et séléno-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2 a été le plus souvent étudiée en solution molaire en présence de quantité variable d'iodure de tétraéthylammonium.

La formation des dérivés isomères « thiolo » ou « sélélo » (V) a été suivie par chromatographie sur couche mince [R_f(IV) > R_f(V), gel de silice,

TABLEAU I. — En solution molaire dans l'acétonitrile à 80° (sauf 5).

Essais n^{os}	A.	B.	X.	$INEt_4$ (%).	Temps.	Proportions approxim. (IV).	Proportions approxim. (V).	R_f (V)/R_f (IV).
1........	$—N(CH_2CH_2)_2O$	CH_3	S	20	7 j	0	100 P (O) = 1250 cm^{-1}	0,10/0,28
2........	$—N(CH_2CH_2)_2O$	CH_2CH_3	S	20	7 j	–	O + polymère	–
3........	$—C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	S	20	7 j	–	O + polymère	–
4........	OC_6H_5	CH_2CH_3	S	0	7 j	100	O	–
5........	»	»	S	0	4-36 h 150°	IV	O + polymère	–
6........	»	»		10	1 j	0	100 (F 82°C) δ ($PSCH_2$) = 3.10^{-6}	0,32/0,46
7........	$OC_6H_4NO_2p$.	CH_2CH_3	S	10	1 j	0	100 (F 160°C) P (O) = 1270 cm^{-1}	–
8........	$—N(CH_2CH_2)_2O$	CH_2CH_3	S	100	30 j	40	60 (*) P (O) = 1260 cm^{-1}	0,12/0,44
9........	$—N(CH_3)_2$	CH_2CH_3	S	100	25 j	65	35 (*) δ ($PSCH_2$) = 3,25.10^{-6}	0,26/0,30
10........	$—N\begin{smallmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix}$	CH_2CH_3	S	100	25 j	70	30 (*) δ ($PSCH_2$) = 3,25.10^{-6}	0,31/0,68
11........	$—OC_6H_5$	CH_2CH_3	Se	10	18 h	0	100 (F 95°C) δ ($PSeCH_2$) = 2,85.10^{-6}	0,47/0,95
12........	$—N(CH_2CH_2)_2O$	CH_2CH_3	Se	10	10 h	25	75 (*) δ ($PSeCH_2$) = 3,2.10^{-6}	0,32/0,70
13........	OC_6H_5	$CH_2C\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$	S	10	7 j	100	0	R_f(IV) = 0,57
14........	C_6H_5..........	CH_2–C_6H_4– (cyclohexadienyl)	S	10	1 j	0	100 (F 87°C) δ ($PSCH_2$) = 3,85.10^{-6} J = 18,6 c/s	0,20/0,70

(*) Produits non isolés, la proportion d'isomère est déterminée par RMN (H), R_f = gel de silice, hexane, acétone, alcool isopropylique (25-4-1), R_f polymère = 0.

hexane, acétone, isopropanol (25-4-1)], RMN [δ-$CH_2YP(O) \approx 3.10^{-6}$] et infrarouge [P (O) $\sim$ 1250 cm^{-1}]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II et se rapportent uniquement à des hétérocycles dans lesquels le substituant A ne possède pas de propriétés « alkylantes ».

L'examen du tableau I permet de constater que l'isomérisation intracyclique ne se fait pas en absence d'ion I^- (essais nos 4 et 5).

Le substituant A joue un rôle important dans l'isomérisation.

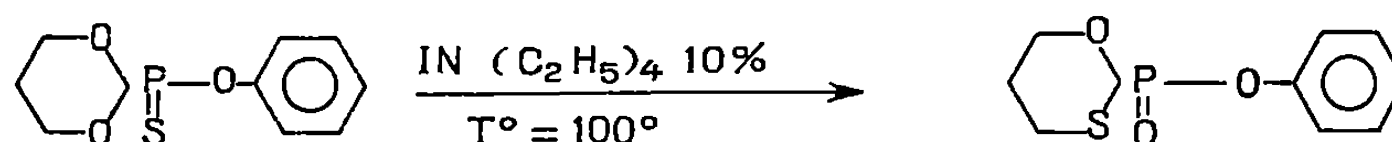
Les thiono-2 dioxaphosphorinanes-1.3.2 s'isomérisent rapidement en présence de 10 % d'iodure de tétraéthylammonium et donnent de bons rendements lorsque le radical A est attracteur d'électrons (essais nos 6 et 7). Par contre, les phosphoramides [composés (IV), X = S, A = — N<] par leur effet mésomère (+ M) provoquent un ralentissement important de la réaction (essais nos 8, 9 et 10). Dans ces derniers cas nous n'avons pas pu isoler leurs isomères à l'état pur. La proportion des isomères intracycliques [(V), X = S, A = N<] a été déterminée à l'aide de chromatographie sur couches minces et de la RMN (H).

Notons que pour toutes choses égales d'ailleurs, les dérivés « séléno » [(IV), X = Se, essais nos 11 et 12] se réarrangent plus vite que leurs isostères « thiono » [(IV), X = S, essais nos 6 et 8].

La nature de l'hétérocycle influe très fortement sur la vitesse d'isomérisation « endocyclique ». Ainsi pour les cycles saturés et non substitués, le composé à 5 mailles (essai no 1) s'isomérise beaucoup plus rapidement que son homologue à 6 chaînons (essai no 8).

La substitution en 5 ou 6 désactive le CH_2 en α de la fonction ester du cycle vis-à-vis de l'ion I^-, empêchant ainsi le réarrangement isomérique « endocyclique » (essais nos 2, 3 et 13). Par contre, le phényl-2 thiono-2 benzo-4.5-dioxaphosphorinane-1.3.2 par suite du grand pouvoir « alkylant » du carbone benzylique donne quantitativement le phényl-2 oxo-2 benzo-4.5 oxathiaphosphorinane-1.3.2 (essai no 14).

INFLUENCE DU SOLVANT. — Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) a été déterminé en mesurant la proportion ($PSCH_2$) par rapport au $POCH_2$, par la RMN (H).



Les résultats sont présentés au tableau II, la concentration du triester est 0,5 M/l.

TABLEAU II.

Solvants.	HMPT.	CH_3CN.	Acétone.	Alcool ter-butylique.
$t_{1/2}$.....	90 mn	13 h 30	15 h	80 h

L'isomérisation est favorable dans les solvants dipolaires aprotiques; elle est ralentie dans l'alcool par suite de la solvatation des anions (I^-) et (VI) par les fonctions hydroxyles.

Dans une prochaine Note nous étudierons l'isomérisation de (IV) en (V) lorsque A est un radical « alcoxy ».

(*) Séance du 22 février 1971.

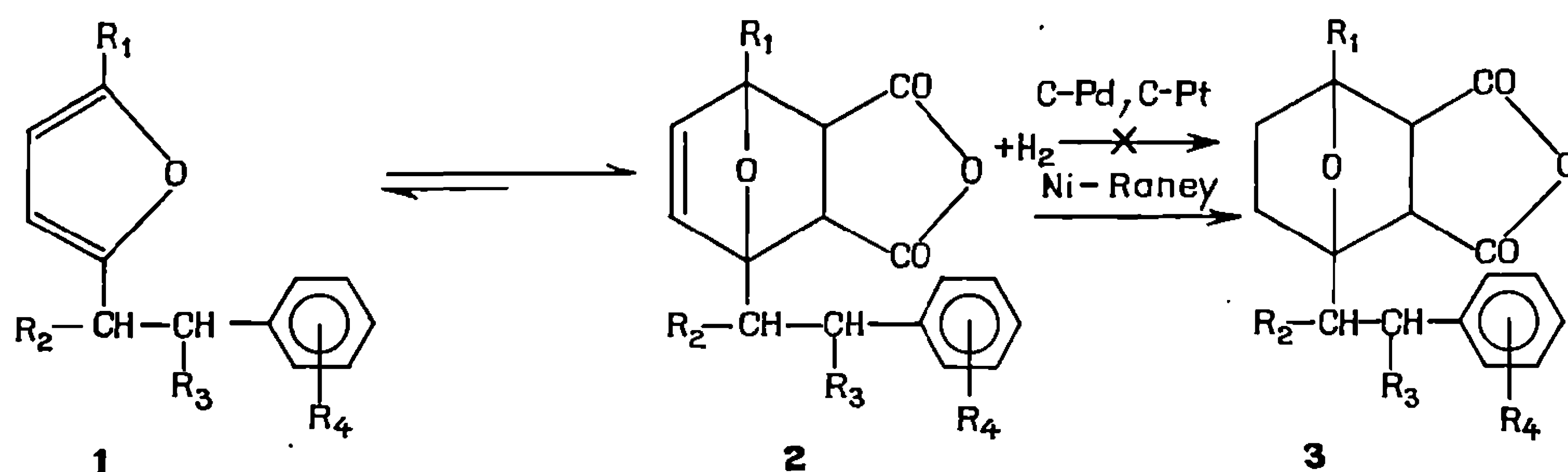
(1) HOANG PHUONG NGUYEN, NGUYEN THANH THUONG et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1465.

(Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
45-Orléans-La-Source,
Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation diénique entre les dérivés du β-phénéthyl-2 furanne et l'anhydride maléique.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

On détermine la configuration du produit d'addition diénique entre l'anhydride maléique et le β-phénéthyl-2 furanne. La réaction diénique est étendue à d'autres composés furanniques diversement substitués sur la chaîne phénéthylique.
Les produits d'addition ne sont pas hydrogénés en présence de charbon palladié ou platiné; la réduction a pu être obtenue avec le nickel de Raney.

Poursuivant nos études en série furannique, nous avons reconsidéré la possibilité de synthèse de molécules d'intérêt biologique à partir des hydrogénats 3 des produits d'addition diénique 2 entre les dérivés du β-phénéthyl-2 furanne 1 et l'anhydride maléique.

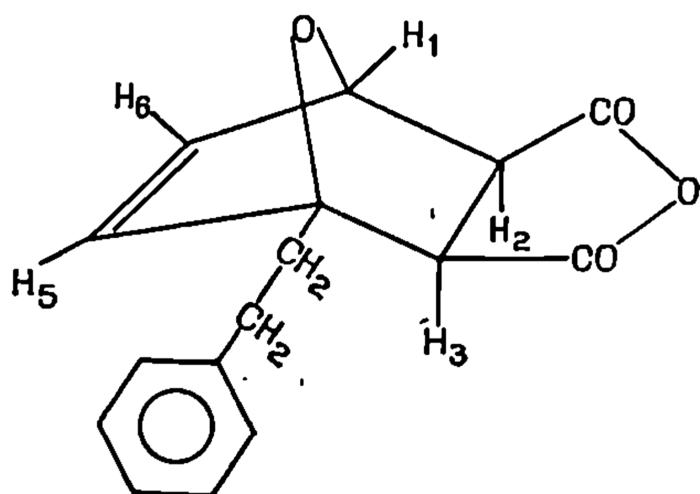


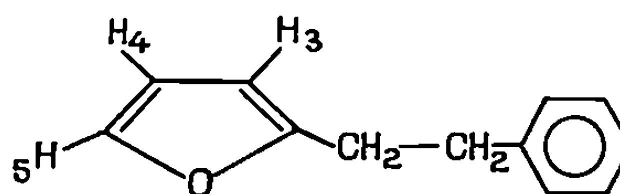
Dans la synthèse des stéroïdes, des travaux anciens de R. B. Woodward [1] ont montré que les composés 2 ($R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = H$ ou m-OCH_3) sont isolables, mais très sensibles à la rétrosynthèse diénique. D'autre part, leur liaison éthylénique résiste à l'hydrogénation catalytique en présence de charbon palladié ou platiné; en solution acétique, le seul composé cristallisé isolé est l'acide succinique. La tendance prononcée à la rétrosynthèse, autant que les essais négatifs d'hydrogénation catalytique, expliqueraient l'absence d'autres études sur les composés 2.

Nos résultats préliminaires concernant ces deux points du problème se résument ainsi :

A. Synthèse diénique. — En diversifiant les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4, on observe encore une condensation diénique entre les dérivés 1 et l'anhydride maléique. L'encombrement stérique de la chaîne latérale arylalkyle ne semble pas s'opposer à la réaction. Les produits d'addition 2 peuvent être purifiés par simple lavage à l'éther, ce qui limite la rétrosynthèse accompagnant les essais de recristallisation. Ainsi isolé, le premier terme 2 ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$) fond à 96-97° au lieu de 73-74° (Cl_3CH-éther de pétrole) [1]. Son spectre infrarouge (KBr ou Cl_3CH)

présente le doublet $\nu_{CO-O-CO}$ à 1770 et 1850 cm^{-1}. L'examen du spectre de RMN en solution $CDCl_3$ (étalon interne : TMS) [2] montre qu'une rétrosynthèse partielle se produit au cours de l'enregistrement. En effet, aux déplacements chimiques caractéristiques d'une structure *exo-cis* 4 s'ajoutent ceux des protons de l'anhydride maléique ($6,91.10^{-6}$), et du β-phénéthyl-2 furanne 5.



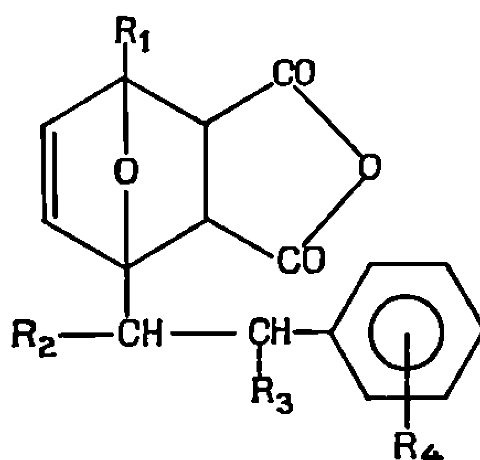


4 5

Spectres RMN de 4 (δ, 10^{-6}; J, Hz) : $\delta_{H_1} = 5,30$, d, $J_{1,2} = 0$, $J_{1,6} = 2$; $\delta_{H_2} = 3,21$, d, $J_{2,3} = 7$; $\delta_{H_3} = 3,01$, d, $J_{2,3} = 7$; $\delta_{CH_2-CH_2} = 2,12$ à 2,88, m; $\delta_{H_5} = 6,30$, d, $J_{5,6} = 5,6$; $\delta_{H_6} = 6,44$, q, $J_{6,5} = 5,6$, $J_{6,1} = 2$.

Spectre RMN de 5 : $\delta_{CH_2-CH_2} = 2,87$, s; $\delta_{H_3} = 5,85$, q, $J_{3,4} = 3$; $\delta_{H_4} = 6,14$, q, $J_{4,3} = 3$, $J_{4,5} = 1,85$; $\delta_{H_5} = 7,15$, q, $J_{5,3} = 0,70$, $J_{5,4} = 1,85$; $\delta_{C_6H_5} = 7,10$, s.

Les constantes des produits 2 sont résumées dans le tableau I.



2

TABLEAU I.

R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	F (°C).	Rdt %.
H	H	H	H	96-97	98
H	H	H	*p*-OCH_3	115	99
H	H	CN	H	127-129	75
H	CH_3	H	H	145	80
H	C_2H_5	H	H	147	70
H	OC_2H_5	H	H	145	68
H	C_2H_5	CN	H	173	45
H	*n*-C_4H_9	H	H	130	40
H	C_6H_5	H	H	165	80
CH_3	H	H	H	103	85

B. Hydrogénation catalytique. — L'examen du composé 4 en modèle Dreiding, montre que la liaison éthylénique est suffisamment dégagée pour permettre la fixation *exo-cis* de la molécule d'hydrogène. Aussi avons-nous repris les essais de Woodward à température et pression ambiantes dans l'acétate d'éthyle en présence des catalyseurs suivants : C-Pd, C-Pt, à 5 puis 10 %. Aucun des composés 2 n'est réductible dans ces conditions. Le résultat est le même lorsque, pour des raisons de solubilité, on utilise le tétrahydrofuranne ou l'acétone.

L'emploi du nickel Raney donne des résultats différents. En effet, ce catalyseur permet de préparer les dérivés hydrogénés 3 avec des rendements élevés. La réaction est exothermique, ce qui, dans certains cas ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = n\text{-}C_4H_9$ et $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$), accélère la rétrosynthèse.

Les composés 3 sont stables et se prêtent aux transformations des anhydrides d'acides : hydrolyse, estérification, formation d'imide, ainsi que nous l'avons expérimenté avec le premier terme 3 ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$).

Les constantes des produits 3 sont résumées dans le tableau II.

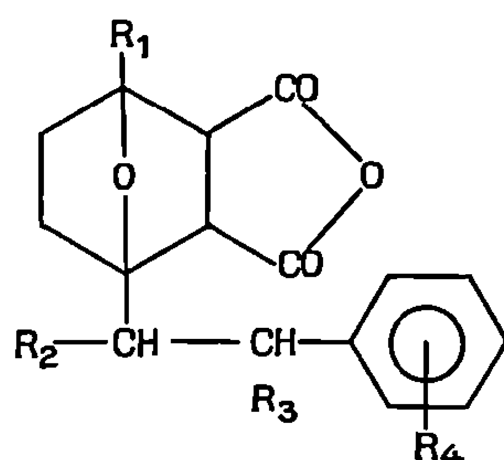


Tableau II.

R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	F (°C).	Rdt %.
H	H	H	H	136 ([a])	98
H	H	H	p-OCH_3	135 ([a])	100
H	H	CN	H	142 ([a])	95
H	CH_3	H	H	191 ([a])	90
H	C_2H_5	H	H	165 ([a])	90
H	C_2H_5	CN	H	210 ([b])	95
H	OC_2H_5	H	H	148 ([a])	95
H	C_6H_5	H	H	251 ([c])	95

Solvant de recristallisation : ([a]) toluène; ([b]) acétate d'éthyle; ([c]) acétone/benzène.

Acide β-phénéthyl-3 endoxo-3.6 exo-cis *hexahydrophtalique :* $C_{16}H_{18}O_5$, F (éthanol-eau) 122°. Spectre infrarouge (nujol) : $\nu_{CO} = 1700\ cm^{-1}$.

β-phénéthyl-3 endoxo-3.6 exo-cis *hexahydrophtalate de méthyle :* $C_{18}H_{22}O_5$, F (méthanol) 112°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : $\nu_{CO} = 1725\ cm^{-1}$.

β-*phénéthyl*-3 *endoxo*-3.6 N-*phényl* exo-cis *hexahydrophtalimide* : $C_{22}H_{21}NO_3$, F (Cl_3CH-éther) 151°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : $\nu_{CO-N-CO} = 1760$ et 1700 cm^{-1}.

L'obtention des hydrogénats 3 permet d'envisager la synthèse de structures plus complexes. Les études se poursuivent dans ce sens.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1478.

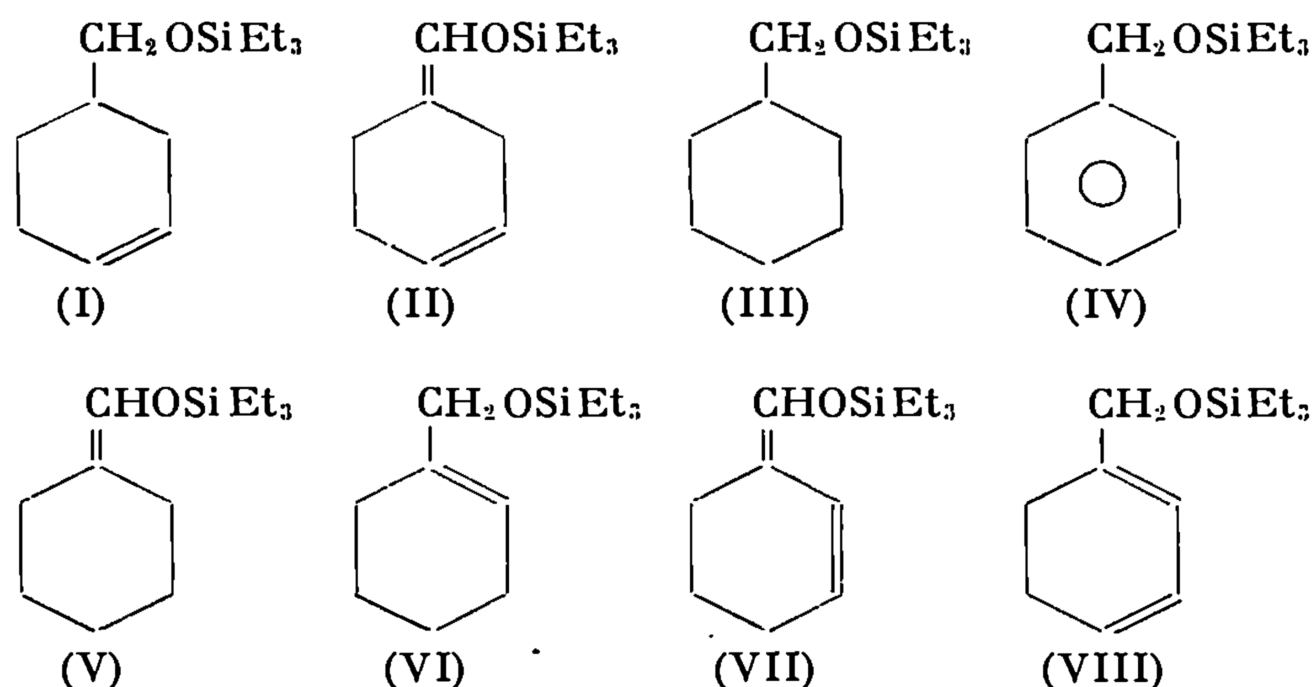
(2) Appareil « Varian » A 60 : Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences de Nantes et Laboratoire de Recherches, École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

(*Équipe de Recherches*
C. N. R. S. n° 14,
Faculté libre des Sciences,
B. P. n° 858,
49-*Angers*,
Maine-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du triéthylsilane sur des cyclohexènecarbaldéhydes en présence de catalyseurs au nickel.* Note (*) de MM. **Rolland Bourhis** et **Émile Frainnet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du triéthylsilane sur les cyclohexènecarbaldéhydes, en présence de catalyseurs au nickel, conduit à côté des alcoxysilanes et des énoxysilanes correspondants, à plusieurs dérivés provenant de réactions ultérieures de transposition et d'aromatisation de certains des composés formés.

Lorsque nous faisons réagir le triéthylsilane sur le cyclohexène-3 ylméthanal, en présence d'un catalyseur au nickel Ni/Et_2S [obtenu par action de $HSiEt_3$ sur $NiCl_2$ anhydre en présence de Et_2S, ([1]) à ([3])], il y a formation de produits analogues à ceux déjà observés avec les aldéhydes aliphatiques ([3]). A côté du composé (I) d'addition sur le groupe carbonyle, nous obtenons, en pourcentage nettement plus important, l'énoxysilane correspondant (II). Ces deux dérivés sont accompagnés d'un peu d'hexaéthyldisiloxane, ainsi que d'une très faible quantité d'un produit non identifié de façon certaine, mais qui nous paraît, d'après les données chromatographiques, pouvoir être le dérivé (VIII) :



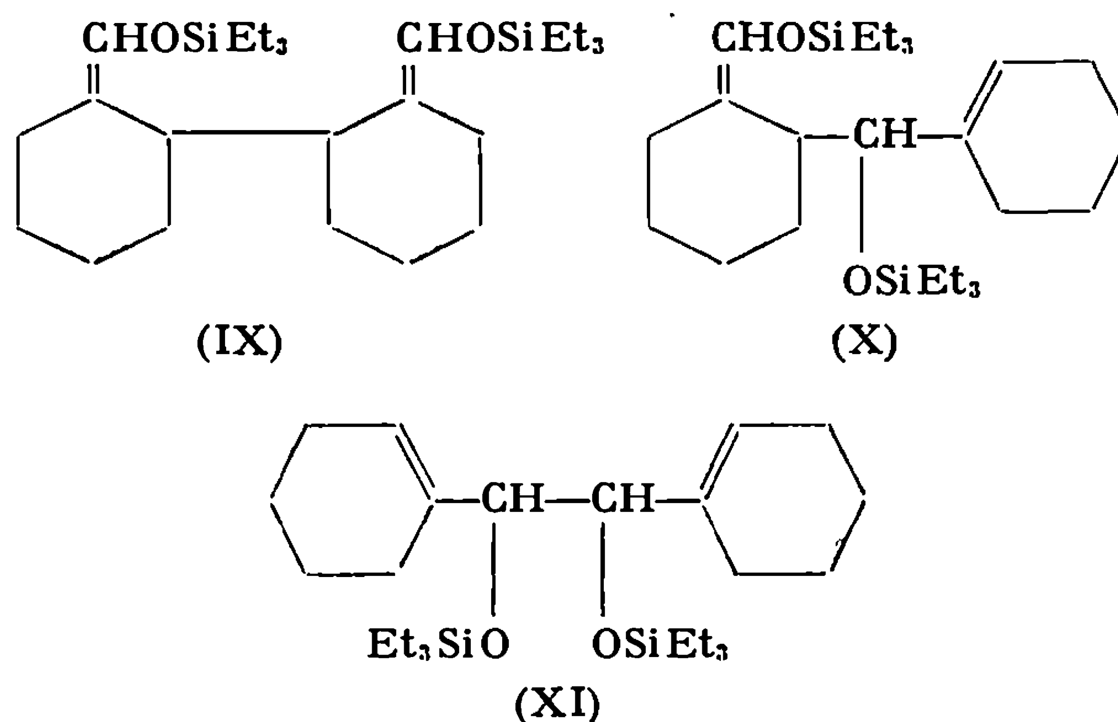
Quand la même réaction est effectuée dans le benzène au reflux, en présence d'un autre catalyseur au nickel, Ni/SiH [obtenu par réduction de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$ ([2])], elle conduit à des résultats nettement différents : nous ne notons plus la présence de (II), à côté du dérivé (I), par contre, nous observons la formation de toute une série de composés : (III), (IV), (V), (VI). L'obtention de (IV) nous paraît s'expliquer par la formation intermédiaire de (II), suivie de l'isomérisation de (II) en (VIII) par migration de la double liaison à l'intérieur du cycle et enfin par aroma-

tisation de (VIII); quant à (V) et (VI) ils semblent pouvoir provenir d'une hydrogénation partielle respectivement de (II) et (VIII) en présence du catalyseur Ni/Si H, particulièrement actif pour les hydrogénations (4); de même (III) résulterait d'une hydrogénation de (I), (V) et (VI). En faveur de ces interprétations nous remarquerons que le chauffage, dans des conditions analogues aux précédentes (en présence de benzène et du catalyseur Ni/SiH), du dérivé (I) ne conduit pas au dérivé aromatique (IV) alors qu'un traitement similaire de (II) donne à la fois (IV) et les dérivés (I), (III), (V) et (VI). Le tableau suivant indique les pourcentages relatifs, déterminés par CPV, des produits obtenus lors des différentes réactions (rendement global pratiquement quantitatif) :

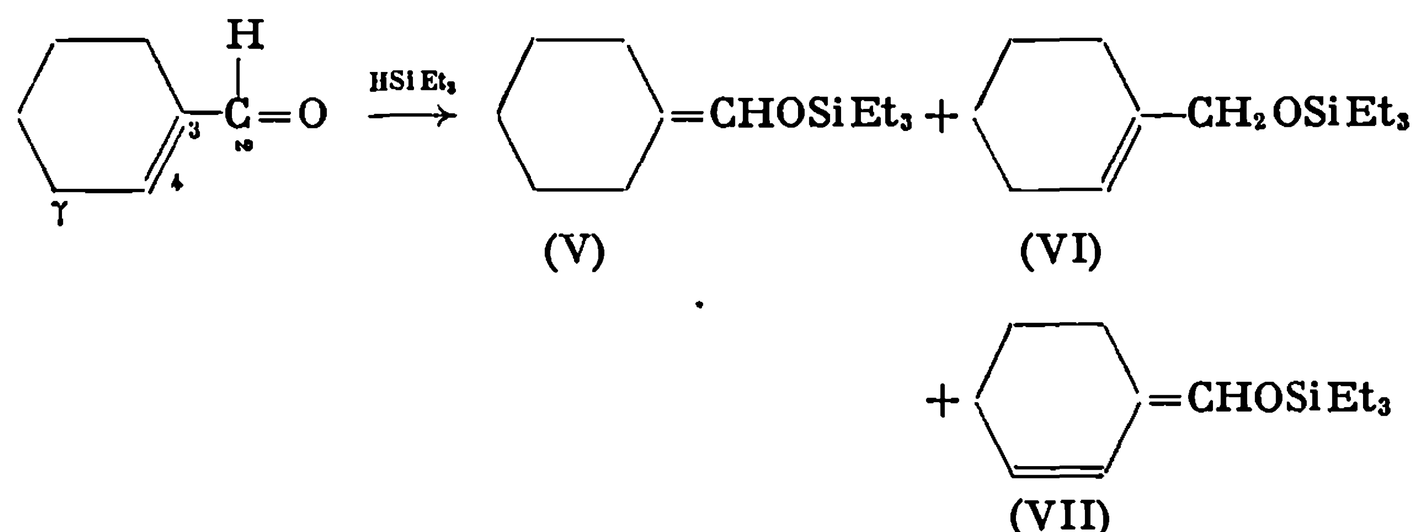
	Et_6Si_2O.	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VIII).
(cyclohexène)—CHO + $HSiEt_3$ Catalyseur : Ni/Et_2S (sans solvant).........	4	28	65,5	0	0	0	0	2,5
(cyclohexène)—CHO + $HSiEt_3$ Catalyseur : Ni/SiH (solvant : benzène).....	9	26,5	0	35	12,5	11,5	5,5	0
Chauffage de (II) en présence de Ni/SiH (solvant : benzène).....	5	6	0	9,5	51,5	18	10	0

Les composés (I) à (VI) ont été identifiés par infrarouge et RMN ainsi que par CPV, par comparaison à des échantillons préparés par d'autres voies.

Nous avons étudié, de façon analogue, l'action de $HSiEt_3$ sur le cyclohexène-1 ylméthanal : en présence du catalyseur Ni/Et_2S, il y a formation (Rdt 61 %) des produits (V), (VI) et (VII) ainsi que d'une fraction plus lourde (Rdt 34 %) constituée par un mélange des produits de duplication suivants :



Les composés (V) et (VI) correspondent respectivement aux additions de type 1-4 et 1-2 de $HSiEt_3$ sur l'aldéhyde α-éthylénique [3]; celle du composé (VII) à un départ du proton en γ du carbonyle, lors de l'attaque par $HSiEt_3$:



L'étude par CPV et RMN de la fraction lourde a permis de préciser les pourcentages des composés (IX), (X) et (XI).

— Quand on opère en présence du catalyseur Ni/SiH, on n'observe pas de dérivé (VII); mais, par contre, il se forme les composés (III) et (IV) à côté de (V) et (VI). L'existence de produits de duplication mentionnés plus haut n'a pas, dans ce cas, été mise en évidence. Les pourcentages relatifs concernant les produits obtenus lors des différentes réactions de $HSiEt_3$ sur le cyclohexène-1 ylméthanal sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

—CHO + $HSiEt_3$.	Et_6Si_2O.	(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VII).	(IX).	(X).	(XI).
Catalyseur : Ni/SiH (solvant : benzène)...	5,5	36	14,5	39	5	0	0	0	0
Catalyseur : Ni/Et_2S (sans solvant).......	1,5*	0	0	66*	28,5*	4*	59,5+	27+	13,5+

Pourcentages relatifs dans la fraction légère (*) et dans la fraction lourde (+).

Partie expérimentale. — 0,1 M d'aldéhyde est ajouté, goutte à goutte, sous atmosphère d'argon, à 0,1 M de $HSiEt_3$ contenant le catalyseur préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$ (éventuellement 100 cm³ de benzène). Ensuite chauffage au reflux de 12 h avec le cyclohexène-3 ylméthanal et de 2 h avec le cyclohexène-1 ylméthanal. Pour l'étude de la transformation de (II) : reflux 12 h de 0,1 M de (II) dans 100 cm³ de benzène en présence du catalyseur Ni/SiH.

Dérivés de recoupement : (I), (III), (IV) et (VI) ont été préparés à partir des alcools correspondants suivants [5] ou [6]. (II), (V) et (VII) ont été obtenus par action de Et_3SiCl sur les aldéhydes appropriés [7].

Caractéristiques des dérivés (I) à (VII) : on donne dans l'ordre É; n_D^{20}; d_4^{20}; infrarouge [8] (ν cm^{-1}); RMN [9] (δ) (10^{-6}) : (I); $É_{0,6}$ 97°C; 1,4623; 0,889; 1654 (C=C), 1081 (SiOC); 3,45 (doublet) $SiOCH_2$, 5,60 (multiplet)—CH=CH—. (II); $É_{0,9}$ 94°C; 1,4758; 0,909; 1652;

1683 (C=C), 1148 (SiOC); 5,60 (multiplet) —CH=CH—, 6,05, 6,15 (singulets) SiOCH=C. (III); $É_{25}$ 137°C; 1,4527; 0,875; 1072 (SiOC); 3,34 (doublet)$SiOCH_2$. (IV); $É_1$ 94°C; 1,4880; 0,930; 1098 (SiOC); 4,65 (singulet) $SiOCH_2$, 7,20 (pic large) C_6H_5—. (V); $É_{25}$ 139°C; 1,4674; 0,903; 1680 (C=C), 1155 (SiOC); 6,00 (singulet) SiOCH=C. (VI); $É_{25}$ 140°C ; 1,4653; 0,904; 1678 (C=C); 5,60 (multiplet) —CH=C, 4,65 (singulet) $SiOCH_2$. (VII); $É_{25}$ 141°C; 1,4902; 0,918; 1614, 1651 (C=C); 5,5 à 6,2 (massif) protons éthyléniques.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) É. Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et W. Bolchert, Brevet français n° 960.071, 13 janvier 1964.

(2) É. Frainnet, R. Calas, V. Martel-Siegfried, F. Moulines et É. Brousse, 3e *Symposium international de Chimie organométallique*, Munich, 28 août-1er septembre 1967, p. 360; V. Martel-Siegfried, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Bordeaux, 1967.

(3) R. Bourhis et É. Frainnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2134.

(4) É. Frainnet, R. Calas et Y. Colleuille, Brevet français n° 975.304, 21 mai 1964.

(5) B. N. Dolgov, N. P. Kharitonov et M. G. Voronkov, *Zh. Obsch. Chim.*, 24, 1954, p. 1178.

(6) R. O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1707.

(7) Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brevet français n° 1-436-568, 12 octobre 1964; additif n° 98.358, 29 juin 1965.

(8) Infrarouge « Perkin-Elmer » 457 et 225 (film).

(9) RMN « Varian » A 60 (CCl_4 ; TMS).

(*Laboratoire de Chimie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *Cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

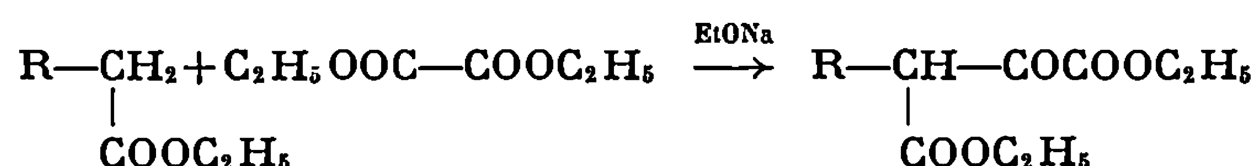
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau procédé général de préparation des acides α-cétoniques.* Note (*) de MM. **Jésus Anatol** et **André Medete** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs oxydent les α-hydroxy-N-tertiobutylamides, facilement préparés à partir des cyanhydrines par extension de la réaction de Ritter, en α-céto-N-tertiobutylamides. Leur hydrolyse acide conduit aux acides α-cétoniques correspondants.

Un nombre assez considérable de travaux a été consacré à la préparation des α-cétoacides R—CO—COOH dont le rôle bien connu dans le métabolisme constitue encore une source d'intérêt.

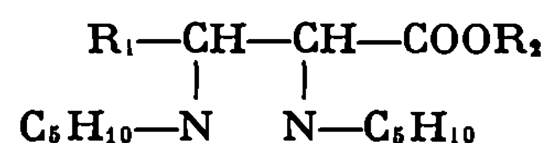
Waters [2] a publié, en 1947, une mise au point bibliographique.

Schreiber [3], en 1952, perfectionne la méthode la plus utilisée : celle de Wislecenus [4] : condensation de l'oxalate d'éthyle sur un ester



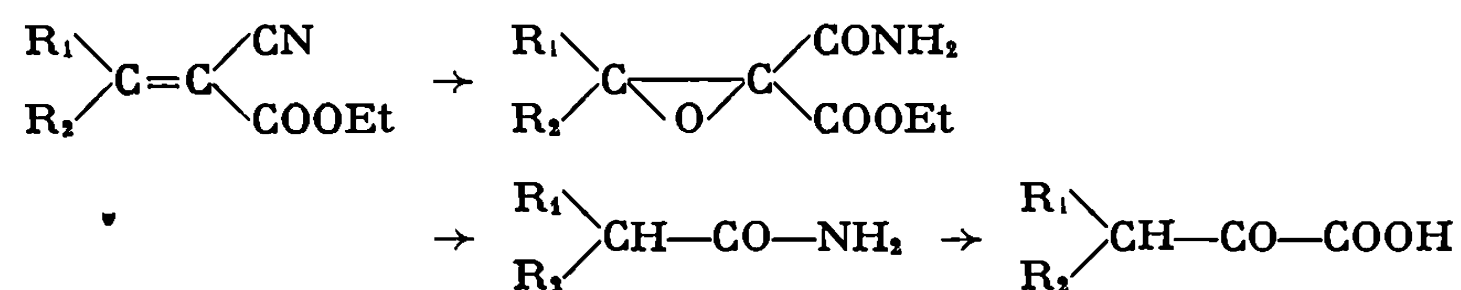
dont l'hydrolyse et la décarboxylation conduisent aux α-cétoacides.

Moureu [5] et coll. accèdent aux acides α-cétoniques par hydrolyse acide des esters α, β-dipipéridinés



Plus près de nous, F. Weygand et coll. [6] transforment les N-trifluoroacétyl α-aminoacides en oxazolones correspondantes; celles-ci, par une ouverture non classique, sont transformées en α-cétoacides.

Récemment, Igarashi [7], par époxydation des esters alkylidène cyanoacétiques, décarboxylation, isomérisation et hydrolyse, est parvenu aux dits acides α-cétoniques :



Souvent, on fait appel à des méthodes particulières telles que celles d'*Organic Synthesis* [8], Ecary [9], Cordier [10], Salmon-Legagneur [11], Walborsky [12], etc.

TABLEAU I.



$R—CO—CO—NH—C—(CH_3)_3$.

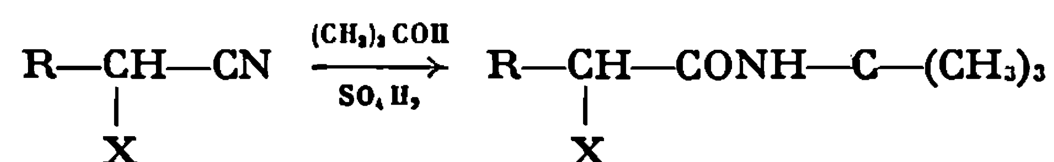
R.	É (°C/mm Hg) ou F (°C) (*).	Rdt (%).	Solvant de recristallisation.		Analyse. C (%).	Analyse. H (%).	Analyse. N (%).	Dérivé 2.4-DNP F (°C).
$CH_3—CH_2—$	82/14 et 34	56	Solidification	Calc.	61,12	9,62	8,91	164
				Tr.	61,05	9,59	8,80	
$CH_3—CH_2—CH_2—$	90/10	61	»	Calc.	63,12	10,01	8,18	159
				Tr.	63,26	10,01	8,26	
$(CH_3)_2CH—$	81/10	73	»	Calc.	63,12	10,01	8,18	151
				Tr.	63,13	10,00	8,15	
$C_6H_5—$	77	82	EtOH à 80° (1 vol)	Calc.	70,22	7,37	6,82	252
				Tr.	70,21	7,30	6,90	
$C_6H_5—CH_2—$	53	78	EtOH à 80° (2 vol)	Calc.	71,21	7,80	6,39	201
				Tr.	71,04	7,92	6,33	
$C_6H_5—CH_2—CH_2—$	47	87	MeOH à 85° (2 vol)	Calc.	72,07	8,21	6,00	152
				Tr.	71,82	8,16	5,93	
$(C_6H_5)_2CH—$	103	60 (**)	Hexane (6 vol)	Calc.	77,26	7,17	4,74	165
				Tr.	77,22	7,00	4,78	
$(C_6H_5—CH_2)_2CH—$	65	90	Hexanc (2 vol)	Calc.	77,98	7,79	4,33	169
				Tr.	77,96	7,71	4,44	

(*) Les points dc fusion ont été pris en tubc capillaire et nc sont pas corrigés.

(**) Compte tenu d'environ 40 % d'hydroxyamide récupéré, insoluble dans l'hexanc.

Il a été bien établi que les cyanhydrines sont très fragiles vis-à-vis de nombreux agents chimiques et ne se prêtent pas à l'oxydation en α-céto-nitriles [13].

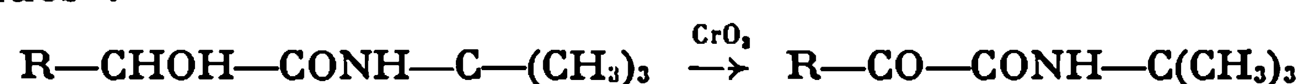
L'un de nous [14], dès 1952, avait réussi à convertir des nitriles α-substitués fragiles (α-aminonitriles, cyanhydrines) par extension de la réaction de Ritter à ces composés, en N-tertiobutylamides α-substitués :



$$R—CH(X)—CN \xrightarrow[SO_4H_2]{(CH_3)_3COH} R—CH(X)—CONH—C—(CH_3)_3$$

dans le but de les transformer en acides α-substitués puisque le passage direct de ces mêmes nitriles aux dits acides s'avérait décevant.

Nous venons d'utiliser la stabilité des N-tertiobutylamides α-hydroxylés ($X = OH$) pour les transformer par oxydation (CrO_3) en N-tertiobutyl α-cétoamides :



$$R—CHOH—CONH—C—(CH_3)_3 \xrightarrow{CrO_3} R—CO—CONH—C(CH_3)_3$$

composés qui ne sont pas décrits dans la littérature.

TABLEAU II.

α-cétoacides R—CO—COOH.

R.	Rdt % (temps d'hydrolyse).	É (°C par mm Hg) ou F (°C).	Solvant de recristallisation.	Analyse.	C %.	H %.	Dérivé 2.4-DNP F (°C).
CH_3—CH_2—........	48 (8)	66/12	Solidification	Calc.	47,06	5,92	180
				Tr.	46,72	5,84	
CH_3—CH_2—CH_2—...	55 (8)	78/12	Liquide	Calc.	51,72	6,94	109
				Tr.	51,86	7,09	
$(CH_3)_2$CH—.........	89 (8)	70/12 et 31	Solidification	Calc.	51,72	6,94	192
				Tr.	51,55	7,04	
C_6H_5—..............	82 (20)	62	Benzène + Hexane	Calc.	64,00	4,03	193
				Tr.	64,05	3,99	
C_6H_5—CH_2—.......	60 (12)	150	Benzène	Calc.	65,85	4,91	183
				Tr.	65,65	4,96	
C_6H_5—CH_2—CH_2—...	62 (12)	44	Benzène	Calc.	67,40	5,66	145
				Tr.	67,32	5,74	
$(C_6H_5)_2$CH—.......	88 (20)	113	Benzène + Hexane	Calc.	74,98	5,03	210
				Tr.	75,02	5,03	
$(C_6H_5$—$CH_2)_2$CH—...	87 (24)	77	Cyclohexane	Calc.	76,11	5,97	189
				Tr.	75,99	6,02	

MODE OPÉRATOIRE : Acide dibenzylpyruvique (non décrit dans la littérature).

(I) $(C_6H_5$—$CH_2)_2$—CH—CHOH—CONH—C—$(CH_3)_3$:

75 g de $(C_6H_5$—$CH_2)_2$—CH—CHOH—CN [14] sont dissous dans 300 ml de $(CH_3)_3$—COH et l'on ajoute, sans que la température dépasse 50°C 35 ml de H_2SO_4 66°B. Le lendemain on chauffe 1 h à 75°C puis on ajoute 450 ml d'eau et l'on neutralise par NaOH. Filtrer. Laver. Sécher. Obtenu 95 g soit un Rdt de 97,9 %. Faire recristalliser dans AcOEt.

(II) $(C_6H_5$—$CH_2)_2$—CH—CO—CONH—C—$(CH_3)_3$:

47 g du composé précédent sont dissous dans 188 ml d'AcOH et l'on ajoute 11,7 g de CrO_3 (1,25 équiv) dissous dans 48 ml d'AcOH à 90 %. Chauffer au bain-marie 4 h. Ajouter 250 ml d'eau. Le cétoamide cristallise. On peut, pour éliminer toute trace de sels de chrome, extraire par de l'éther. Laver les extraits éthérés par NaOH 5 N. Éliminer l'éther et faire recristalliser le résidu dans 100 ml d'hexane. Obtenu 41 g, soit un Rdt de 90 %.

(III) $(C_6H_5$—$CH_2)_2$—CH—CO—COOH :

19,3 g de l'amide précédent sont chauffés 24 h à reflux avec 145 ml de HCl (d. 1,19) et 145 ml de AcOH. Diluer avec 500 ml d'eau. Après cristallisation, filtrer. Le produit retient des quantités d'eau considérables. Dissoudre dans 65 ml de benzène. Éliminer celui-ci et faire recristalliser le résidu dans 65 ml de cyclohexane. Obtenu 13,8 g, soit un Rdt de 87,3 %.

Ces cétoamides, par hydrolyse acide, conduisent aux acides α-cétoniques. Les rendements sont élevés, sauf dans le cas des acides α-cétobutyrique et α-cétovalérique, très solubles dans l'eau, pour lesquels ils sont cependant équivalents à ceux signalés dans la littérature.

Leur pureté et leur structure ont été vérifiées par comparaison des constantes physiques pour les α-cétoacides déjà connus, par analyse centésimale, chromatographies sur couche mince et en phase vapeur, spectrographies infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-Thérèse Auffredou (I.N.S.E.R.M.)

(2) K. L. WATERS, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 585.

(3) M. J. SCHREIBER, *Ann. Chim.*, (12), 2, 1947, p. 84 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 61.

(4) W. WISLECENUS, *Chem. Ber.*, 20, 1887, p. 589, 3392 et 3394.

(5) H. MOUREU, P. CHOVIN, M. GARCIN et J. VENTRILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 296 et 442.

(6) F. WEYGAND, W. STEGLICH et H. TANNER, *Ann.*, 658, 1962, p. 128.

(7) M. IGARASHI et H. MIDORIKAWA, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3088 et 32, 1967, p. 3399.

(8) *Org. Synt. Col.*, I, p. 214; II, p. 519; III, p. 115.

(9) S. ECARY, *Ann. Chim.*, (12), 3, 1948, p. 445.

(10) P. CORDIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 564.

(11) F. SALMON-LEGAGNEUR et Y. OLIVIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1395.

(12) H. M. WALBORSKY et G. E. NIZNIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7778.

(13) E. S. COREY, N. W. GILMAN et B. E. GANEM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5616.

(14) J. ANATOL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 249; *Thèse de Doctoral ès sciences physiques*, Paris, 1953, p. 21, 42, 105 et 109; *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 224.

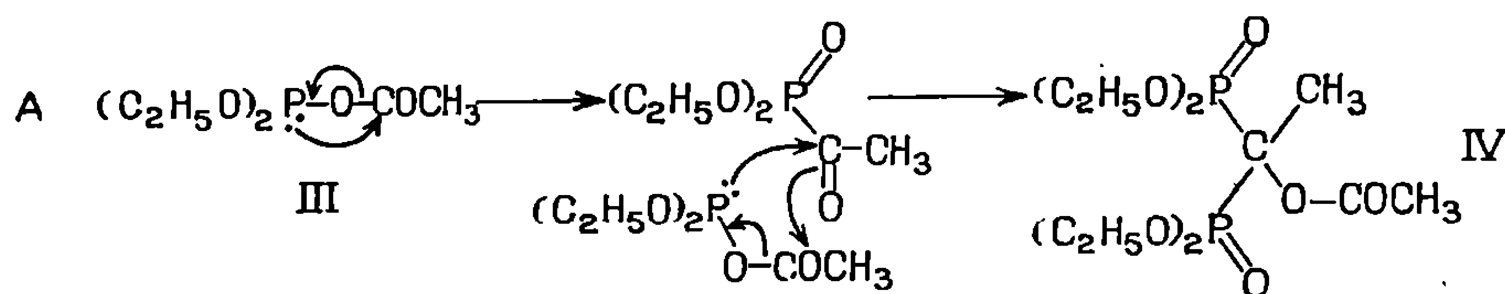
(Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polymérisation de quelques anhydrides mixtes de l'acide phosphoreux et de l'acide acétique. Structure des polymères.* Note (*) de M. **Aurelio Munoz**, Mlle **Marie-Thérèse Boisdon** et M. **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

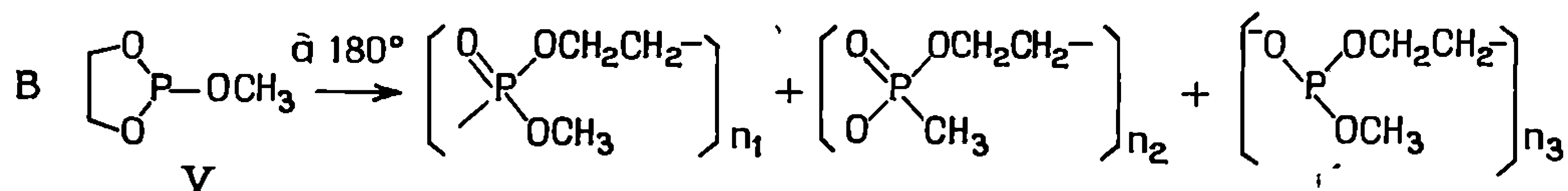
Les anhydrides mixtes I et II se polymérisent assez facilement en l'absence de catalyseurs. La structure, ou des éléments de celle-ci, des polymères obtenus a été établie par RMN ^{31}P, RMN ^{1}H et infrarouge.



Les anhydrides mixtes de l'acide phosphoreux et d'acides carboxyliques se polymérisent plus ou moins facilement suivant le nombre de liaisons anhydride. Ainsi, le triacétylphosphite se polymérise au bout de quelques jours à la température ordinaire [(1), (2), (3)], alors que le composé III résiste à des conditions plus sévères. Pudovik et coll. ont montré qu'il se transforme en IV à 160° (réaction A). Le même résultat est atteint, d'après ces auteurs après plusieurs mois à la température ordinaire (4).



Dans les composés I et II étudiés, l'atome de phosphore est engagé dans un hétérocycle et dans une liaison anhydride mixte. Deux phénomènes sont donc prévisibles : une polymérisation par rupture de cycle analogue à celle du méthoxy-2-dioxaphospholane-1.3.2 (V) décrite par T. Schimitzu et coll. (5) (réaction B) et une « dimérisation » par rupture de la liaison anhydride (réaction A).



Mode opératoire des polymérisations. — I a été chauffé à 90° en tube scellé pendant 9 jours. Au bout de ce temps il se transforme en un verre jaunâtre. Le même résultat est obtenu à la température ordinaire

au bout d'un an, sans catalyseur, et de deux mois en présence de triéthylamine. II (3,3 g) a été laissé dans un flacon bouché à la température ordinaire. Des cristaux se sont déposés peu à peu qui ont été filtrés au bout de 18 mois (poids : 2,15 g). Ils sont partiellement solubles dans le chlorure de méthylène : la fraction soluble fournit 2 g de produit p_1 et l'insoluble 0,15 g de produit p_2. Il a également été chauffé à 90° en tube scellé. A partir de 4 h de chauffage des cristaux p_3 apparaissent et ne cessent ensuite de s'accumuler. Ils ont été également isolés.

STRUCTURE DES COMPOSÉS OBTENUS. — Les résultats de l'infrarouge et de RMN ^{31}P et ^{1}H sont résumés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

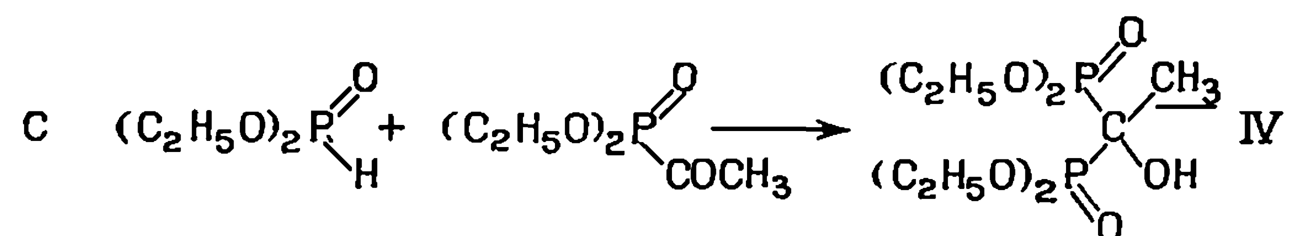
Monomère.	δ ^{31}P (réf. PO_4H_3).	$\nu(C=O)$ (cm^{-1}).	Polymère.	δ ^{31}P (p.p.m.).	$\nu(C=O)$ (cm^{-1}).	$\nu(P=O)$.	$\nu(OH)$.
I....	—130	1725	de I	—17	1730	1250	Pas de bande
II...	—123	1730	p_1, p_3	— 8	1755	1260	» »
			p_2	—12	Pas de bande	1260	3 210

TABLEAU II.

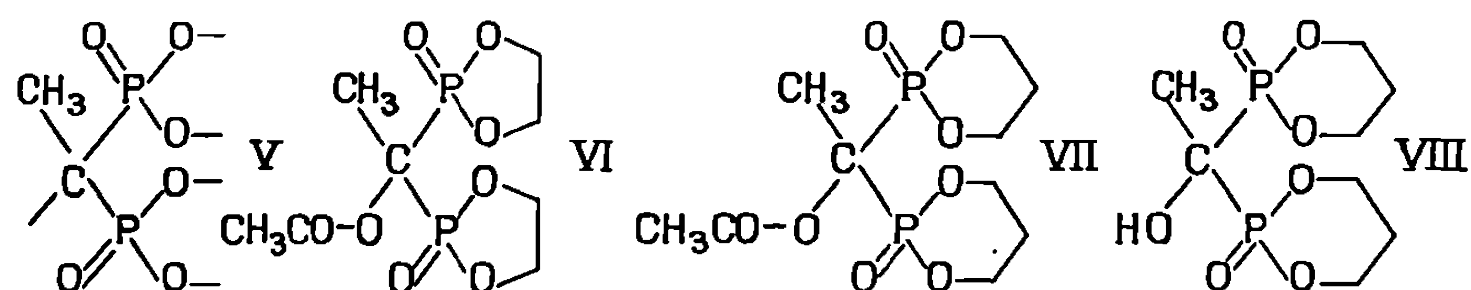
Polymère de I. δ (réf. TMS).	Attribution.	p_1 et p_3. δ.	Attribution.	p_2. δ.	Attribution.
2,41	C<u>H</u>₃—C(P)(P) triplet, J = 16 Hz	2	C<u>H</u>₃—C(P)(P) triplet, J = 16 Hz	2	C<u>H</u>₃—C(P)(P) triplet, J = 16 Hz
2,6	C<u>H</u>₃—CO—O—	2,2	C<u>H</u>₃—CO—O—		
		2–2,3	C<u>H</u>₂(CH₂—O)(CH₂—O) (massif)	2,3–2,6	C<u>H</u>₂(CH₂—O)(CH₂—O) (massif)
4,4–5,2	C<u>H</u>₂—O (massif)	4,2–4,8	C<u>H</u>₂—O (massif)	4,7–5,2	C<u>H</u>₂—O (massif)

Les signaux RMN ^{31}P montrent que l'atome de phosphore n'est plus tricoordiné, comme dans les monomères, mais tétracoordiné. Ce changement est confirmé par la présence de bandes $\nu(P=O)$. Un décalage des bandes $\nu(C=O)$ est observé entre les monomères et les polymères (surtout sensible pour p_1 et p_3). Si le composé p_2 ne contient pas de groupement acétyle [absence de la bande $\nu(C=O)$], il contient en revanche des groupements hydroxyle [présence d'une bande $\nu(OH)$] absents dans p_1 et p_3. Les spectres RMN ^{1}H, à 60 MHz, présentent tous un triplet (J = 16 Hz) d'intensités relatives 1, 2, 1. De tels signaux ont été décrits par S. J. Fitch et coll. (6) dans le spectre du composé IV [préparé d'après la réaction C (7)] et attribué

par ces auteurs, après découplage hétéronucléaire, aux protons du groupement méthyle (souligné dans IV) qui se couplent avec les deux atomes de phosphore.

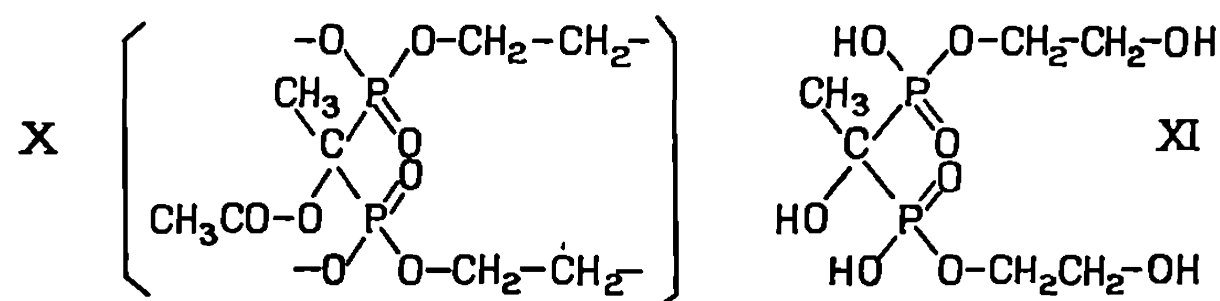


Les polymères étudiés contiennent donc le motif V. Les spectres RMN ¹H permettent, par conséquent, de proposer les structures VI pour les polymères de II, VII et VIII pour les polymères de II (respectivement p_1, p_3 et p_2).



L'analyse et la valeur des masses moléculaires confirme VII : $C_{10}H_{18}O_8P_2$, calculé % : P 18,90; trouvé % : P 18,81 (p_1) et 18,01 (p_3). Masse moléculaire : calculée, 328; trouvée, 343 (p_1) et 333 (p_3). Le dosage des groupements acétyle donne pour le rapport P CH_3CO des valeurs très voisines de 2 comme le prévoit la formule VII. Pour VIII (p_2) : $C_8H_{16}O_7P_2$, calculé % : P 21,67; trouvé % : P 21,17. Masse moléculaire : calculée, 286; trouvée, 884. Cette discordance peut s'expliquer par des condensations secondaires se produisant lors de la mesure (cryoscopie dans le camphre) et résultant d'une attaque nucléophile des atomes de phosphore par les groupements hydroxyle, favorisée par les températures utilisées (F du camphre : 178°,4). De telles réactions ne doivent pas se produire pour VII. p_1 et p_3 se transforment en VIII par hydrolyse ce qui est une preuve supplémentaire en faveur de la structure VII.

L'étude de la polymérisation de I montre qu'un schéma ouvert tel que X représente mieux les polymères que la formule VI ([8]). Cependant l'ignorance des groupements terminaux ne permet pas de proposer une structure aussi précise que VII ou VIII.



Analyse : $(C_4H_7O_4P)_n$, calculé %, P 20,66; trouvé %, P 19,66. Masse moléculaire : trouvée, 780 ($n \cong 5$). Ces polymères s'hydrolysent lentement

(durée moyenne de l'hydrolyse : 7 jours) pour donner des composés fortement acides exempts de tout groupement acétyle et de structure très voisine de XI. $\delta^{31}P = -21.10^{-6}$, $\nu(OH)$: 3410 cm^{-1}, $\nu(P-OH)$: 2 740 et 2 270 cm^{-1}, $\nu(P=O)$: 1235 cm^{-1}. $\delta(^1H)$: un triplet à $1,8.10^{-6}$, $J = 16$ Hz $\left(C\underline{H}_3-C\begin{smallmatrix}\diagup P\\ \diagdown P\end{smallmatrix}\right)$, un massif à $3,5\text{-}4,7.10^{-6}(C\underline{H}_2-O-)$ et un signal à $5,2.10^{-6}$ $(O-\underline{H})$. Cependant, la structure de ces composés n'est pas définie de façon univoque : une bande d'absorption infrarouge à 1645 cm^{-1} n'a pu être attribuée.

Ainsi, lors des polymérisations des anhydrides mixtes I et II, la réaction A semble prévaloir sur la polymérisation par rupture de cycle B. Il convient, cependant, de signaler qu'aucune recherche systématique n'a été encore entreprise pour se placer dans des conditions favorables à cette dernière (emploi de catalyseurs, par exemple).

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectrographe « Varian » A 60 avec la collaboration de MM. Tran et Dall'ava.

(*) Séance du 15 février 1971.

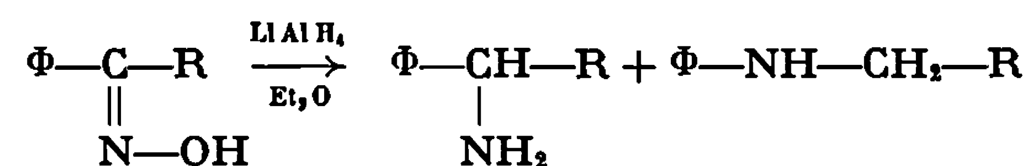
(1) F. NERDELL et W. BURGAHRDT, *Naturwissenschaften*, 47, 1960, p. 178.
(2) E. E. NIFANT'EV et I. V. FURSENKO, *Zh. obshch. Khim.*, 39, 1969, p. 1028.
(3) A. MUNOZ, Mlle M. T. BOISDON, MM. J. F. BRAZIER et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) A. N. PUDOVIK, T. K. GAZIZOV et A. P. PASHINKIN, *Zh. obsheh. Khim.*, 36, 1966, p. 959.
(5) T. SCHIMITZU, T. HAKOSAKI, T. KAGIYA et K. FUKUI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 562.
(6) S. J. FITCH et K. MOEDRITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1876.
(7) R. L. MC CONNELL et H. W. COOPER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4450.
(8) A. MUNOZ, Mlle M. T. BOISDON et M. R. WOLF, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).

(Équipe du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction d'oximes par l'hydrure d'aluminium-lithium. Synthèse de l'aza-1 benzocyclooctène. Rôle du solvant dans la formation d'aziridines.* Note (*) de MM. **Jacques Humdert** et **André Laurent**, transmise par M. Max Mousseron.

L'utilisation du mélange réducteur $LiAlH_4$, $4AlCl_3$ permet d'obtenir en une seule étape, avec de très bons rendements, les aza-1 benzoeyeloheptène et cyclooctène à partir des oximes de l'α-tétralone et de la benzosubérène. L'influence du solvant sur la formation d'aziridines est étudiée.

1. Réduction d'oximes benzocyclaniques par $LiAlH_4$ et $LiAlH_4$, $4AlCl_3$. — De nombreux travaux relatifs à la réduction d'arylcétoximes par l'hydrure d'aluminium-lithium (solvant éther) ont mis en évidence la formation d'aniline N-substituée à côté de l'amine primaire normalement attendue ([1]) :



En ce qui concerne la formation d'amines secondaires à partir des oximes benzoeyelaniques, les résultats sont contradictoires [([2]), ([3]), ([4])].

Nous avons effectué la réduction par $LiAlH_4$ des oximes des benzocyclanones 1, 2 et 3 (solvant Et_2O). Les rendements et proportions relatives des deux amines isolées sont indiquées dans le tableau I. On constate qu'il y a toujours formation d'amine primaire 4 ($n = 1$, 2 ou 3) et de l'amine secondaire 5, 6 ou 7.

La détermination de la structure de l'aza-1 benzoeyeloheptène 6 a été effectuée par comparaison avec un échantillon authentique ([5]). L'identification de l'aza-1 benzocyclooctène 7 a été réalisée par l'étude de son spectre infrarouge, son analyse centésimale et son spectre de résonance magnétique nucléaire. Ce dernier a été comparé au spectre RMN des amines homologues 5 et 6. La synthèse de l'amine 7 est décrite dans la littérature, mais la méthode utilisée ([6]) nécessite trois étapes à partir de l'oxime de la benzosubérone, la première n'ayant un rendement que de 58 %. Or, il est connu que la formation d'amine secondaire peut être augmentée en effectuant la réduction avec le mélange hydrure d'aluminium lithium-chlorure d'aluminium ([7]). L'utilisation de ce réducteur (tableau I) nous a permis d'obtenir les amines hétérocycliques 5, 6 et 7 avec de très bons rendements. A partir de l'oxime de l'α-tétralone, il se forme 95 % d'aza-1 benzoeyeloheptène 6 et 5 % seulement d'amine primaire. Dans les mêmes conditions, l'oxime de la benzosubérone conduit

à un mélange contenant 72 % d'aza-1 benzocyclooctène 7. La réduction de l'oxime de la benzosubérone par le mélange $LiAlH_4$, $4\,LiAlCl_3$ est donc une très bonne méthode d'obtention de l'aza-1 benzocyclooctène 7.

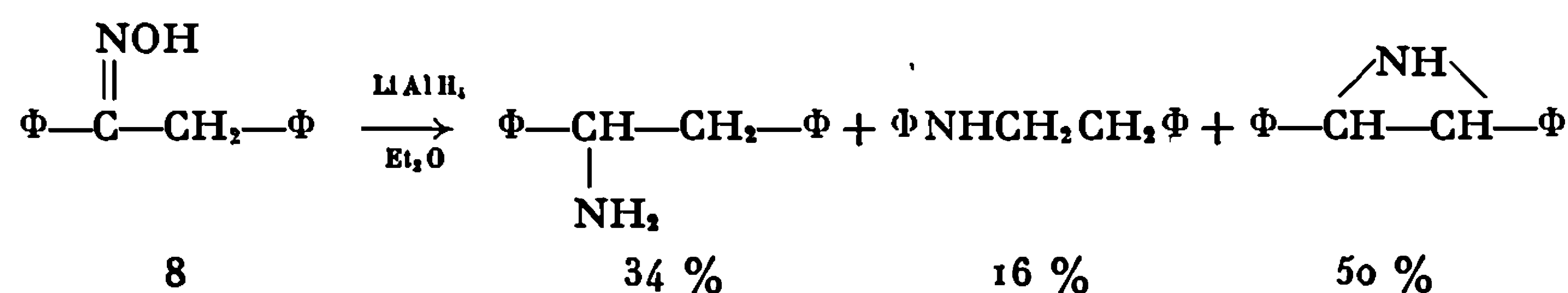
TABLEAU I.

Réduction par $LiAlH_4$ *et par* $LiAlH_4$, $4\,AlCl_3$ *d'oximes benzocyclaniques.*

	NOH (indanone oxime)		NOH (tétralone oxime)		NOH (benzosubérone oxime)	
	$LiAlH_4$.	$LiAlH_4$, $4\,AlCl_3$.	$LiAlH_4$.	$LiAlH_4$, $4\,AlCl_3$.	$LiAlH_4$.	$LiAlH_4$, $4\,AlCl_3$.
Rdt(%)............	75	95	75	91	45	95
NH_2, $(CH_2)_n$ — 4 (n = 1, 2, 3)	72	Traces	62	5	65	28
NH, $(CH_2)_n$ — 5 (n = 1), 6 (n = 2), 7 (n = 3)	28	98	38	95	35	72

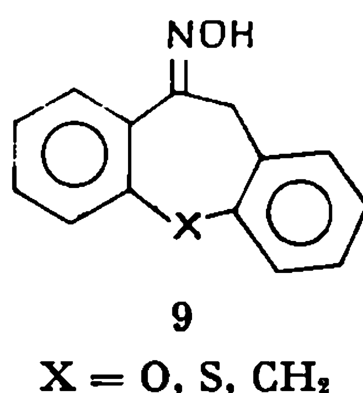
Dans tous les cas, la séparation des deux amines (primaires et secondaires) est très facile, car, par chromatographie sur colonne de silice, seule l'amine secondaire (5, 6 ou 7) est éluée (solvant : 70 % benzène, 30 % éther).

2. RÉDUCTION DE L'OXIME DE LA DÉSOXYBENZOINE. — En réduisant, par l'hydrure d'aluminium-lithium, dans l'éther éthylique, l'oxime de la désoxybenzoïne 8, nous avons obtenu trois composés basiques : l'amine primaire, l'aniline N-substitué et la diphényl-2.3 éthylèneimine *cis*.



Récemment, Fouché [8] a obtenu des aziridines en réduisant les oximes 9 dans l'éther éthylique. Or, il est connu que les aziridines s'obtiennent

lorsque la réduction est effectuée au reflux du tétrahydrofuranne [9]. Il semble donc que la formation d'aziridine dans l'éther soit limitée aux oximes dans lesquelles les hydrogènes en α du carbone fonctionnel sont très mobiles (par la présence d'un deuxième noyau aromatique dans 8 et 9).



9

X = O, S, CH_2

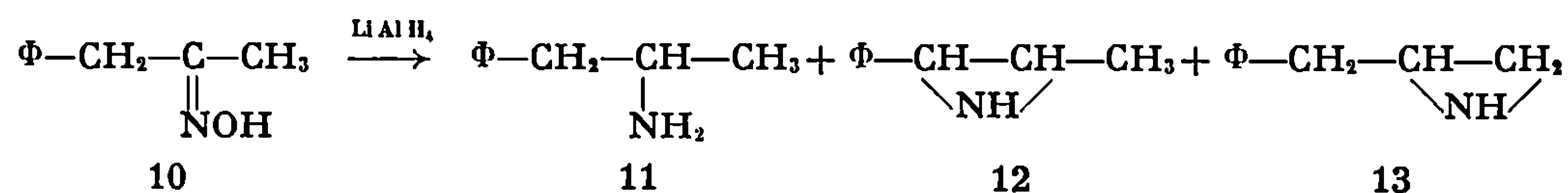
3. Role du solvant et de la température sur la formation d'aziridine. — La réduction de l'oxime de la phénylacétone 10 (anti-benzyle) conduit à la formation de l'aziridine 13 par cyclisation sur le groupe méthyle lorsque la réaction est effectuée dans le THF à reflux (tableau II, exp. 1). Par contre, lorsque la réaction a lieu dans l'éther (exp. 2), nous n'isolons que l'amine primaire 11. Nous avons voulu vérifier si la formation de l'aziridine 13 était liée à la température de la réaction (reflux du THF ou de Et_2O) ou à la nature du solvant. Pour cela, nous avons effectué la réduction dans le THF en maintenant la température de la réaction à 35° (exp. 3) : les résultats sont identiques à ceux obtenus au reflux de ce solvant. Par ailleurs, lorsque la réduction a lieu dans le dioxanne au reflux (exp. 4), il se forme peu d'aziridine.

Tableau II.

Influence du solvant et de la température sur la réduction de l'oxime [10].

Exp. n°	Solvant.	Température de la réaction (°C).	11.	12.	13.	% total d'aziridines.
1.......	THF	Reflux	65	10	25	35
2.......	Et_2O	35	100	0	0	0
3.......	THF	35	66	9	25	34
4.......	Dioxanne	Reflux	88	0	12	12

Il en résulte que la formation d'aziridine (compétitive avec la réduction de l'oxime en amine) est liée à la nature de l'éther-oxyde utilisée comme



solvant et non à la température de la réaction. [L'aziridine 12 isolée lorsque la réaction est effectuée dans le THF résulte d'une isomérisation partielle dans ce solvant, de l'oxime antibenzyle en son isomère syn-benzyle ([10]).]

(*) Séance du 22 février 1971.

([1]) R. E. LYLE et H. S. TROSCIANNEC et réf. *loc. cit.*, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1757.
([2]) S. ITO, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 43, 1970, p. 1824.
([3]) V. A. ZAGOREVSKI, N. V. DUDYKINA et L. M. MERSCHERYAKOVA, *Zh. Org. Khim.*, 5, 1969, p. 1709.
([4]) T. TAKAHASHI, H. FUJIMURA et O. KENTARO, *Yakugaku Zasshi*, 82, 1962, p. 1597, (*Chem. Abst.*, 59, 1962, p. 611.)
([5]) J. I. BRAUN et B. BARTSCH, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 3382.
([6]) R. HUISGEN et WITTE, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1844.
([7]) M. N. RERICK et C. H. TROTTIER, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 629.
([8]) J. FOUCHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1376.
([9]) K. KOTERA, TAKAHASHI, OKADA et coll., *Tetrahedron*, 24, 1968, n° 6177, p. 3681 et 5677.
([10]) G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3003.

(*Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences
de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

BIOCHIMIE. — *Sur la participation de groupements* —SH *à la biosynthèse de l'acide tuberculostéarique.* Note (*) de Mme Zakia El Hachimi, MM. Robert Azerad, Radhouane Ellouz et Edgar Lederer, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La biosynthèse de l'acide tuberculostéarique (méthyl-10 stéarique) par un extrait acellulaire de *Mycobacterium phlei* est inhibée par le *p*-hydroxymercuribenzoate.

Une revue bibliographique montre que presque toutes les O-, N- et C-méthylases possèdent des groupements —SH nécessaires à leur activité.

Au cours d'une étude sur la purification de la S-adénosyl-méthionine-desméthylménaquinone méthyltransférase de *Mycobacterium phlei*, Catala, Azerad et Lederer [1] ont montré que le *p*-hydroxymercuribenzoate (PHMB) inhibe la transméthylation. La participation de groupements —SH ainsi mise en évidence pourrait s'expliquer par la formation d'une liaison covalente entre un —SH de l'enzyme et la desméthylménaquinone conduisant ainsi à un intermédiaire énolique ou phénolique méthylable par l'enzyme. Un schéma détaillé de cette réaction a été proposé [2], mais manque encore de preuves expérimentales.

Plus récemment, Kalman [3] (ignorant apparemment notre schéma hypothétique) a envisagé la participation de groupements —SH à *toutes les* C-*méthylations* (« it is postulated that the necessary activation of the double bond of the methyl acceptor may be achieved through the nucleophilic addition of an enzymatic sulfhydryl group to the substrate »).

Cette hypothèse était d'autant plus attrayante que dans deux autres réactions de C-alkylation étudiées en milieu acellulaire — à savoir la cyclopropane synthétase de *Serratia marcescens* et de *Clostridium butyricum* [Zalkin et coll. [4]] et la S-adénosylméthionine Δ^{24}-stérol-méthyltransférase de levure [Moore et Gaylor [5]] — la participation de groupements —SH avait été mise en évidence par des essais d'inhibition par le PHMB.

Ceci nous a incités à examiner aussi la réaction de biosynthèse de l'acide tuberculostéarique que nous avions étudiée précédemment en détail [6] et dont Akamatsu et Law [7] ont montré que le substrat était une molécule d'acide oléique liée dans un phospholipide.

L'acide oléique est d'abord alkylé en acide méthylène-10 stéarique qui est ensuite hydrogéné en acide méthyl-10 stéarique (tuberculostéarique).

Les essais décrits dans la partie expérimentale et résumés dans le tableau montrent que, effectivement, la biosynthèse aussi bien de l'acide méthylène-10 stéarique que celle de l'acide méthyl-10 stéarique est inhibée par le PHMB.

Faut-il en conclure que la transméthylase contient effectivement un groupement —SH dans le site actif et que celui-ci participe par une liaison

covalente avec le substrat à l'activation de la double liaison ? Certainement pas : une revue de la bibliographie [8] montre en effet que *toutes* les transméthylations effectuées en présence de S-adénosylméthionine, y compris les O- et les N-méthylations, nécessitent la présence de groupements —SH [à deux exceptions près [12], [19]].

Les O-*méthylases* suivantes sont inhibées par le PCMB ou PHMB : la catéchol-O-méthyltransférase de foie de rat [9] et de placenta humain [10] et la hydroxy-indole-O-méthyltransférase d'épiphyse de bœuf [11]; cependant la formation de méthanol à partir de S-adénosyl-méthionine dans un extrait d'hypophyse de bœuf n'est pas inhibée par le PCMB [12].

TABLEAU.

Inhibition de la biosynthèse des 10-méthylène et 10-méthylstéarates par le p-hydroxymercuribenzoate (PHMB).

Additions.	Radioactivité dans : Fraction acide totale (c.p.m.).	Radioactivité dans : 10-méthylène + 10-méthylstéarate (c.p.m).	Inhibition (%).
I. Aucune	21 000	3 060 (*)	–
II. Aucune	56 000	1 400	–
PHMB 10^{-4} M	42 000	1 660	0
PHMB 10^{-3} M	51 000	260	89
PHMB 10^{-2} M	26 000	0	100
III. Aucune	25 000	1 770	–
PHMB 10^{-4} M	24 200	1 900	0
PHMB 5.10^{-4} M	23 600	280	85
PHMB 10^{-3} M	20 200	200	90

(*) 340 c. p. m. dans les acides saturés (principalement tuberculostéarate) et 2 700 c. p. m. dans les acides non saturés (10-méthylène stéarate) après séparation sur plaques imprégnées de nitrate d'argent [7].

Les N-*méthylases* suivantes sont inhibées par le PCMB : l'histamine-N-méthyltransférase de cerveau de cobaye [13], une N-méthyltransférase non spécifique de poumon de lapin [14], la phényléthanolamine-N-méthyl-transférase de surrénale de singe [15], humaine [16a] et bovine [16b], la guanidinoacétate-méthyltransférase de foie de porc [17], et la phosphatidyléthanolamine N-méthyltransférase de poumon de chien [18]; par contre, la phosphatidyléthanolamine N-méthylase de *Agrobacterium tumefaciens* fait exception et n'est pas inhibée par le PCMB [19]; la DNA-méthylase [20] et la RNA-méthylase [21] de *E. coli* ne sont actives qu'en présence de mercaptoéthanol; ces deux enzymes (ou mélanges d'enzymes) produisent aussi bien des bases

N-méthylées (6-méthyl-aminopurine, N-méthylguanine), que des bases C-méthylées (5-méthyluracile, 5-méthylcytosine).

Puisque dans le cas des O- ou N-méthylations une activation préalable par une réaction avec un —SH semble superflue il nous paraît prématuré d'attribuer, dans les C-méthylations, un rôle particulier aux groupements —SH.

Nous concluons, pour le moment, qu'il semble que les méthyltransférases, en général, font partie des très nombreuses enzymes dont l'activité dépend de la présence de groupement —SH [(22), (23)].

DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES. — Les extraits de *M. phlei* ont été préparés comme décrit précédemment (6b), dialysés une nuit contre un tampon Tris-HCl 0,05 M pH 7,4 et centrifugés à nouveau 1 h à 100 000 g (7); le surnageant (environ 10 mg de protéines/ml) a été utilisé comme source de méthylase. Les incubations ont été effectuées à 30° pendant 1 h, dans un volume final de 3 ml contenant 2,8 ml de surnageant et 200 mμmoles de S-adénosyl L-méthionine (1,66 $\mu Ci^{14}CH_3$). Le *p*-hydroxymercuribenzoate a été préincubé avec l'extrait pendant 15 mn en l'absence de S-adénosylméthionine.

Après saponification des extraits incubés, la fraction acide a été traitée au diazométhane et chromatographiée sur des plaques de gel de silice (éther de pétrole-éther éthylique, 9 : 1). Les plaques ont été grattées par fractions de 2 mm dans des fioles de comptage en scintillation liquide. La radioactivité des fractions correspondant à une tache témoin de 10-méthylstéarate de méthyle a été prise comme mesure de l'incorporation dans le 10-méthyl et le 10-méthylène stéarate, non séparés par cette méthode.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) F. CATALA, R. AZERAD et E. LEDERER, *J. International de Vitaminol.*, 40, 1970, p. 363.
(2) E. LEDERER, *Quarterly Reviews*, 23, 1969, p. 453.
(3) T. I. KALMAN, *Abstracts of papers Amer. Chem. Soc.*, septembre 1970, Biol. 59.
(4) H. ZALKIN, J. H. LAW et H. GOLDFINE, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 1242.
(5) J. T. MOORE Jr et J. L. GAYLOR, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 6334.
(6a) G. JAURÉGUIBERRY, J. H. LAW, J. A. MC CLOSKEY et E. LEDERER, *Biochemistry*, 4, 1965, p. 347.
(6b) G. JAURÉGUIBERRY, M. LENFANT, R. TOUBIANA, R. AZERAD et E. LEDERER, *Chem. Comm.*, 1966, p. 855.
(7) Y. AKAMATSU et J. H. LAW, *J. Biol. Chem.*, 245, 1970, p. 701.
(8) F. CATALA, *Thèse de Doctorat ès sciences* (à paraître).
(9a) J. AXELROD et R. TOMCHICK, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 702.
(9b) L. FLOHE et K. P. SCHWABE, *Biochim. Biophys. Acta*, 220, 1970, p. 469.
(10) R. GUGLER, R. KNUPPEN et H. BREUER, *Biochim. Biophys. Acta*, 220, 1970, p. 10.
(11) J. AXELROD et H. WEISSBACH, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 211.
(12) J. AXELROD et J. DALY, *Science*, 150, 1965, p. 892.
(13) D. D. BROWN, R. TOMCHICK et J. AXELROD, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2948.
(14) J. AXELROD, *J. Pharmacol.*, 138, 1962, p. 28.
(15) J. AXELROD, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1657.

([16a]) A. E. Kitabchi et R. H. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 178, 1969, p. 181.
([16b]) R. J. Connett et N. Kirshner, *J. Biol. Chem*, 245, 1970, p. 329.
([17]) G. L. Cantoni et P. J. Vignos Jr, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 647.
([18]) T. E. Morgan, *Biochim. Biophys. Acta*, 178, 1969, p. 21.
([19]) T. Kaneshiro et J. H. Law, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 1705.
([20]) M. Gold et J. Hurwitz, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 3858.
([21]) J. Hurwitz, M. Gold et M. Anders, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 3474.
([22]) Quatre O- et N-méthylases récemment décrites n'ont encore donné lieu à aucune étude de l'action des inhibiteurs de —SH : C. E. Ballou et J. A. Ferguson, *J. Biol. Chem.*, 245, 1970, p. 4213; Yuzuru Akamatsu et J. H. Law, *Ibid.*, p. 713; Y. Ishikawa et D. B. Melville, *Ibid.*, p. 5967; W. K. Paik et S. Kim, *Ibid.*, p. 6010.
([23]) Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Organisation Mondiale de la Santé (Genève) et de la Fondation pour la Recherche Médicale Française (Paris).

(*Institut de Biochimie,*
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne*
et *Institut de Chimie des*
Substances naturelles,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition thermique de carbonate de manganèse et d'oxalate de nickel en présence de perrhénate d'ammonium.* Note (*) de M. Kalésory Traore, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie par thermogravimétrie et diffraction par rayons X la décomposition thermique des mélanges de carbonate de manganèse ou de nickel et de perrhénate d'ammonium. On montre que dans le cas des mélanges carbonate-perrhénate, cette décomposition conduit à la formation de MnO et du perrhénate $(ReO_4)_2$ Mn.

La décomposition thermique du carbonate de manganèse et de l'oxalate de nickel a été déjà largement étudiée [(1), (2), (3)]. La décomposition du carbonate commence aux environs de 327°C, à l'air (1); sous atmosphère inerte (argon dans nos essais) elle débute aux environs de cette température également. Mais alors cette décomposition conduit directement à la formation de MnO (voir *fig.* 1 A) (1) et est complète dès 450-500°C.

L'oxalate de nickel hydraté à deux molécules d'eau, commence par perdre ces deux molécules d'eau aux environs de 200°C. La décomposition a lieu aux environs de 330-340°C. Il semble que les produits de cette décomposition dépendent des conditions opératoires (2). Dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré (sous atmosphère d'argon à 150°C/h), le produit de la décomposition thermique est un mélange d'oxyde de nickel et de nickel. A 600°C, cette décomposition est déjà complète (*fig.* 2 A).

Quant au perrhénate d'ammonium, sa décomposition thermique sous vide ou sous atmosphère inerte, qui a été déjà largement étudiée [(4), (5), (6)] commence également aux environs de 300°C, et conduit à l'obtention de différentes variétés de bioxydes de rhénium selon le mode opératoire suivi lors de la décomposition. Dans les trois cas, on obtient des produits mal cristallisés et on peut penser pouvoir faire réagir facilement ces oxydes par décomposition thermique d'un mélange de deux de ces composés.

Les mélanges réalisés ont été des mélanges de perrhénate de rhénium et de carbonate de manganèse d'une part, de perrhénate de rhénium et d'oxalate de nickel hydraté à deux molécules d'eau, dans le rapport d'un atome de rhénium pour un atome de manganèse ou de nickel.

Les courbes de décomposition thermique des mélanges sont représentées sur les figures 1 et 2, courbes B. Sur une même figure ont été portées les courbes de décomposition relatives au carbonate de manganèse et au

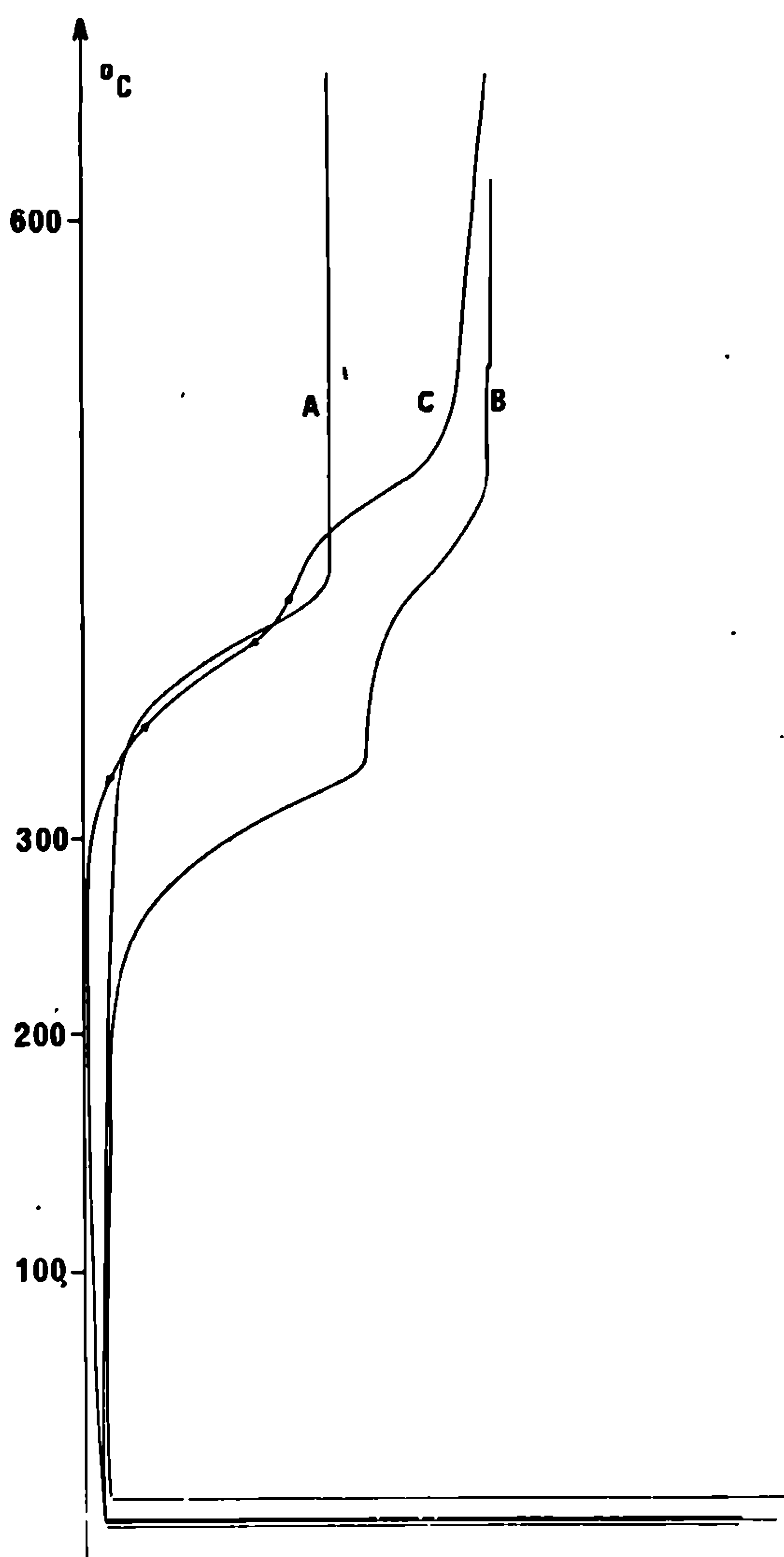


Fig. 1.

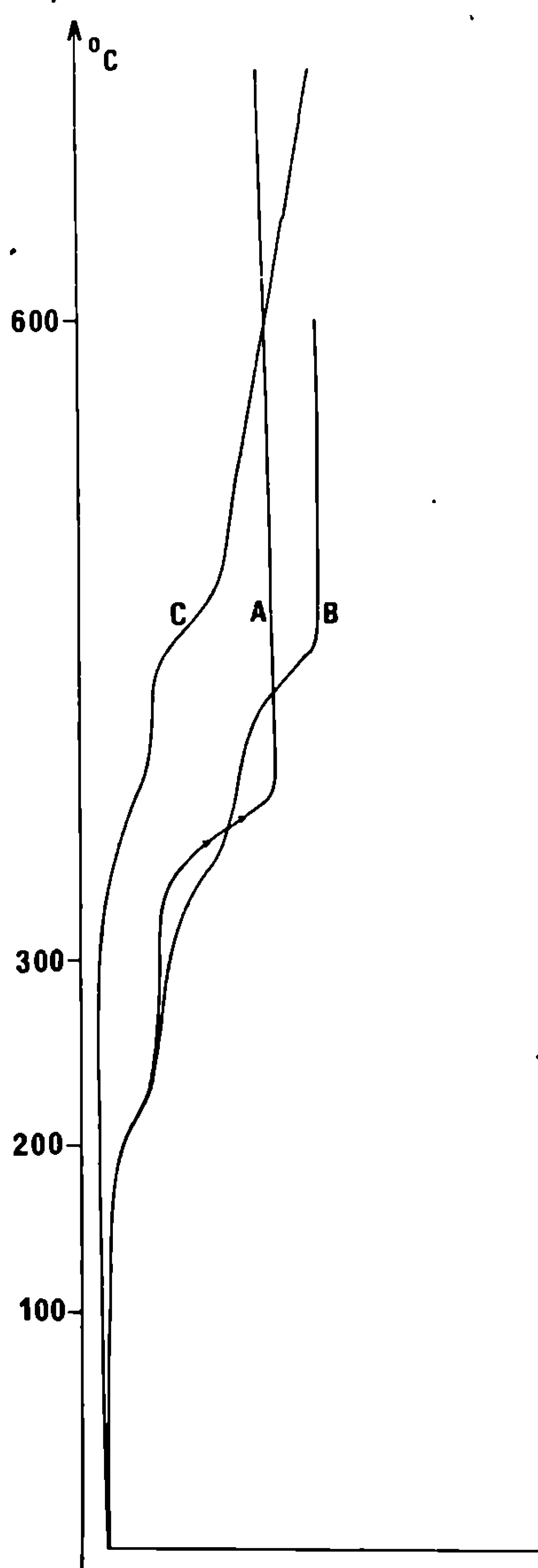


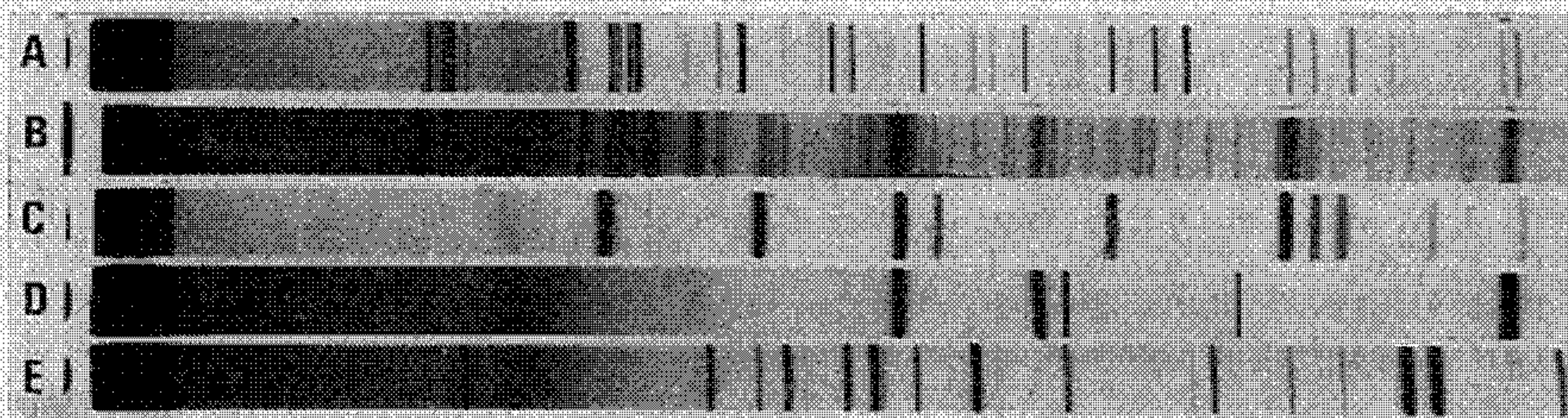
Fig. 2.

Fig. 1. — Perte de poids : 1 mm = 0,0992/191 g.
Fig. 2. — Perte de poids : 1 mm = 0,0992/198 g.

perrhénate de rhénium (courbes A et C, *fig.* 1), à l'oxalate de nickel et au perrhénate d'ammonium (courbes A et C, *fig.* 2).

Lors de ces décompositions, la quantité initiale d'oxalate, de carbonate ou de perrhénate, était la même que celle contenue dans les mélanges respectifs. De ce fait, si dans les mélanges la décomposition des produits constitutifs se faisait de la même manière que s'ils étaient à l'état pur, la perte de poids enregistrée lors de la décomposition des mélanges devrait

être, à la fin de la décomposition tout au moins, la somme des pertes de poids enregistrées lors de la décomposition des constituants des mélanges à l'état pur. Ce qui n'est pas le cas. C'est ainsi que la décomposition thermique sous argon de $0{,}300_3$ g d'un mélange de carbonate de manganèse et de perrhénate d'ammonium (*fig.* 1) s'accompagne d'une perte de poids de $0{,}0647_0$ g. La décomposition des quantités de carbonate de manganèse et de perrhénate d'ammonium contenues dans ce mélange, soit, aux erreurs de pesée près, 0,0901 et 0,2105 g respectivement conduit à une somme de pertes de poids de $0{,}1070_5$ g. On constate le même phénomène dans le cas



des mélanges oxalate-perrhénate, dont voici les pertes de poids respectives : Prise initiale du mélange : $0{,}1001_0$; Perte de poids après décomposition à 600° : $0{,}0309_5$ g; Somme des pertes de poids après décomposition de $0{,}0407_0$ g d'oxalate et de $0{,}0597_5$ g de perrhénate à 600°C : $0{,}0821_5$ g. Ces résultats montrent que la décomposition des mélanges conduit à la formation de composés différents de ceux qui se forment lors de la décomposition isolée des divers constituants.

L'étude radiocristallographique vient confirmer ce fait. Nous reproduisons, sur la figure 3, les clichés de diffraction relatifs aux produits de décomposition à 600°C des mélanges perrhénate d'ammonium-carbonate de manganèse (*fig.* 3 A), et perrhénate d'ammonium-oxalate de nickel (*fig.* 3 B). Les clichés C, D, E, de la même figure, sont ceux relatifs au produit de décomposition du perrhénate d'ammonium (ReO_2), de l'oxalate de nickel (mélange de NiO et Ni) et du carbonate de manganèse. Sur cette dernière apparaissent à la fois des raies de Mn_3O_4 et de MnO. Ceci provient du fait que lors des manipulations à l'air, le produit de la décomposition s'est oxydé.

Dans le produit de décomposition du mélange carbonate-perrhénate, il apparaît des raies de diffraction correspondant au monoxyde de manganèse. Les autres raies, qui ne correspondent à aucun des autres produits formés lors de la décomposition isolée des constituants du mélange indiquent bien l'existence d'au moins une phase nouvelle. La perte de poids observée est de 19,69 %. Compte tenu de ce fait et de la présence de MnO dans le produit de décomposition, on peut envisager la réaction globale suivante :

$$ReO_4NH_4 + CO_3Mn \rightarrow 1/2(ReO_4)_2Mn + NH_3 + CO_2 + 1/2\,H_2O + 1/2\,MnO.$$



A cette réaction correspond une perte de poids de 18,26 %, ce qui est compatible avec le résultat expérimental (perte expérimentale : 19,69 %). Le diagramme de diffraction relatif au produit de décomposition du mélange oxalate-perrhénate renferme des raies de diffraction de l'oxyde de nickel, et même d'autres que l'on peut attribuer au bioxyde de rhénium. Ceci rend ce procédé peu propice à l'obtention de phases nouvelles à partir de ces deux derniers produits.

Ces résultats préliminaires montrent qu'il est possible d'obtenir, à relativement basse température, des composés oxygénés du rhénium et d'autres métaux, à partir de mélanges de sels judicieusement choisis.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) Cl. Iltis, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 233-247.
(2) J. Robin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1078.
(3) J. A. Allen et D. E. Scaife, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 667-671.
(4) P. Gibart, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1296.
(5) P. Gibart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 70.
(6) P. Gibart et M. Gross, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4253.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique du Corps solide,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sédimentation en phase alcaline de cellulose native et régénérée (fibres cellulosiques tronçonnées).* Note (*) de M. **Raoul Hagège**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude du volume d'équilibre de suspension de fibres cellulosiques sédimentées en phase alcaline montre l'existence de concentrations critiques, variables suivant les éléments réactifs considérés. La technique développée se révèle particulièrement sensible pour suivre l'incidence de l'état de la cellulose (dégradation, pontage) sur le volume sédimenté.

Bien qu'un très grand nombre de techniques, souvent fort anciennes, aient été appliquées à l'étude du gonflement des fibres de cellulose [([1]) à ([4])], il apparaît que la technique simple de la sédimentation, si couramment utilisée dans d'autres domaines, n'ait pas été très systématiquement essayée. Il semble bien, en effet, que depuis les premiers travaux de Katz, vers 1925, cette voie d'approche ait été négligée.

Tout récemment, une étude est apparue dans la littérature ([5]) mettant en œuvre des mesures de turbidité de suspension de tronçons fibreux, mais elle ne concerne pas l'étude du gonflement.

Le présent exposé se rapporte aux premiers résultats que nous avons pu enregistrer concernant l'action des solutions d'alcalis sur des populations de tronçons fibreux de cellulose (longueur moyenne inférieure à 500 μ) abandonnées dans la solution de gonflement et laissées libres de sédimenter dans ce même milieu.

Nous avons utilisé, soit du coton Ménoufi brut extrait à l'alcool-benzène et débouilli (sauf indication contraire) à la soude 1 %, soit de la cellulose régénérée type polynosique. Les fibres sont tronçonnées — au moyen d'un « broyeur » à couteau de type Whiley — à longueur moyenne de 150 à 350 μ; les échantillons ainsi préparés sont mis à macérer, en bécher, durant une heure dans la solution alcaline (0,1 ou 0,2 g de matière, suivant les cas, pour 10 cm^3 de solution réactive); afin d'éviter la formation d'agrégats, le récipient est agité toutes les dix minutes en bain thermostaté à 20°C ($\pm$ 0,10). La sédimentation est opérée dans des éprouvettes à pied graduées de 10 cm^3 (d'environ 1 cm^2 de section) maintenues dans le bain thermostaté et remplies de la suspension de fibres. L'équilibre de sédimentation est obtenu en 15 à 30 mn. La position de l'interface soluté pur-soluté contenant les tronçons de fibres est repérée au moyen de la graduation volumétrique de l'éprouvette.

Résultats. — *Sédimentation en milieu* NaOH. — La figure 1 illustre les résultats obtenus en faisant varier la concentration de soude. On note un maximum très net de volume sédimenté pour une concentration pondérale de 6 % et un minimum vers 16 %.

Les essais effectués sur des groupes de huit mesures successives ont permis d'obtenir un volume de sédimentation reproductible à 2 ou 3 %. Le tableau I ci-dessous, résume un certain nombre de résultats expérimentaux avec indication des limites pratiques d'erreurs.

TABLEAU I.

Volumes sédimentés relatifs à des prises d'essai de 0,1 g de coton blanchi.

Concentration pondérale NaOH (%).	Volume sédimenté (cm³).	Limites pratiques d'erreurs (%).
0	1,56	3,07
0,96	2,45	2,50
1,92	3,50	1,81
2,88	3,56	1,33
3,84	4,25	2,11
4,80	4,70	4,21
5,76	4,79	2,62
6,72	3,78	1,55
7,68	3,51	4,40
8,64	3,37	1,38
9,60	3,01	3,46
10,56	3,13	2,31
11,52	2,58	1,16
12,48	2,44	2,31
13,44	2,30	3,20

Sédimentation en milieu CsOH. — Les valeurs expérimentales des volumes sédimentés sont rassemblées dans le tableau II, ci-dessous, avec celles obtenues pour NaOH. La comparaison directe de l'action de ces deux réactifs est faite en fonction des concentrations molaires. On note que le

TABLEAU II.

Comparaison entre NaOH *et* CsOH.

CsOH.		NaOH.	
Volume (cm³).	Concentration molaire.	Volume (cm³).	Concentration molaire.
1,41	0	1,56	0
2,19	0,883	3,50	0,864
2,75	1,981	4,25	1,756
2,94	3,197	4,79	2,679
2,77	4,624	3,51	3,607
2,65	6,316	3,01	5,283
2,40	8,353	2,58	5,540
–	–	2,30	6,529

maximum du volume de sédimentation se situe sensiblement pour la même concentration, pour les deux alcalis, mais que l'action de la césine ne conduit pas à un maximum aussi net que celui obtenu pour la soude, ainsi que le représente la figure 2.

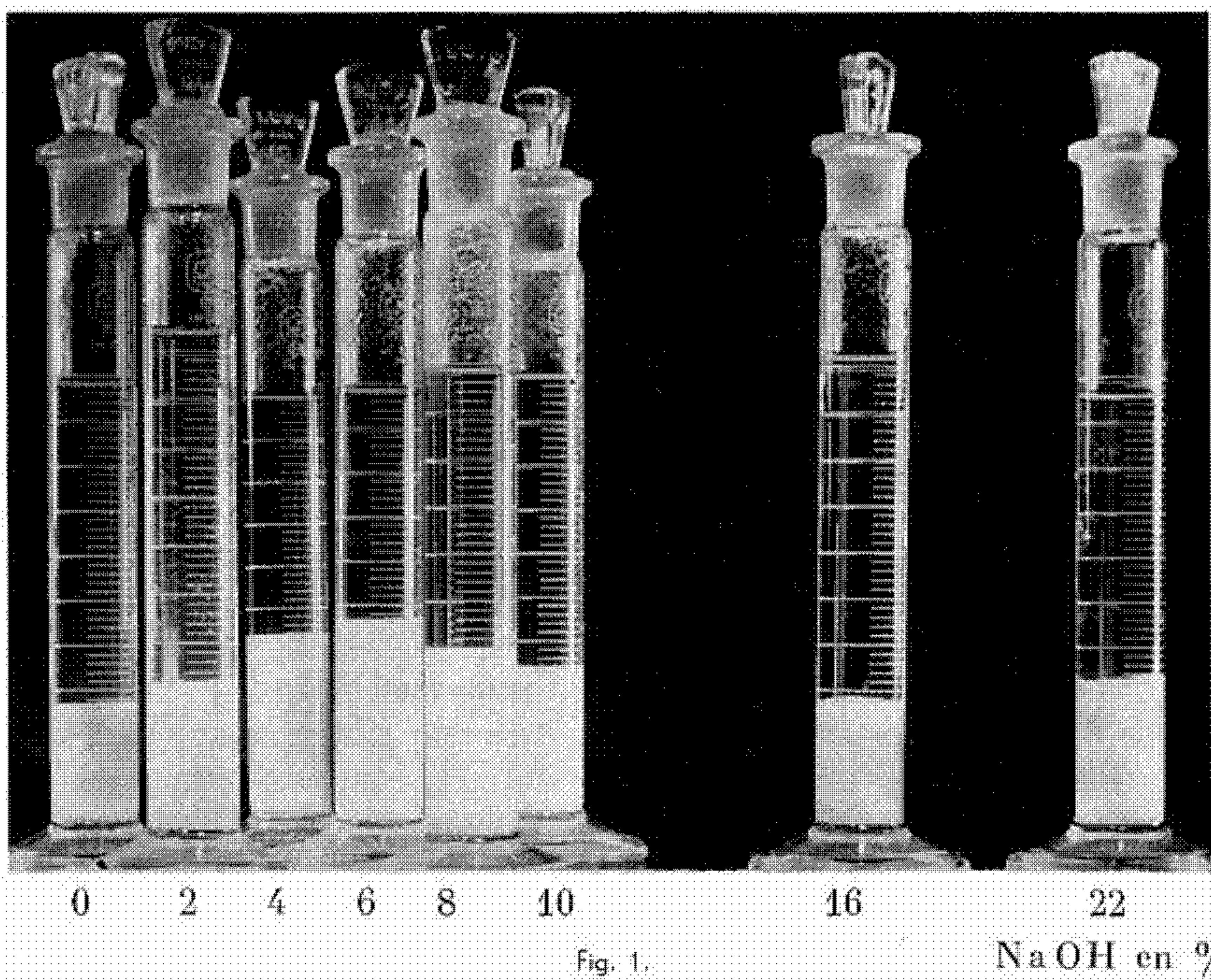
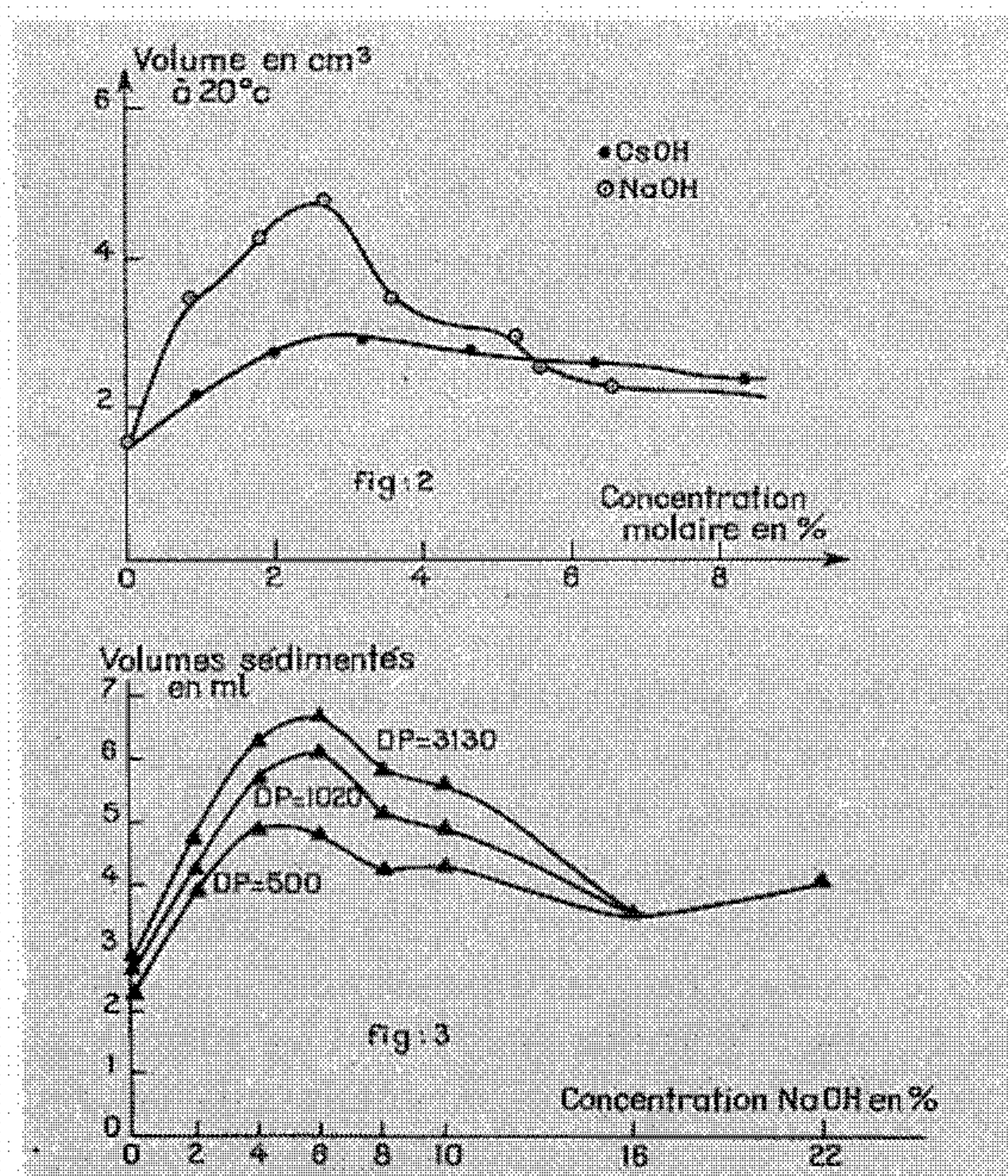

0
2
4
6
8
10
16
22
NaOH en %

Fig. 1.


Volume en cm³
à 20°c
•CsOH
⊙NaOH
fig : 2
Concentration
molaire en %
Volumes sédimentés
en ml
DP=3130
DP=1020
DP=500
fig : 3
Concentration NaOH en %

L'existence d'une concentration précise donnant lieu à un maximum de gonflement n'est pas un fait nouveau [([2]), ([3])], mais la plupart des auteurs fixent, en général, cette concentration entre 10 et 15 % en poids de NaOH pour le coton brut à 20°C, suivant les techniques mises en œuvre.

Nous avons cependant pu constater une remarquable concordance entre cette méthode de sédimentation et les résultats de la technique bien connue de défibrillation par ultrasons. En effet, nous avons soumis des fragments (1 à 2 mm de longueur) de fibres de coton à l'action des ultrasons en milieu sodique dans des conditions aussi reproductibles que possible (rapport de bain constant, puissance d'irradiation de 30 W au moyen d'un quartz oscillant à 0,9 MHz; durée, 1 h) en faisant uniquement varier la concentration en soude dans les mêmes limites que ci-dessus pour l'étude en sédimentation. Nous avons alors apprécié le « rendement » de l'opération par examen au microscope optique (d'après la quantité de fibrilles par rapport aux fibres encore intactes) et nous avons ainsi pu noter un net optimum pour une concentration pondérale de 6 % en NaOH.

On peut proposer une première interprétation en attribuant à l'action des ultrasons la rupture des interactions interlamellaires affaiblies par l'action du réactif ayant provoqué le gonflement, ce qui expliquerait la bonne corrélation entre le rendement de défibrillation et le maximum de volume de sédimentation. Pour cette dernière technique, quelques essais sur coton extrait aux solvants, et non débouilli, montrent que la présence de la paroi primaire sur les fibres estompe notablement les différences de comportement en phase alcaline : le rôle du gonflement est donc important, même si ce facteur n'est pas seul en cause.

APPLICATIONS :

a. Influence du D. P. — A partir d'un coton témoin de D. P. supérieur à 3 000, on a préparé, par dégradation acide, des lots de D. P. respectifs 1000 et 500. La figure 3 rassemble les résultats pour une prise d'essai de 0,2 g dont l'analyse met en évidence la pérennité de la concentration donnant lieu au maximum de volume sédimenté. On notera cependant avec intérêt que les valeurs respectives de sédimentation décroissent avec la diminution du D. P.

b. Influence du pontage. — Divers traitements d'ennoblissement reposent sur la création de pontages interfibrillaires dans les matériaux cellulosiques. Le tableau III rassemble les résultats relatifs à des échantillons de cellulose régénérée (0,2 g de matière mise en suspension et sédimentée en phase alcaline à 6 % de NaOH à 20°C). Cette technique, qui met en évidence des écarts notables de comportement suivant la nature des échantillons, paraît remarquablement adaptée pour suivre l'incidence de faibles taux de pontage, alors que les méthodes de dosages usuelles sont, en général, insuffisamment sensibles pour le moment.

TABLEAU III.

Influence du taux de pontage sur le volume sédimenté
(prise d'essai, 0,2 g).

	Fibre non pontée.	Fibre pontée HCHO. 0,17 %.	Fibre pontée HCHO. 0,48 %.
Volume (cm^3) sédimenté dans NaOH, 6 %......	5,8	3,0	2,1

L'étude de l'incidence de la température sur le volume d'équilibre de sédimentation montre des variations de type exothermique, ce qui semble en bon accord avec les résultats connus sur le gonflement, et cette technique a été utilisée pour suivre le comportement de divers matériaux en fonction de traitements préalables.

Nous nous proposons, en tout état de cause, de développer ces résultats et cette technique dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) J. P. KATZ, *Micellartheorie und Quellung der Cellulose* dans K. HESS : *Die Chemie der Zellulose*, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928.
(2) G. CHAMPETIER, *Les Fibres textiles*, Armand Colin, Paris, 1959, p. 28-34.
(3) HEUSER, *Cellulose Chemistry*, J. Wiley and Sons, Londres, 1946, p. 63-90.
(4) S. A. RAMAN et A. R. ROUETTE, *J. Textile Institute*, 61, nº 8, 1970, p. 412.
(5) ONIONS et TOWNHILL, *J. Textile Institute*, 61, nº 10, 1970, p. 412.

(*Laboratoire de Physique de l'I. T. F.*,
35, *rue des Abondances*,
Boulogne, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Phénomène de relaxation en phase solide de la cyclohexanone en solution dans le cyclohexane.* Note (*) de M. **Dang Tran Quan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le phénomène de relaxation dû à la réorientation des molécules de cyclohexanone à l'état solide et à basse température a été mis en évidence par l'étude diélectrique, en fonction de la température, du mélange binaire cyclohexanone-cyclohexane. On étudie également les variations de la bande d'absorption en fonction de la concentration molaire de la cyclohexanone dans le mélange.

La cyclohexanone fait partie de la famille de composés possédant des points de transition vibration-rotation [(1), (2), (3)]. L'étude du phénomène de relaxation en fonction de la température et à fréquence fixe de tels composés à l'état solide et en phase condensée n'est possible que dans

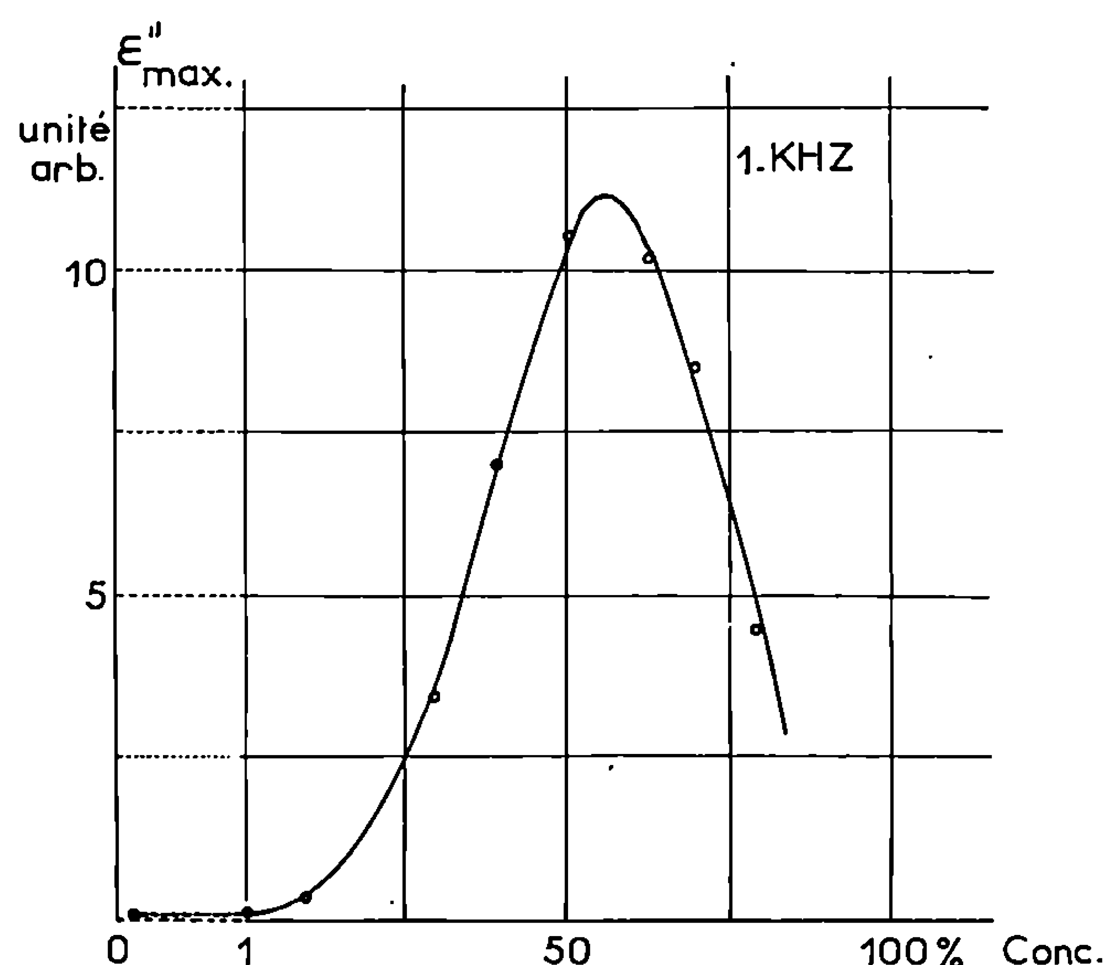


Fig. 1. — Amplitude du maximum d'absorption en fonction de la concentration.

la zone de températures située entre la température de fusion et la température de transition, mais souvent très difficile voire même impossible à cause de la petitesse de l'intervalle séparant la fusion et la transition, et de la surfusion (qui se manifeste très fréquemment). Rappelons qu'en-dessous de la température de transition vibration-rotation, les molécules sont pratiquement gelées et que la constante diélectrique et les pertes diélectriques ne dépendent presque plus de la température et de la fréquence.

On peut penser qu'en réduisant, par dissolution de l'échantillon dans un solvant inerte, l'interaction entre les molécules, interaction qui conduit,

dans le cas d'un composé pur, à la rigidité totale de la molécule après la transition, il est possible d'augmenter le degré de liberté des molécules et d'obtenir, toujours à l'état solide, leur spectre d'absorption.

Nous nous sommes proposé d'étudier la relaxation des molécules de cyclohexanone en solution dans le cyclohexane.

Nous avons mis en évidence une bande de relaxation du mélange « cyclohexanone-cyclohexane », qui se trouve dans la zone de températures entre 100-200°K pour des fréquences allant de 100 Hz à 100 kHz. Cette

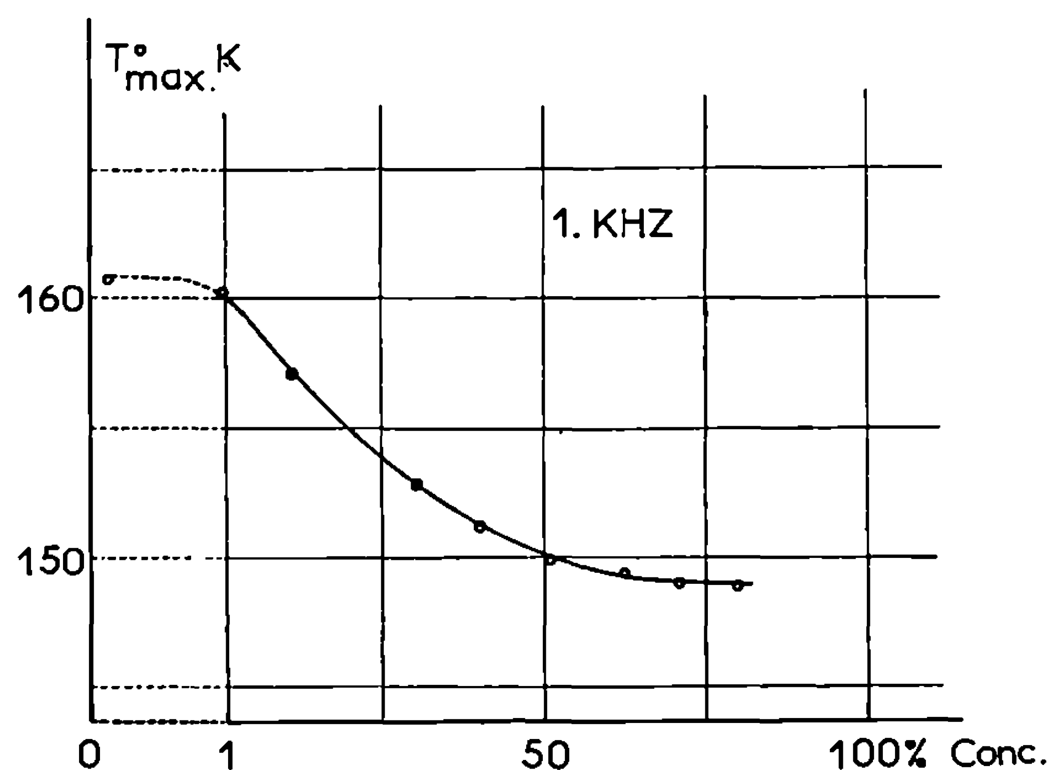


Fig. 2. — Température du maximum d'absorption en fonction de la concentration.

bande est bien due à la réorientation des molécules de cyclohexanone. En effet, elle est indépendante du solvant utilisé; nous l'avons également observée dans les mêmes zones de températures et de fréquences dans le cas des mélanges « cyclohexanone-benzène » et « cyclohexanone-CCl_4 ». Par ailleurs, l'étude de la tension thermoélectrique émise ([4]) a permis de situer les points de transition des mélanges « cyclohexanone-cyclohexane » et d'affirmer que le phénomène d'absorption observé a bien lieu en phase solide. Nous avons, en effet, enregistré les « pics » de tension continue caractéristiques des passages liquide $\rightleftharpoons$ solide des deux constituants du mélange.

L'étude des variations de ce phénomène de relaxation en fonction de la concentration molaire de la cyclohexanone a montré que pour des concentrations comprises entre $1\ \% < C < 51\ \%$ environ, la bande d'absorption se déplace vers les basses températures et que son intensité augmente quand la concentration croît, et inversement.

L'énergie d'activation de ce phénomène déduite du diagramme $\log \nu_c = f(1/T)$ varie de 0,47 eV pour les faibles concentrations à 0,33 eV pour les fortes concentrations.

Le déplacement de la bande de relaxation du mélange en fonction de la concentration est pratiquement nul quand cette dernière se trouve en dehors de l'intervalle signalé plus haut. Dans ce cas, seule l'amplitude de la bande diminue. Cette bande d'absorption disparaît quand la concentration est faible et dans le cas du composé pur.

Nous avons tracé les variations, à 1 kHz, de ε''_{max} (amplitude maximale de la bande d'absorption) et de T_{max} (température du maximum d'absorption) en fonction de la concentration du mélange binaire (*fig.* 1 et 2). On obtient, en ce qui concerne $\varepsilon''_{max} = f(c)$, une courbe en forme de cloche dont le sommet correspond à la concentration molaire de la cyclohexanone de l'ordre de 56 %.

Il est possible qu'aux faibles concentrations, l'interaction entre les molécules soit négligeable et que l'intensité de la bande d'absorption dépende uniquement du nombre des molécules participant à la relaxation; mais, qu'à partir d'une certaine valeur de la concentration, cette interaction devienne plus importante et entraîne une diminution du degré de liberté d'orientation des molécules. Il en résulterait une baisse de l'intensité de la bande d'absorption.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) A. H. WHITE et W. S. BISHOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1950, p. 8.
(2) R. W. CROWE et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5406.
(3) L. REINISCH, *Thèse*, Paris, 1957.
(4) DANG TRAN QUAN, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 604.

(*Laboratoire d'Électronique
et de Spectroscopie hertzienne,
Faculté des Sciences
de Rennes,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conformation de divers analogues thiophéniques de la chalcone.* Note (*) de MM. Claude Andrieu et Henri Lumbroso, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques et des spectres infrarouges des analogues 2-thiophénique et méthyl-3 2-thiophénique de chalcones substituées a permis de préciser leur configuration (*trans*) et leur conformation [*s-cis*, (S, O)-*cis* ou (S, O)-*trans* selon le cas].

Dans le présent travail nous avons déterminé, en solution benzénique à 25°C, les moments électriques et examiné les spectres infrarouges des correspondants 2-thiophénique et méthyl-3 2-thiophénique de chalcones. Les résultats sont consignés dans le tableau I où, pour les besoins de la comparaison, ont été insérés divers nombres empruntés à la bibliographie.

1. Les chalcones **1**, **2a** et **3** existent sous la configuration stéréoisomère *trans*, en ce qui concerne la situation mutuelle des groupes aroyle et phényle :

a. Acceptant que la chalcone existe sous une seule conformation (définie par la situation respective des doubles liaisons C=O et C=C′), qui serait

TABLEAU I.

N°	Composé ([a]).	μ ([b]).	Bibliographie.
1.	Ph COCH=CH Ph	3,00 D	([1])
2 a.	*p*-ClC_6H_4COCH=CH Ph	2,98	([1])
2 b.	*p*-ClC_6H_4CH=CHCO Ph	2,54	([1])
3.	*p*-$C_6H_4(CH=CHCO\ Ph)_2$	3,69	([2])
4.	Th COCH=CHPh	3,43 ou 3,41	([3]) et ([c])
5″.	3-MeTh COCH=CH Ph	2,67	([c])
6′.	*p*-ClC_6H_4CH=CHCO Th	3,11	([3])
7″.	3.5-diClC_6H_3CH=CHCO (3-MeTh)	2,69	([c])
8′.	2.6-diClC_6H_3CH=CHCO Th	3,73	([c])
9″.	2.6-diClC_6H_3CH=CHCO (3-MeTh)	2,98	([c])
10′.	*p*-$MeOC_6H_4$CH=CHCO Th	3,94	([3])
11′.	3.5-di (MeO)C_6H_3CH=CHCOTh	3,64	([c])
12″.	3.5-di (MeO) C_6H_3CH=CHCO(3-MeTh)	2,85	([c])

([a]) Ph : phényle; Th : thiényle-2; 3-MeTh : méthyl-3-(thiényle-2).

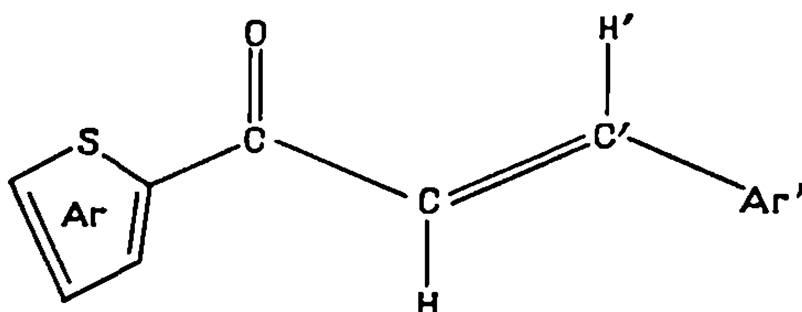
([b]) Pour $P_E + P_A = R_D$, et exprimés en unités debye (1 D = 10^{-18} C. G. S. *é. s.*).

([c]) Ce travail. **7″**, **8′**, **9″**, **11′** et **12″** sont des produits encore non décrits (F : 109, 98, 102, 95 et 110°, respectivement), obtenus par action du benzaldéhyde substitué sur l'acétyl-2 thiophène ou l'acétyl-2 méthyl-3 thiophène, en milieu basique.

s-cis ([4]), le moment de ce composé est un vecteur situé dans le demi-plan C_{ar}CO, incliné sur l'axe Ph—C(=O) à 74 ou 60°, angles calculés à partir des moments de **2a** et **3**; y ajoutant le moment du chlorobenzène on trouve M (**2 b**, *trans*) = 2,6 D, proche du moment expérimental; M(**2 b**, *cis*) = 4,6 D.

b. Un examen aux rayons X de la chalcone et de la *p*-méthoxychalcone a montré qu'elles possèdent la configuration *trans*, sous la conformation *s-cis* [5] (*fig.*).

2. Retenant, par analogie avec les chalcones, la configuration *trans*, les correspondants thiophéniques des chalcones peuvent exister sous deux conformations *s-cis*, (S, O)-*cis* ou (S, O)-*trans*, et sous deux conformations *s-trans* où les hétéroatomes S et O sont en *cis* ou en *trans* (*fig*, Ar = Th ou 3-MeTh).



Conformation *s-cis* [(O, C')-*cis*] et (S, O)-*cis*
d'une chalcone thiophénique *trans* (Ar'—C' et C—H, en situation *cis*).

Un examen du spectre RMN à très basse température montre que les dérivés étudiés (**5″**, **7″**, **8′**, **9″**, **11′** et **12″**) ont la configuration *trans* et existent sous une *seule* conformation définie à la fois par la situation mutuelle des doubles liaisons C=C′ et C=O et des hétéroatomes S et O [6]. Le spectre infrarouge de ces composés, en solution dans le tétrachloréthylène, indique que ces composés sont uniquement sous la forme *s-cis* :

a. On n'observe qu'une seule bande ν(C=O) alors qu'en cas d'isomérie de rotation *s-cis*, *s-trans* la séparation des bandes (pour les cétones α,β-insaturées) est aisément décelable, étant de 25 cm^{-1} [7].

b. La valeur peu élevée (0,80, 1,05, 1,80, 2,00, 0,55 et 0,60, pour les chalcones examinées) du rapport des intensités des bandes ν(C=O) et ν(C=C) indique la conformation *s-cis* : en cas contraire ce rapport serait de l'ordre de 6 [*cf.* [8]].

3. Le fait que l'acétyl-2 thiophène et l'acétyl-2 méthyl-3 thiophène ont, respectivement, les conformations (S, O)-*cis* et (S, O)-*trans* [9] suggère qu'il en est de même pour les analogues 2-thiophénique et méthyl-3 2-thiophénique de la chalcone. L'examen des moments dipolaires supporte ce point de vue, comme le montre la comparaison des moments expérimentaux et calculés par application de l'équation vectorielle :

$$\mathbf{M} = \mu(\text{3-XTh}) + \mu(\text{PhCOCH=CHPh}) + \mu(C_6H_4YZ) + \mathbf{M}(\text{S}\ldots\text{O}).$$

où M(S...O) = 0,2-0,3 D désigne le moment d'interaction entre le soufre et le carbonyle [9]. Supposant le moment de la chalcone non substituée incliné à 67 ± 5° sur l'axe C_{ar}—$C_{cét}$, μ(3-XTh) = 0,54 ou 0,82 D selon que X = H ou Me, $\mu(C_6H_4YZ)$ = 1,59, 1,5 ou 1,28 D suivant que

Y = H, Z = *p*-Cl; Y = Cl, Z = *m*-Cl; Y = H, Z = *m*-OMe ([10]); les liaisons C(2)—$C_{cét}$ et C(3)—Me dirigées comme le sont les liaisons C(*i*)—H correspondantes du thiophène ([11]), et les angles intervalentiels de la chaîne (C—CO—CH=CH—C_{ar}) observés pour la chalcone ([5]), on trouve en effet les résultats consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	M[(S, O)-*cis*].	M[(S, O)-*trans*].	μ (exp.) (D).
Acétyl-2 thiophène	3,5	2,9	3,37 ([10])
Méthyl-3 acétyl-2 thiophène	4,0 ( )	2,9 ([b])	2,89 ([c])
ThCOCH=CHPh	3,5	2,6	3,41
3-MeTh COCH=CHPh	3,8	2,4	2,67
p-ClC_6H_4CH=CHCO Th	3,2	2,7	3,11
3.5-diClC_6H_3CH=CHCO (3-MeTh)	3,3	2,4	2,69
2.6-diClC_6H_3CH=CHCO Th	4,6	3,4	3,73
2.6-diClC_6H_3CH=CHCO (3-MeTh)	4,8	3,2	2,98
p-MeOC_6H_4CH=CHCO Th	3,9 ([d])	2,9 ([d])	3,94
3.5-di (MeO)C_6H_3CH=CHCO Th	4,0 ([d])	3,2 ([d])	3,64
3.5-di (MeO)C_6H_3CH=CHCO (3-MeTh)	4,3 ([d])	2,9 ([d])	2,85

([a]) Supposé égal au moment, 4,03 D ([9]), de l'oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophène, de conformation nécessairement (S, O)-*cis*.

([b]) Pris égal au moment expérimental, la molécule ne pouvant posséder la conformation plane (S, O)-*cis* ([9]).

([c]) Ce travail.

([d]) En prenant μ(PhOMe) = 1,28 D, à 73° de l'axe O—C_{ar} ([12]), et en tenant compte, dans le calcul, du partage de la conformation en constellations planes définies par la situation du (ou des) méthoxyle(s) par rapport à la chaîne (C—CO—CH=CH—C_{ar}) et l'un vis-à-vis de l'autre.

4. *En résumé* cette étude a montré que les chalcones 2-thiophéniques et méthyl-3 2-thiophéniques citées dans le tableau I sont les stéréoisomères *trans* existant, selon le cas, sous une conformation *s-cis* de type (S, O)-*cis* ou (S, O)-*trans* (voir *fig.*). Ces modèles, étant les moins encombrés, sont susceptibles d'être plans et de bénéficier des conjugaisons entre Th et C=O, C'=C et C=O, Ar' et C'=C. On observe les formes (S, O)-*cis* et (S, O)-*trans* pour les groupes 2-ThCO et 3-Me (2-ThCO), sans doute pour la raison que les chaînes C(3)=C(2)—C=O y ont, comme pour la méthylvinylcétone et l'oxyde de mésityle ([13]), les conformations *s-trans* et *s-cis*.

(*) Séance du 1er mars 1971.

([1]) S. V. TSUKERMAN, YU. N. SUROV et V. F. LAVRUSHIN, *Zh. obshch. Khim.*, 38, 1968, p. 524.

([2]) J. RAYNAUD, Communication privée à l'Un de Nous (H. L.).

([3]) S. V. TSUKERMAN, V. M. NIKITCHENKO, V. D. ORLOV et V. F. LAVRUSHIN, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 3, 1967, p. 232.

([4]) R. BRAMLEY et R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 156.

([5]) D. RABINOVITCH et G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 6; D. RABINOVITCH, *Ibid.*, B, 1970, p. 11.

([6]) Mme M.-L. FILLEUX-BLANCHARD, Communication privée à l'Un de Nous (C. A.).

([7]) W. P. HAYES et C. J. TIMMONS, *Spectrochim. Acta*, 24, A, 1968, p. 323.

([8]) R. L. ERSKINE et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3425.

([9]) H. LUMBROSO, D. M. BERTIN et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1720.

([10]) A. L. McCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

([11]) B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. mol. Spectroscopy*, 7, 1961, p. 58.

([12]) H. LUMBROSO et G. PALAMIDESSI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3150.

([13]) P. D. FOSTER, V. M. RAO et R. F. CURL Jr, *J. Chem. Phys.*, 43, 1966, p. 1064; F. H. COTTEE, B. P. STRAUGHAN, C. J. TIMMONS, W. F. FORBES et R. SHILTON, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1146.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
U. E. R. de Sciences,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S. n° 171,
Université de Caen,
14-*Caen, Calvados*
et *Laboratoire de Chimie générale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions intramoléculaires* [1]. *Moments dipolaires et isomérie de rotation d'une série d'aryl-2 éthanes substitués en 1* [2]. Note (*) de MM. **Michel Camail** et **Dankoulodo Dan Dicko**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Pour la série de 12 composés p-Y—C_6H_4—CH_2—CH_2—X (Y = H, CH_3, Cl; X = Cl, Br, CN, CO_2—C_2H_5), les moments dipolaires sont déterminés expérimentalement; pour la série (Y = H, Cl; X = Cl, Br, CN), ces valeurs sont utilisées pour estimer les équilibres conformationnels entre isomères anti et gauche.

Dans le cadre de l'étude des interactions entre substituants vicinaux [*cf.* [1] et les publications antérieures], il est intéressant de développer les travaux amorcés par Bodot et coll. [3] et par Jablonski [4] sur des

Tableau I.

Moments dipolaires [a] *d'une série d'aryl-2 éthanes substitués en* 1.

	Composés.	a_{ε} [b].	a_{n^2} [b].	μ [c].
1.	C_6H_5—CH_2—CH_2—Cl	4,93	0,36	1,80
2.	C_6H_5—CH_2—CH_2—Br	3,77	0,34	1,79
3.	C_6H_5—CH_2—CH_2—CN	16,72	0,36	3,29
4.	C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2—C_2H_5	3,84	0,22	1,80
5.	p-CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2—Cl	5,17	0,19	1,97
6.	p-CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2—Br	4,29	0,31	2,00
7.	p-CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2—CN	16,58	0,38	3,44
8.	p-CH_3—C_6H_4—CH_2—CH_2—CO_2—C_2H_5	4,02	0,26	1,91
9.	p-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—Cl	4,35	0,28	1,73
10.	p-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—Br	3,31	0,38	1,80
11.	p-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—CN	13,33	0,47	3,28
12.	p-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—CO_2—C_2H_5	6,00	0,21	2,49

[a] A 20 ± 0,1°C dans le solvant tétrachlorure de carbone et exprimés en debyes.

[b] a_{ε} et a_{n^2} sont respectivement les pentes des droites : $\varepsilon_{\text{solution}} - \varepsilon_{\text{solvant}} = f$ (concentration) et $n^2_{\text{solution}} - n^2_{\text{solvant}} = f$ (concentration).

[c] Le calcul du moment dipolaire du soluté en solution diluée a été fait par la formule de Hedestrand [11].

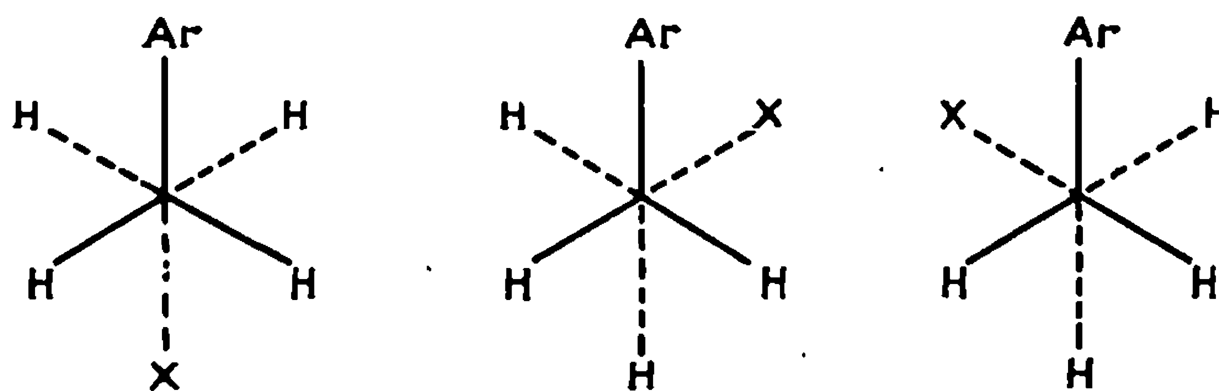
molécules contenant un substituant phényle. La série de composés envisagée (*cf.* tableau I) doit permettre une estimation quantitative des interactions entre les substituants p-Y—C_6H_4 et les substituants X, d'après les différences d'enthalpie entre les isomères de rotation correspondants; ces estimations constituent une première étape indispensable qui nous permettra une analyse approfondie de structures plus complexes telles que celles déjà étudiées dans la littérature [[5] à [10]].

TABLEAU II.

Moments dipolaires calculés et populations des isomères de rotation d'une série d'aryl-2 éthanes substitués en 1.

	Composés.	μ_t (a).	μ_g (a).	x_t (b) $\pm \Delta x_t$.	$(G_g - G_t)$ (c).
1.	$C_6H_5—CH_2—CH_2—Cl$	1,60	2,12	0,65 ± 0,07	0,8 ± 0,2
2.	$C_6H_5—CH_2—CH_2—Br$	1,63	2,15	0,72 ± 0,07	1,0 ± 0,2
3.	$C_6H_5—CH_2—CH_2—CN$	3,07	3,58	0,59 ± 0,08	0,6 ± 0,2
9.	p-Cl—$C_6H_4—CH_2—CH_2—Cl$	0,06	3,17	0,70 ± 0,01	0,90 ± 0,03
10.	p-Cl—$C_6H_4—CH_2—CH_2—Br$	0,09	3,19	0,68 ± 0,01	0,85 ± 0,03
11.	p-Cl—$C_6H_4—CH_2—CH_2—CN$	1,53	4,46	0,52 ± 0,01	0,45 ± 0,02

(a) Moments dipôlaires en debyes des isomères de rotation anti (μ_t) et gauche (μ_g) en supposant que l'angle dièdre entre le groupement phényle et le substituant X est respectivement de 180 et 60° :



Isomère de rotation anti. Isomères de rotation gauches.

(b) Fraction molaire de l'isomère de rotation anti; $\bar{\mu}^2 = x_t(\mu_t^2 - \mu_g^2) + \mu_g^2$; la valeur de Δx_t est donnée, à titre indicatif, en prenant $\Delta\mu_l = \Delta\mu_t = \Delta\mu_{exp} = 0,01$.

(c) Différences d'enthalpie libre entre l'isomère de rotation gauche et l'isomère de rotation anti (en kcal.mole^{-1}); les valeurs de ΔG sont également données, à titre indicatif, dans le cadre de la même hypothèse que ci-dessus.

Nous avons déterminé les moments dipolaires expérimentaux (tableau I) des composés du type p-Y—$C_6H_4—CH_2—CH_2$—X (Y = H, CH_3, Cl; X = Cl, Br, CN, CO_2-C_2H_5).

Le calcul des moments dipolaires des isomères de rotation a été effectué dans une première approche du problème, par la méthode d'addition vectorielle (tableau II), à la suite des remarques suivantes :

a. pour les composés 5 à 8 (Y = CH_3), le moment dipolaire du groupement p-$CH_3—C_6H_4—CH_2$— peut être considéré nul du fait de l'opposition des moments dipolaires des liaisons C—C exocycliques; effectivement, les moments dipolaires expérimentaux de ces composés sont très peu différents de ceux de la série $CH_3—CH_2$—X [*cf.* (12) pour X = Cl, Br, $CO_2C_2H_5$ et (15) pour X = CN];

b. nous pouvons donc considérer, en première approximation, que les moments dipolaires des composés 5 à 8 sont essentiellement localisés au niveau des liaisons C—X, et ainsi utiliser ces valeurs pour estimer les

moments dipôlaires des isomères de rotation des composés du tableau II; pour ces calculs, les moments dipolaires du toluène (0,37 D) et du *p*-chlorotoluène (1,91 D) ont été respectivement utilisés pour les groupements $CH_2-C_6H_5$ et $CH_2-C_6H_4-Cl$.

Pour améliorer les calculs de moments dipolaires, il serait nécessaire de tenir compte du *moment dipolaire induit* dans le noyau aromatique par le champ électrique du substituant $C_{(sp_3)}-X$; nous l'avons évalué par la méthode de Caristan et coll. [13] :

a. son orientation est opposée à celle du moment inducteur, ce qui explique bien que les moments des composés 5, 6 et 7 sont inférieurs à ceux de la série CH_3-CH_2-X (respectivement 2,04, 2,04 et 3,40 D);

b. il est d'autant plus grand que le moment inducteur est plus grand;

c. sa valeur calculée est manifestement trop grande; ceci résulte vraisemblablement de la difficulté de le localiser avec précision à l'intérieur du cycle; il serait intéressant de faire un calcul qui porte sur toutes les liaisons du cycle benzénique; mais ce calcul requiert la connaissance de l'orientation du cycle; cet aspect du problème sera envisagé après l'étude par diffusion Rayleigh dépolarisée.

Pour les composés 1, 2 et 3, la différence entre les moments dipolaires des isomères de rotation étant relativement faible ($\mu_g - \mu_t \neq 0,5$ D), les valeurs des différences d'enthalpie libre $\Delta G = (G_g - G_t)$ données dans le tableau II, ne constituent que des ordres de grandeur. Dans cette perspective, ces valeurs sont comparables avec celles estimées dans des conditions de solvant et de concentration différentes, à partir des constantes de couplage en RMN [(3), (14)] :

1, $\Delta G = 0,3\text{-}0,5$; 2 : $\Delta G = 0,4 - 0,5$ kcal.mole^{-1}.

Par contre, pour les composés 9, 10 et 11, la différence ($\mu_g - \mu_t$) étant importante ($\neq 3$ D), les valeurs de ΔG correspondantes sont beaucoup plus précises. Dans la mesure où elles peuvent être comparées à celles obtenues par RMN pour les composés 1 et 2 (le problème des influences du solvant et de la concentration sera envisagé ultérieurement par des études RMN et infrarouge), le substituant *p*-chloro (sur le noyau aromatique) a pour effet d'accentuer la différence ΔG entre les isomères de rotation.

Enfin, les résultats relatifs aux composés 3 et 11 peuvent s'interpréter en considérant que l'interaction stérique entre le groupement X et le noyau aromatique est nettement moins importante pour X = CN que pour X = Cl ou Br; les faibles contingences stériques du groupement cyano ont déjà été mises en évidence [15].

Ce travail est réalisé en liaison avec le programme de recherches du Laboratoire de Chimie organique structurale (associé au C. N. R. S.

n° 109) de la Faculté des Sciences de Marseille; H. Bodot et A. Caristan nous ont conseillés lors de l'analyse des résultats.

(*) Séance du 15 février 1971.

(1) (a) Partie XI : A. Goursot et H. Bodot, *Teirahedron* (sous presse); (b) Partie X : J.-P. Aycard, H. Bodot, R. Garnier, R. Lauricella et G. Pouzard, *Organic Magnetic Resonance*, 2, 1970, p. 7.

(2) Cette publication constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences physiques que doit soutenir M. M. Camail devant la Faculté des Sciences de Marseille.

(3) H. Bodot, A. Leray et L. Pujol, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 842.

(4) R. J. Jablonski, *University Microfilms*, Ann. Arbor. (Mich.), n° 1969-2150.

(5) M. Buza et E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1161.

(6) C. A. Kingsbury et D. C. Best, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 6.

(7) G. H. Schmid, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3415.

(8) L. H. L. Chia, K. K. Chiu et H. H. Huang, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, p. 1117.

(9) G. Heublein, H. Schütz et A. Zschunke, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4225.

(10) K. K. Chiu, H. H. Huang et P. K. K. Lin, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 304.

(11) M. Carles-Lorjou et A. Goursot-Leray, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1070.

(12) A. L. Mc Clellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963.

(13) A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1009.

(14) R. J. Abraham et G. Gatti, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, p. 961.

(15) D. M. Bertin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 181.

(Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 4322,
Abidjan, Côte-d'Ivoire.)

PHOTOCHIMIE. — *Sur l'amorçage de la photo-oxydation de l'heptanal en phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean-Claude André**, **Michel Bouchy**, **Jacques Lemaire** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude des variations du rendement quantique primaire de formation des radicaux libres et la détermination des états excités précurseurs de ces radicaux permettent de proposer un mécanisme d'amorçage de la photo-oxydation de l'heptanal à 3130 Å.

Dans les études de photo-oxydation de substances organiques absorbant l'ultraviolet, il a été admis que la vitesse de production des radicaux libres dans les processus d'amorçage ne dépendait que de l'intensité lumineuse absorbée.

Mais il apparaît que la concentration stationnaire des états excités de la substance oxydable peut aussi être modifiée par d'autres paramètres expérimentaux : concentration de la substance organique, pression d'oxygène, température.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de ces différents facteurs sur la vitesse d'amorçage des chaînes de photo-oxydation de l'heptanal.

1. Rendement quantique primaire φ de formation des radicaux libres porteurs de chaines dans la photo-oxydation de l'heptanal a 3130 Å. — Soient I_a l'intensité lumineuse absorbée par l'heptanal, pur ou en solution dans le décane, (RH) la concentration de cet aldéhyde, p_{O_2} la pression d'oxygène, θ la température de la phase liquide.

L'heptanal s'oxydant selon un mécanisme radicalaire en chaînes longues ([1]), sa vitesse V de photo-oxydation est de la forme

$$V = (\varphi I_a)^{\frac{1}{2}} f[(RH), p_{O_2}, \theta].$$

Or l'oxydation de l'heptanal peut être induite par le biacétyle (B) excité à 4 358 Å; la vitesse V_B de cette réaction induite est de la forme ([2]) :

$$V_B = v^{\frac{1}{2}} f[(RH), p_{O_2}, \theta],$$

en désignant par v la vitesse d'amorçage.

La comparaison de V et de V_B, à de *mêmes* valeurs de (RH), p_{O_2} et θ, conduit à

$$\frac{\varphi I_a}{v} = \left(\frac{V}{V_B}\right)^2.$$

Pour des valeurs *particulières* de (RH), p_{O_2} et θ, la relation précédente s'écrit :

$$\frac{\varphi_0 I_{a_0}}{v_0} = \left(\frac{V_0}{V_{B_0}}\right)^2.$$

Les conditions *particulières* d'oxydation (photochimique ou induite par le biacétyle) que nous avons choisies étaient les suivantes : $(RH)_0 = 7{,}45$ mole.l^{-1}, $(p_{O_2})_0 = 450$ mm de mercure, $\theta_0 = 10^{\circ}C$.

Dans nos expériences d'oxydation induite, la concentration du biacétyle était de 0,46 mole.l^{-1}.

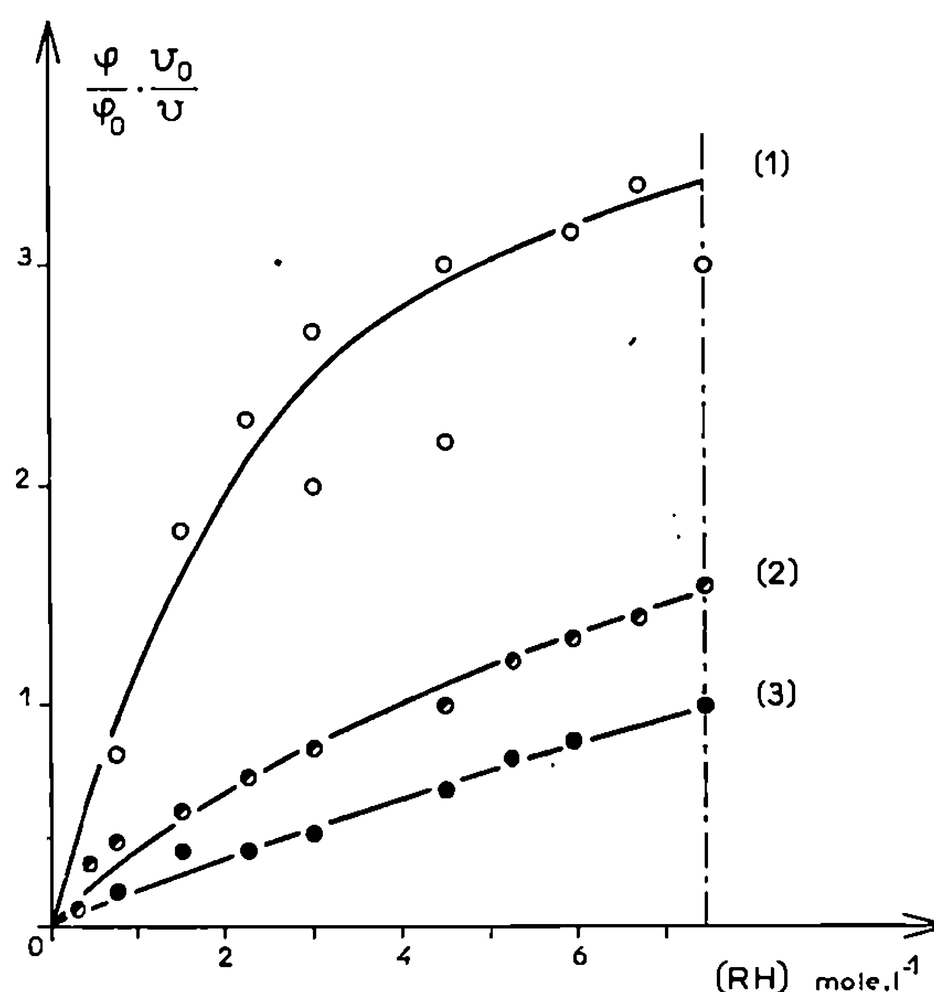


Fig. 1.

Variations de $(\varphi/\varphi_0)(v_0/v)$ avec la concentration (RH) de l'heptanal.
Température de la phase liquide : $\theta = \theta_0 = 10^{\circ}C$.
$(RH)_0 = 7{,}45$ mole.l^{-1}; $(p_{O_2})_0 = 450$ mm de mercure.
Excitation à 3130 Å pour la photo-oxydation.
Excitation à 4 358 Å pour l'oxydation induite par le biacétyle (0,46 mole.l^{-1}).

(1) $p_{O_2} = 67$ mm de mercure;
(2) $p_{O_2} = 220$ » »
(3) $p_{O_2} = 450$ » »

Étant donné que dans les conditions où nous avons étudié la photo-oxydation de l'heptanal à 3130 Å, on avait $I_a = I_{a_0}$, on déduit des relations précédentes :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0}\frac{v_0}{v} = \left(\frac{V}{V_0}\frac{V_{B_0}}{V_B}\right)^2.$$

La figure 1 représente les variations de $(\varphi/\varphi_0)(v_0/v)$ avec (RH), à trois pressions d'oxygène et à 10°C.

Dans la mesure où la vitesse d'amorçage v de la réaction induite est indépendante de (RH) et de p_{O_2}, ce qui semble bien être le cas pour l'oxydation de l'heptanal induite par le biacétyle excité à 4 358 Å ([2]), on a $v = v_0$ et les courbes de la figure 1 représentent les variations relatives de φ. On constate alors que ce rendement quantique primaire φ de photo-

oxydation de l'heptanal est une fonction croissante de (RH) et décroissante de p_{O_2}.

L'expérience montre, en outre, que φ augmente avec la température.

2. NATURE DES ÉTATS EXCITÉS PRÉCURSEURS DES RADICAUX LIBRES DANS LA PHOTO-OXYDATION DE L'HEPTANAL A 3130 Å. — Pour déterminer la participation de l'état triplet T_1 de l'heptanal [énergie comprise entre 70

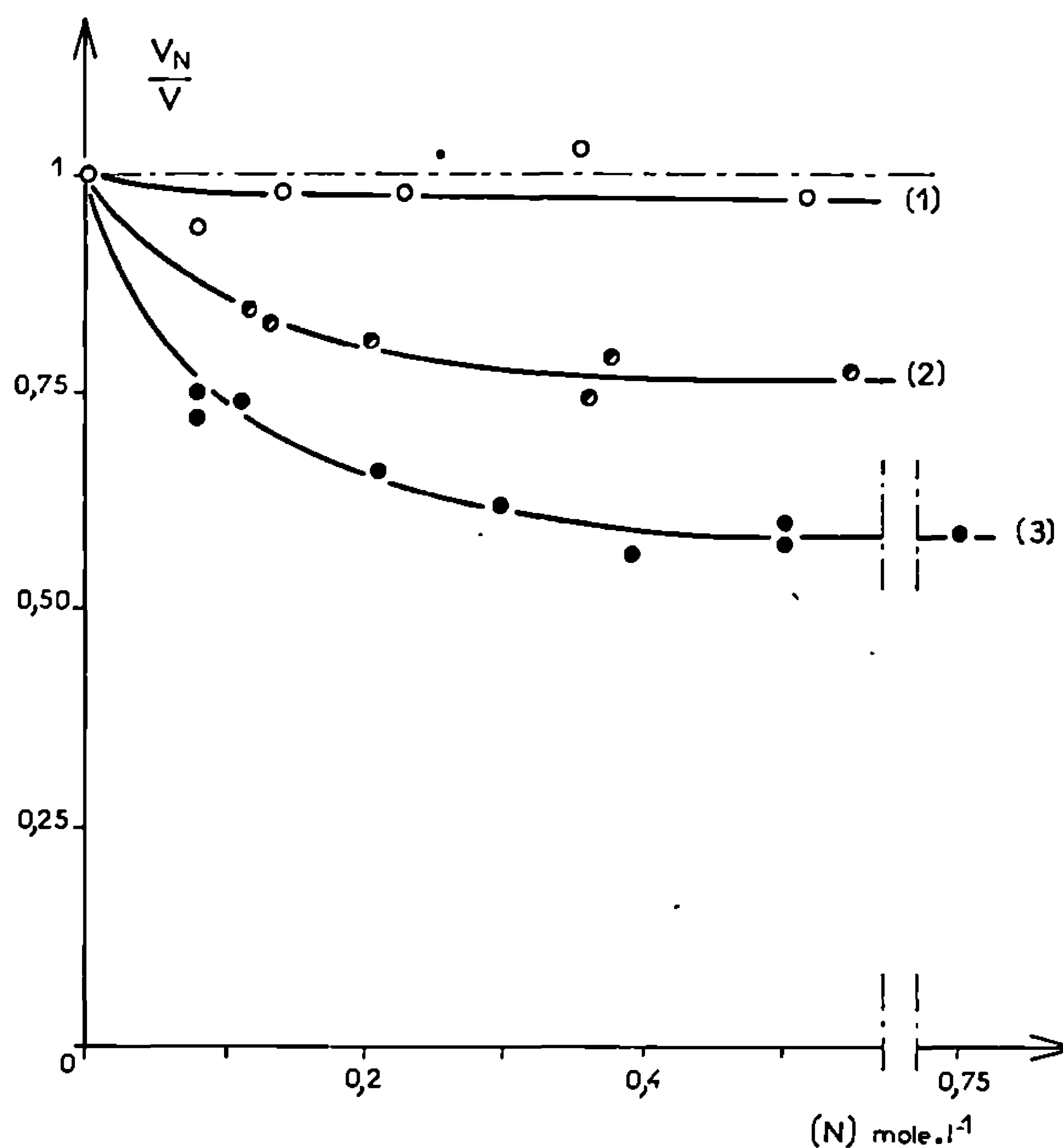


Fig. 2. — Variations de V_N/V avec la concentration (N) du naphtalène.
Excitation à 3130 Å; θ = 10°C; (RH) = 7,45 mole.l⁻¹.
(1) p_{O_2} = 54 mm de mercure;
(2) p_{O_2} = 198 » »
(3) p_{O_2} = 450 » »

et 80 kcal/mole ([3])] dans les processus d'amorçage des chaînes de photo-oxydation de cet aldéhyde, nous avons cherché à désactiver cet état par le naphtalène [énergie de l'état triplet voisine de 61 kcal/mole ([4])].

Désignons par V_N la vitesse de photo-oxydation de l'heptanal en présence de naphtalène. La figure 2 représente les variations de V_N/V (toutes autres choses égales par ailleurs) avec la concentration (N) du naphtalène, à trois pressions d'oxygène.

On constate que le naphtalène inhibe effectivement la photo-oxydation de l'heptanal; mais cet effet inhibiteur, qui tend vers une limite lorsque (N) augmente, est d'autaht moins fort que la pression d'oxygène est plus faible.

Étant donné que le naphtalène ne peut, ni désactiver l'état singulet S_1 de l'heptanal, ni causer une inhibition « secondaire » par réaction avec les radicaux libres porteurs de chaînes de l'oxydation de l'aldéhyde ([5]), les résultats précédents peuvent être interprétés comme suit.

a. Aux « basses » pressions d'oxygène, les radicaux libres proviennent essentiellement de l'état singulet S_1 de l'aldéhyde; ils sont produits par un processus d'auto-désactivation :



$$C_6H_{13}CHO^* + C_6H_{13}CHO \rightarrow C_6H_{13}\dot{C}HOH + C_6H_{13}CO.$$

L'état triplet est alors peuplé avec un faible rendement et, par suite, n'intervient pratiquement pas dans l'amorçage photochimique.

b. Aux « fortes » pressions d'oxygène, les radicaux libres proviennent, à la fois, des états singulet S_1 et triplet T_1 de l'heptanal et sont essentiellement produits par un processus d'auto-désactivation. De tels processus ont d'ailleurs été mis en évidence dans le cas du benzaldéhyde ([6]). L'oxygène apparaît comme favorisant la transition inter-systèmes, par un effet de perturbation externe :



$$S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow T_1 + O_2(^3\Sigma_g^-)$$

ou par un transfert d'énergie :



$$S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow T_1 + O_2(^1\Delta_g).$$

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) J. Lemaire, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Nancy, 1964; J. Lemaire, M. Niclause et M. Dzierzynski, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1249.

([2]) J. C. André, F. Baronnet, M. Niclause et J. Lemaire (à paraître).

([3]) R. B. Cundall et A. S. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2444.

([4]) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4537.

([5]) En effet, la vitesse d'oxydation thermique de l'heptanal n'est pas modifiée par addition de naphtalène.

([6]) H. Bäckström et Ü. Riiner, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 630.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
E. R. n° 136,
associée au C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle
et *Laboratoire de Photochimie,*
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Parois d'antiphase formées au cours du grossissement des grains d'un alliage ordonné.* Note (*) de Mlle **Françoise Touray**, Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de recuits à 490°C d'alliages Ni_3Fe et $Ni_3(Fe, Al)$ ordonnés, la migration de certains joints entraîne la formation de tubes de parois d'antiphase de forte section, entraînant une structure asymétrique du joint.

Au cours de l'étude structurale d'alliages de compositions Ni_3Fe et $Ni_3(Fe_{0,76}Al_{0,24})$ nous avons observé, en microscopie électronique en transmission, des domaines ordonnés de taille anormalement élevée au voisinage de certains joints de grains. Ces domaines se distinguent très

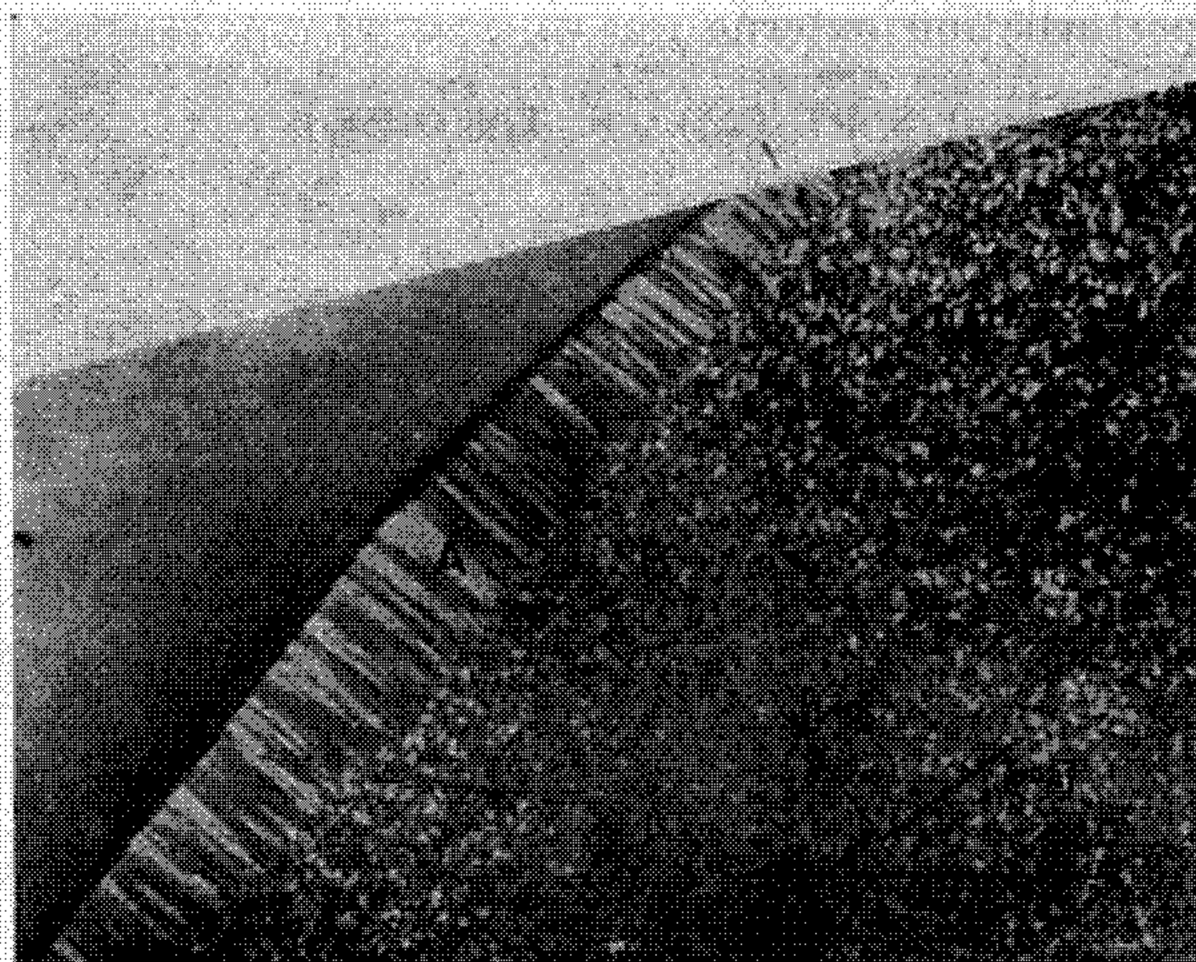


Fig. 1. — Alliage Ni_3Fe recuit 1100 h à 497°C. $\vec{g} = [001]$.

nettement sur les micrographies de ceux formés par germination et croissance (domaines thermiques) au cours de l'apparition de l'ordre à grande distance.

Les alliages, préparés par fusion sous vide ont été laminés unidirectionnellement puis recristallisés aux cours de traitements thermiques brefs ($\simeq$ 1 h) dans l'état désordonné ($\simeq$ 800°C).

Ces domaines de grande taille sont visibles sur les micrographies 1 et 2 dans les régions A voisines d'un joint de grain. Dans ces deux cas, l'image

(fond noir réalisé avec une interférence de surstructure) révèle des parois perpendiculaires au joint de grain. Les domaines thermiques ordinaires dans la région B sont beaucoup plus petits.

On peut voir sur la figure 3 des domaines de grande taille dont les parois ont des directions variées suivant les régions du grain. L'étude complète du contraste des parois des grands domaines montre qu'ils ont bien la forme de tubes. Ceci apparaît nettement lorsque les parois sont grossièrement perpendiculaires au plan de la feuille.

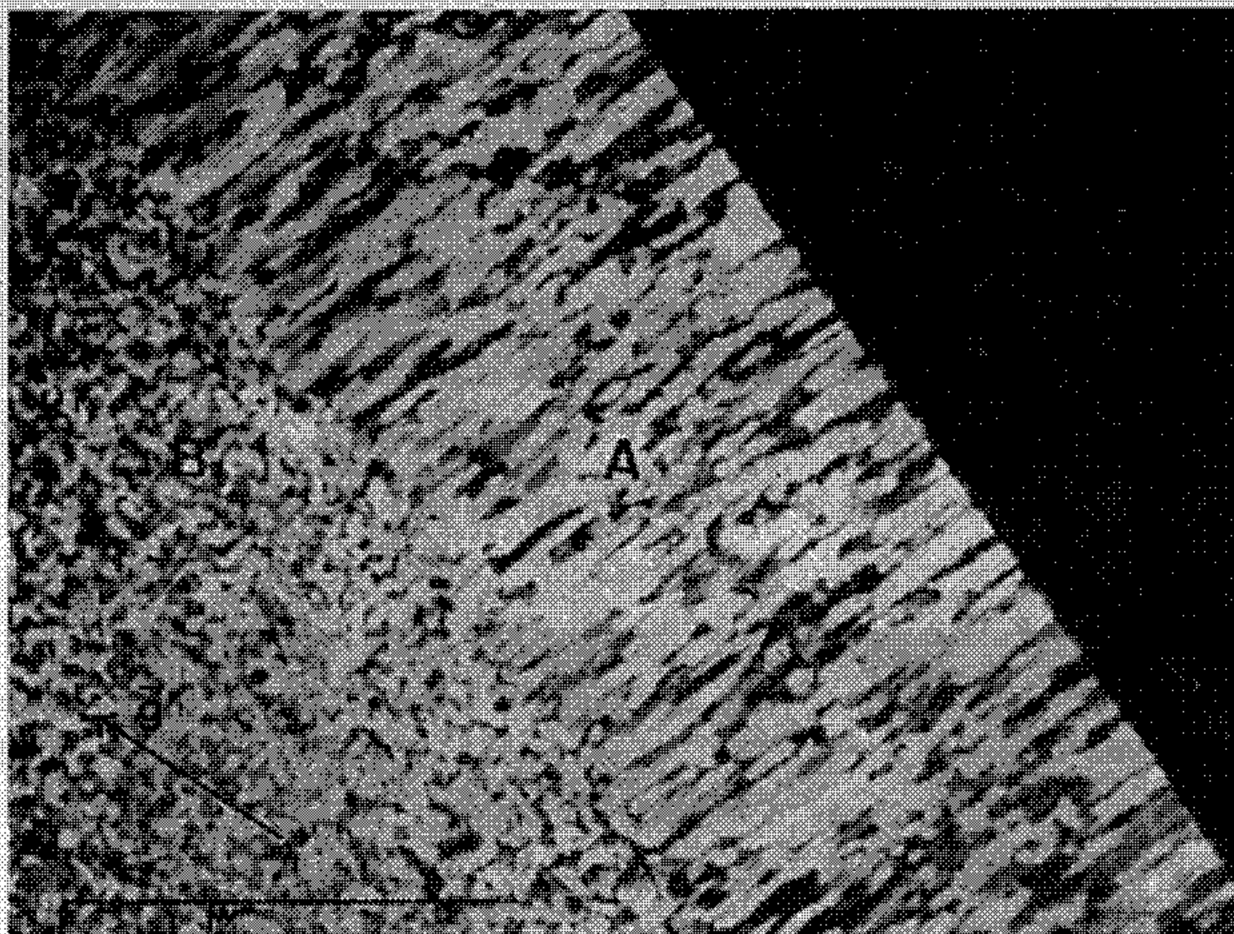


Fig. 2. — Alliage $Ni_3(Fe_{0,76}\,Al_{0,24})$ recuit 177 h à 560°C. $\vec{g} = [012]$.

Les domaines de grande taille n'existent que d'un côté du joint de grain qui possède donc une structure asymétrique. Ceci montre que les domaines se sont formés au cours du grossissement du grain. Lorsque le joint se déplace les domaines thermiques du grain qui diminue disparaissent et les parois espacées se développent à l'intérieur du grain qui croît dans le sens du déplacement du joint. Sur la figure 4 les parois d'antiphase sont presque perpendiculaires à la feuille; elles ont été formées par la migration d'un joint presque parallèle au plan de la lame mince.

D'une façon générale nous n'avons pas noté de migration des joints de macle cohérents qui sont dépourvus des dislocations sur lesquelles peuvent venir s'appuyer les parois d'antiphase. Le déplacement d'un tel joint parallèlement à lui-même devrait conduire à la formation d'une portion de grain dépourvue de parois.

La force motrice P qui s'exerce sur le joint est due à la diminution de la surface de parois d'antiphase au cours de la migration. Appelons a le diamètre moyen des domaines thermiques, A le diamètre moyen des



Fig. 3. — Alliage $Ni_3(Fe_{0,76}Al_{0,24})$ recuit 300 h à 496°C. $\vec{g} = [112]$.
Dans la région C le joint a migré en restant perpendiculaire à la feuille.

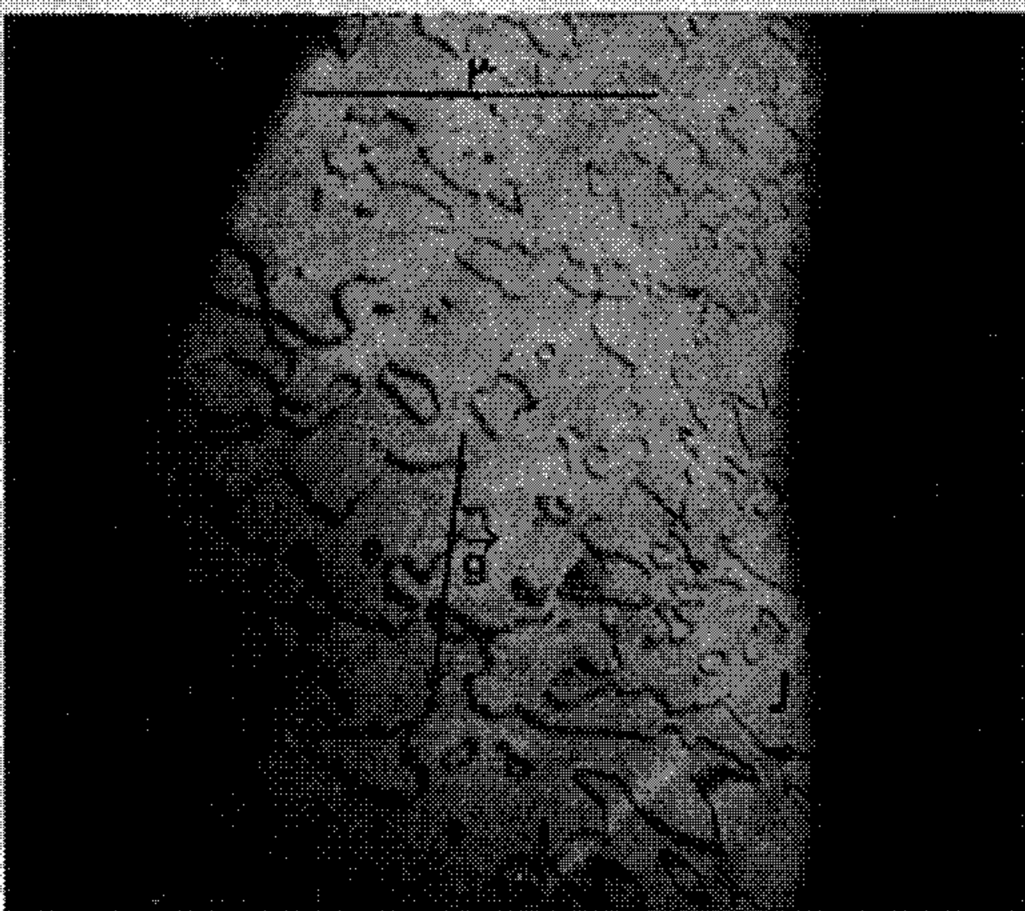


Fig. 4. — Alliage $Ni_3(Fe_{0,76}Al_{0,24})$ recuit 310 h à 481°C. $\vec{g} = [110]$.
Le joint de macle IJ s'est développé dans le même sens que les parois.

tubes de parois de migration et γ l'énergie superficielle des parois d'antiphase supposée isotrope, ce qui est d'ailleurs le cas de ces alliages [(2), (5)]. La force P est de l'ordre de $\gamma(3/a - 2/A)$ ce qui donne pour $a = 500$ Å, $A = 2\,000$ Å et $\gamma = 100$ ergs/cm², $P \simeq 5.10^7$ dynes/cm². Cette « force » est très largement supérieure à la valeur habituellement évaluée des forces motrices du grossisement des grains. Elle est de l'ordre de grandeur des

forces mises en jeu au cours de la recristallisation (primaire) des métaux fortement écrouis.

Notons que dans ces alliages la migration du front de recristallisation est très sensiblement plus difficile que la migration décrite ci-dessus [(1), (2), (3)] malgré l'énergie élastique supplémentaire récupérée au cours de la recristallisation. Il s'ensuit que l'énergie d'activation est augmentée fortement par les désorientations locales dues aux dislocations de la matrice écrouie. Ce nouveau type de parois d'antiphase de migration est assez analogue à celui que deux d'entre nous ont signalé pour la recristallisation d'alliages Ni_3Al (4) où l'énergie élevée des parois d'antiphase facilite la recristallisation.

Nous avons ici une possibilité de contrôler la croissance d'un grain en microscopie électronique, ce qui n'est pas possible dans un métal ou un alliage désordonné. Notons enfin que le recuit d'alliages ordonnés, dont la structure, granulaire n'a pas été stabilisée par une recristallisation assez prolongée, conduit à une structure asymétrique des joints de grains qui ne peut être sans incidence sur les propriétés mécaniques.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) A. E. Vidoz, D. P. Lazarevic et R. W. Cahn, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 17.
(2) Y. Calvayrac, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) F. Touray, Résultat non publié.
(4) Y. Calvayrac et M. Fayard, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 783.
(5) R. G. Davies et N. S. Stoloff, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1347.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 221,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Pics de frottement intérieur dus à l'oxygène dans les alliages* Nb-4,6 Ti. Note (*) de MM. **Claude Vercaemer** et **Bernard Heulin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs déterminent les spectres de frottement intérieur d'alliages Nb-4, 6 Ti-O en fonction de la teneur en oxygène. La décomposition des spectres en pics élémentaires conduit à attribuer quatre pics à l'oxygène. Une interprétation des différents pics est proposée.

La présence d'un élément en insertion dans un métal cubique centré entraîne l'apparition d'un pic de Snoek sur la courbe de frottement intérieur. Si la solution solide est suffisamment diluée, ce pic est élémentaire. Dans le cas d'un alliage de substitution, les interactions entre éléments en insertion et éléments en substitution peuvent conduire à des observations plus complexes. Dans la présente Note nous donnons les résultats d'une étude concernant l'influence de l'oxygène sur le spectre de frottement intérieur d'un alliage de substitution Nb-Ti riche en niobium.

Lors d'une étude semblable, effectuée sur un alliage Nb-4, 8 Ti, Vidal et Bibring ont observé un pic dû à l'oxygène situé à 100°C (fréquence : 0,6 Hz), alors que le pic normal de Snoek est situé à 150°C dans les alliages Nb-O. Les auteurs [1] interprètent ce déplacement en admettant que les atomes d'oxygène gravitent préférentiellement autour de doublets d'atomes de titane. Cependant, la concentration en oxygène des échantillons étudiés n'est pas connue.

L'alliage étudié contient 4,6 % at de titane. Il a été élaboré dans un état de grande pureté [2]. Les résultats des analyses sont rassemblés ci-après.

	O (10^{-6}).	N (10^{-6}).	C (10^{-6}).	H (10^{-6}).	Somme des impuretés métalliques (10^{-6}).
Nb-4,6 Ti............	70 à 110	50 à 80	25 à 35	2	<200

Les éprouvettes se présentent sous forme de fils de 0,3 mm de diamètre à l'état très écroui.

La préparation des alliages Nb-Ti-O à partir des fils s'effectue selon la séquence suivante :

— traitement de recristallisation de 15 mn à 1065°C sous un vide de 10^{-6} Torr;

— recuit de contamination de durée variable à 975°C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-4} Torr;

— recuit d'homogénéisation de 5 mn à 1620°C sous un vide de 10^{-6} Torr;

— trempe par rupture du courant de chauffage et introduction simultanée d'hélium dans l'enceinte de recuit.

La quantité d'oxygène introduite dans les échantillon est déterminée par gravimétrie; les concentrations se situent entre o et 2,4 % at. O. Le frottement intérieur est mesuré à une fréquence de 0,6 Hz au moyen d'un pendule de torsion de type inverse (3), dérivé du pendule de Colette. Les courbes de frottement intérieur obtenues sont complexes; la méthode de

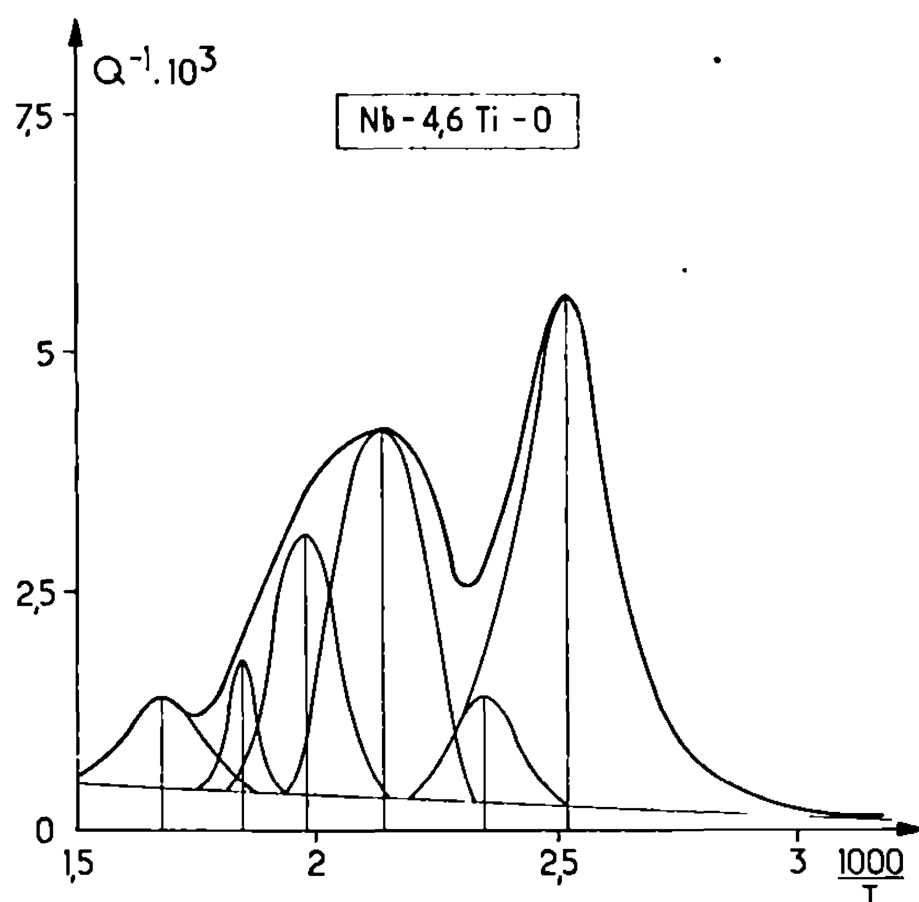


Fig. 1.

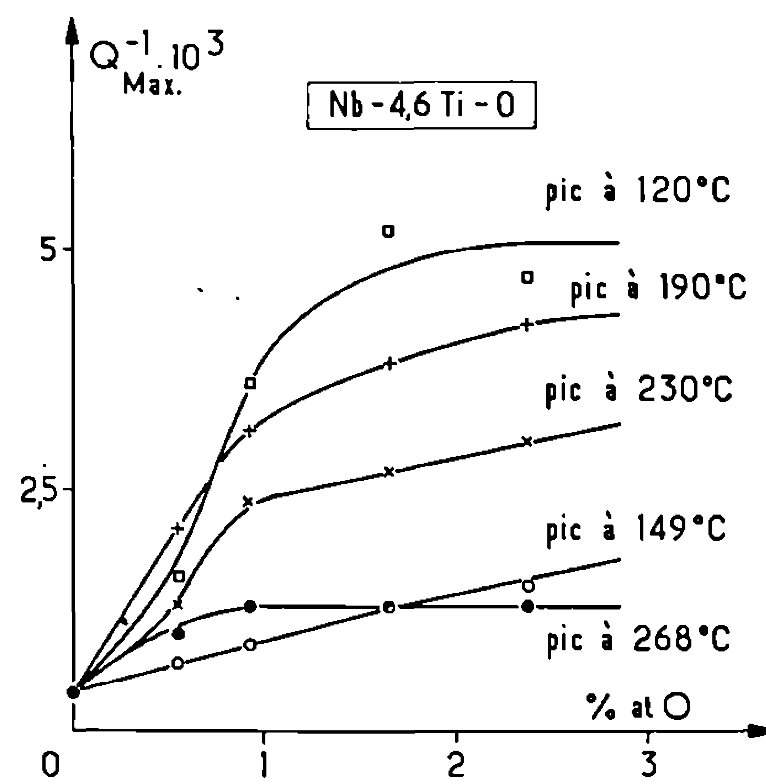


Fig. 2.

Fig. 1. — Exemple de décomposition d'une courbe de frottement intérieur d'un alliage Nb-4,6 Ti-O.

Fig. 2. — Variations des Q^{-1}_{max} des pics de frottement intérieur de Nb-4,6 Ti-O en fonction de la teneur en oxygène.

décomposition graphique, par soustraction successive de pics, permet de mettre en évidence six pics élémentaires dont les maximums se situent approximativement aux températures de 120, 149, 190, 230, 268 et 315°C. A titre d'exemple, la figure 1 reproduit le spectre de frottement intérieur de l'alliage Nb-4,6 Ti-1, 65 O et sa résolution en pics élémentaires.

Sur la figure 2 sont reportées les hauteurs des différents pics élémentaires en fonction de la concentration en oxygène, à l'exception du pic situé à 315°C dont la hauteur reste constante et égale à 1.10^{-3}. On remarque qu'au-delà de 1 % at. la hauteur des différents pics — donc la quantité d'oxygène maintenue en solution solide — n'augmente plus que faiblement. Ceci corrobore les résultats d'une étude radiocristallographique qui nous a permis de mettre en évidence un début de précipitation d'oxyde TiO à partir de 1 % at. d'oxygène (4).

Les maximums observés à 149 et 268°C correspondent aux pics de Snoek normaux dus à l'oxygène et à l'azote dans les solutions solides Nb-O et

Nb-N [(5), (6)]. Ces deux pics peuvent donc être attribués aux sauts alternés effectués par les interstitiels dont l'environnement immédiat est constitué uniquement par des atomes de niobium. L'existence d'un pic Nb-N dans l'alliage étudié s'explique par la présence d'azote sous forme d'impureté ($\sim$ 80.10^{-6}). L'azote est d'ailleurs vraisemblablement responsable également du pic situé à 315°C qui résulterait d'interactions Ti-N. Seuls les maximums à 120, 190 et 230°C semblent liés à la présence simultanée de titane et d'oxygène dans le réseau du niobium. Pour tenter de les interpréter, il est nécessaire de considérer les types d'interactions les plus probables entre les atomes de titane et les atomes d'oxygène.

Les interactions entre éléments d'insertion et éléments de substitution, que nous symboliserons par « interactions *s-i* », peuvent avoir une origine élastique et/ou électronique.

Dans le cas des alliages Nb-Ti les interactions *s-i* de nature élastique sont faibles car les valeurs des rayons de Goldschmidt du titane et du niobium sont très proches, respectivement de 1,389 et 1,386 Å.

Par contre les interactions *s-i* de nature électronique sont beaucoup plus importantes; en effet, l'affinité du titane pour l'oxygène est nettement supérieure à celle du niobium.

Les interaction *s-i* d'origine électronique étant prépondérantes, il est intéressant de se reporter aux travaux de Fast sur des alliages Fe-Mn-N (5) qui correspondent à une situation analogue. Cet auteur explique l'apparition, de part et d'autre du pic de Snoek normal Fe-N, de deux nouveaux pics : l'un de ceux-ci, situé à une température supérieure, est dû à des interactions entre un atome de substitution et un atome en insertion (pic *s-i*); l'autre, situé à température inférieure, est dû à des interactions entre un doublet d'atomes de substitution et un atome en insertion (pic *s-i-s*).

Or, nous observons de part et d'autre du maximum à 149°C, que nous avons assimilé au pic de Snoek normal Nb-O, deux maximums situés à 120 et à 190°C.

En nous référant à l'hypothèse de Fast, le pic à 120°C résulterait donc d'interactions Ti-O-Ti et le pic à 190°C d'interactions Ti-O. Il subsiste encore un maximum non identifié à 230°C. Deux types d'interactions nous paraissent pouvoir être envisagées pour expliquer ce pic :

— d'une part des interactions entre un atome de titane et un doublet d'oxygène (interactions de type *i-s-i*). La température élevée du pic rendrait compte de l'énergie d'activation importante nécessitée par le saut d'un doublet o-o; cette énergie est supérieure à celle nécessaire au saut d'un atome unique d'oxygène situé au voisinage d'un atome de titane;

— d'autre part, des interactions *s-i-s* d'un type différent du type envisagé précédemment pour rendre compte du pic à 120°C. En effet, Fast a considéré que les doublets de substitutionnels étaient constitués de deux plus proches voisins, c'est-à-dire occupant les sites réticulaires (0, 0, 0)

et (1/2, 1/2, 1/2) de la maille élémentaire cubique centrée. Une autre configuration de doublet, correspondant à deux atomes de titane en position (0, 0, 0) et (1, 0, 0) nous paraît également intéressante à envisager : celle-ci conduit à un site interstitiel particulièrement favorable situé au milieu de l'arête du cube définie par les deux atomes de titane. Le saut alterné de l'atome d'oxygène dans un site adjacent serait énergétiquement plus difficile que dans le cas de la configuration envisagée par Fast; il lui correspondrait une énergie d'activation nettement plus élevée dont le pic à 230°C pourrait témoigner.

L'ensemble de ces résultats confirme donc les observations faites par Vidal et Bibring sur la répartition préférentielle de l'oxygène au voisinage des atomes de titane. Par contre, nos résultats concernant le nombre et la position des pics diffèrent sensiblement et suggèrent des interactions multiples. L'existence de trois pics différents liés à la présence simultanée de titane et d'oxygène paraît en effet bien établie. Une étude complémentaire sur des alliages Nb-Ti à teneurs en titane différentes s'avère cependant nécessaire pour confirmer les hypothèses faites lors de l'interprétation de ces pics et pour lever l'ambiguïté concernant l'origine du pic à 230°C.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) G. Vidal et H. Bibring, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 857.

(2) R. Geschier, A. Clauss, H. Forestier, J. P. Givord et M. Armand, *Rev. Phys appl.*, 5, 1970, p. 443.

(3) B. Heulin, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1970.

(4) C. Vercaemer, *Thèse Sciences, Strasbourg*, 1970.

(5) C. Vercaemer et A. Clauss, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 803.

(6) R. Geschier, C. Vercaemer, J. Guille et A. Clauss, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 290.

(7) J. D. Fast, *Le frottement interne des métaux*, I.R.S.I.D., 1960, p. 9.

*(Département Science des Matériaux,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Strasbourg,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

MÉTALLURGIE. — *De l'influence de la teneur en carbone et en oxygène sur le faciès de rupture du molybdène polycristallin.* Note (*) de M. **Jean-Paul Touboul**, Mme **Léa Minel** et M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

La microfractographie permet de caractériser le comportement du carbone et de l'oxygène jusqu'à des teneurs voisines de 10^{-6}. Ces deux impuretés ont un comportement analogue en ce qui concerne les phénomènes de précipitation et de chimisorption : ils produisent des aspects similaires. Leur action sur la fragilité du molybdène est cependant opposée, tout se passe comme si le carbone renforçait la cohésion des joints de grains par rapport à la matrice alors que l'oxygène la diminuait.

A la température ambiante le molybdène recristallisé se brise par application brutale de contraintes. La microfractographie optique permet de reconnaître les clivages transgranulaires et les surfaces intergranulaires. La rupture du molybdène commercial de qualité fondu sous vide, recristallisé à grains fins par recuit à 1800°C, se produit essentiellement par clivage mais les quelques surfaces intergranulaires sont recouvertes de précipités de carbure [1] (*fig.* 1 *a*). Après décarburation totale par recuit sous pression réduite d'oxygène [2], les échantillons se rompent presque exclusivement par décohésion des joints de grains, la surface de ceux-ci étant lisse (*fig.* 1 *d*).

Afin de suivre l'évolution du faciès de rupture en fonction de la teneur en carbone, nous avons recuit divers échantillons pendant des temps croissants, à des températures comprises entre 1550 et 1800°C, sous 2.10^{-5} Torr d'oxygène. Nous avons sélectionné (*fig.* 1) quatre surfaces intergranulaires typiques (*a*, *b*, *c*, *d*). Les deux premières présentent une précipitation de carbure de molybdène de moins en moins abondante : en *a* les précipités sont jointifs, en *b* ils se résolvent en aiguilles séparées. La striation en *c* témoigne d'une adsorption chimique aux joints [3], alors que ceux-ci deviennent lisses en *d*. Les types de fracture ont été repérés par des chiffres allant de 1 à 5 :

1. Précipitation de carbure extrêmement abondante aux joints *a*.
2. Précipitation moins abondante; aiguilles séparées *b*.
3. Certains joints présentent encore des précipités *b*, d'autres sont striés *c*.
4. Tous les joints sont lisses *d*.
5. Certains joints sont striés *c*, mais il n'existe aucun précipité.

De façon concomitante avec la modification de l'aspect des joints, change aussi la proportion des ruptures intra et intergranulaires : leur rapport décroît constamment de 1 à 5; les deux modes de rupture sont sensiblement également représentés pour le type 3.

La cinétique de décarburation étant exponentielle dès la mise en solution solide du carbone à la température de traitement ([3]), nous avons porté sur la figure 2 le logarithme de la concentration en cet élément en fonction du temps de traitement, ceci pour les diverses températures utilisées.

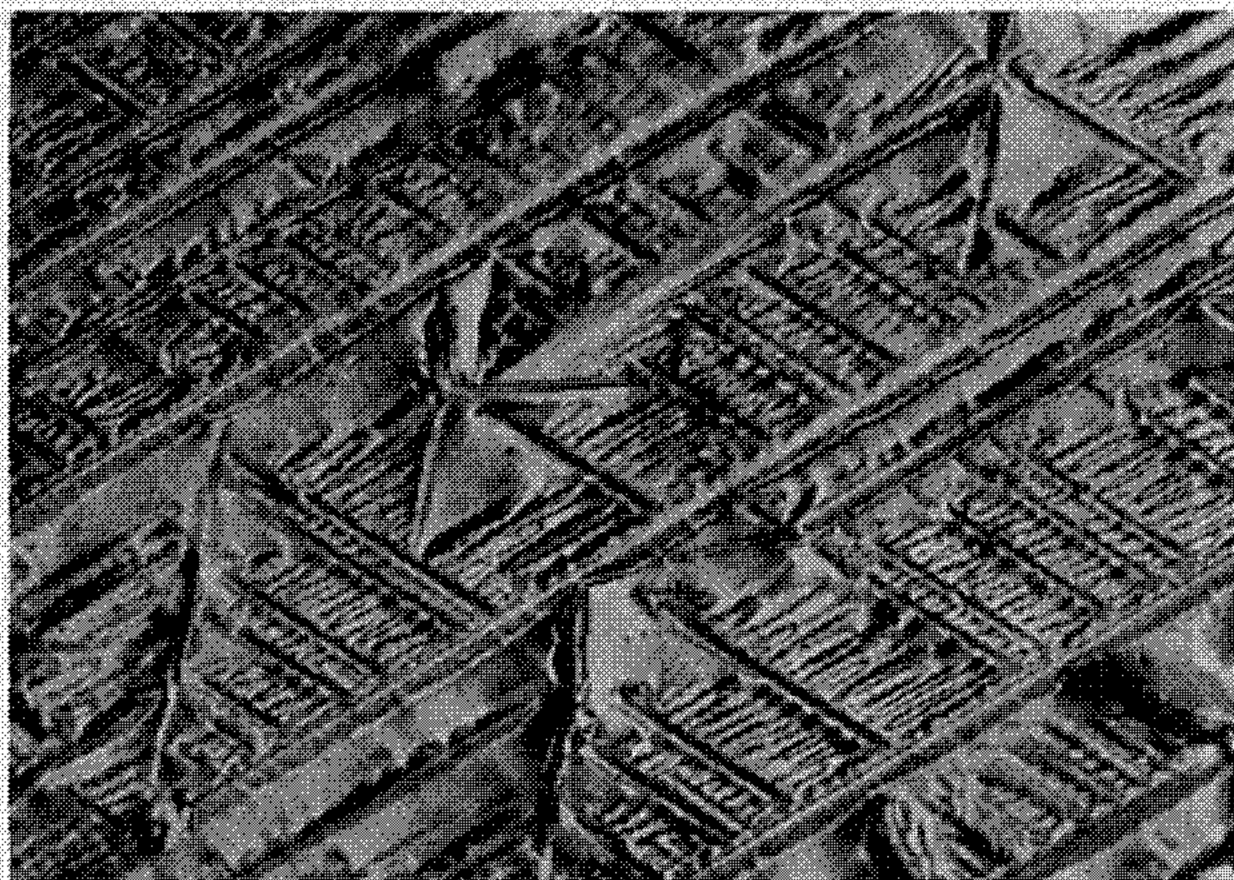


Fig. 1 *a* (G × 120).



Fig. 1 *b* (G × 400).

Nous y avons également fait figurer le type des fractures observées sur les échantillons traités pendant des temps croissants aux différentes températures. Les précipités de carbure couvrent pratiquement toute la surface des joints tant que la teneur en carbone est supérieure à 50.10^{-6} en poids. En dessous de cette valeur les précipités se résolvent en aiguilles séparées

dont le nombre et la taille décroissent avec la concentration. La précipitation du carbure est visible en micrographie optique jusqu'à des teneurs inférieures à 10^{-6}. La chimisorption du carbone dans certains joints s'observe entre 10 et 1.10^{-6}; ce n'est qu'au-dessous de cette teneur que tous

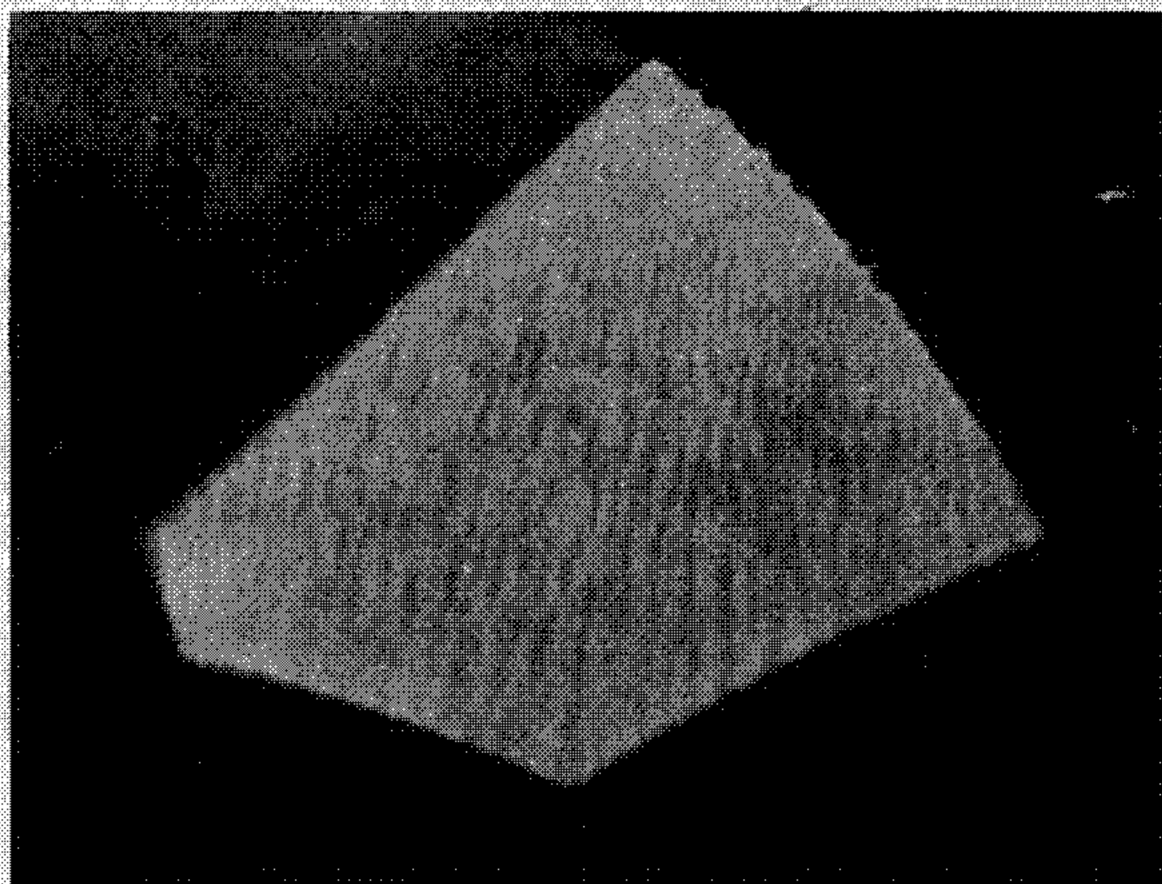


Fig. 1 *c* (G × 120).

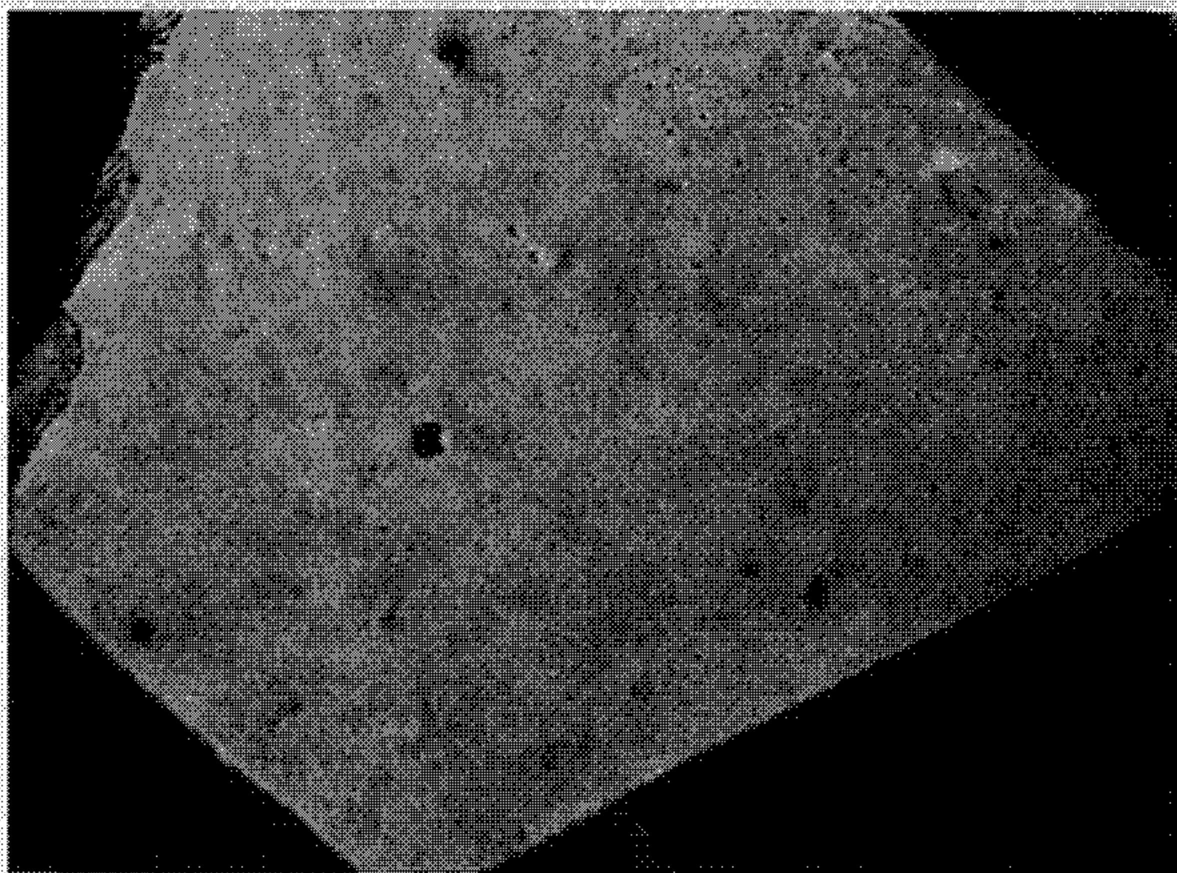


Fig. 1 *d* (G × 120).

les joints deviennent lisses et exempts de précipités. La chimisorption due à l'oxygène [3] (état 5) n'apparaît qu'après 4 h de recuit à 1750 ou 1800°C. La précipitation d'oxyde aux joints n'apparaît qu'après recuit à des températures supérieures à 2 000°C ce qui semble confirmer que la solubilité de l'oxygène ne dépasse par 10^{-6} à cette température.

La précipitation aux joints de grains, du carbone présent en solution solide à des teneurs aussi faibles que 10^{-6}, est mise également en évidence dans le molybdène commercial où 400.10^{-6} de carbone se trouvent initialement sous forme de précipités globulaires dispersés dans la matrice

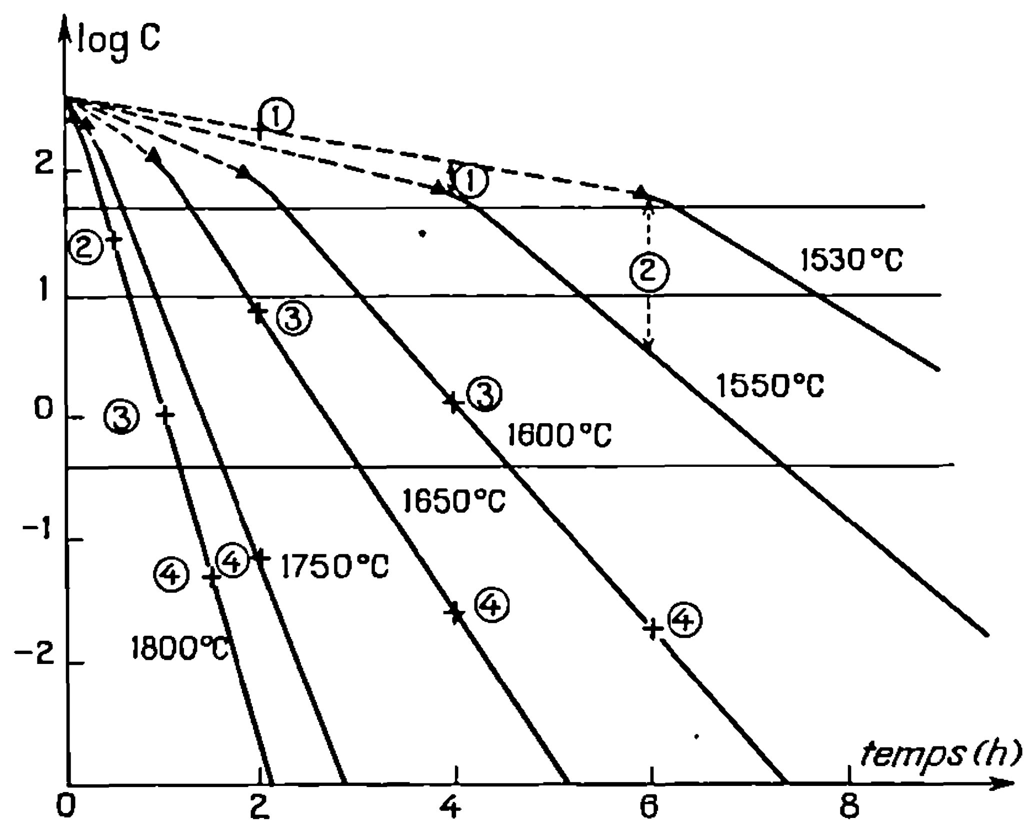


Fig. 2. — Relation entre la teneur en carbone et l'aspect de la fracture.

écrouie. Un recuit à 1000°C provoque la mise en solution solide de $0,3.10^{-6}$ de carbone et la recristallisation du métal : une légère précipitation se forme, au cours du refroidissement, dans les joints de grains qui ont pris naissance.

(*) Séance du 1er mars 1971.

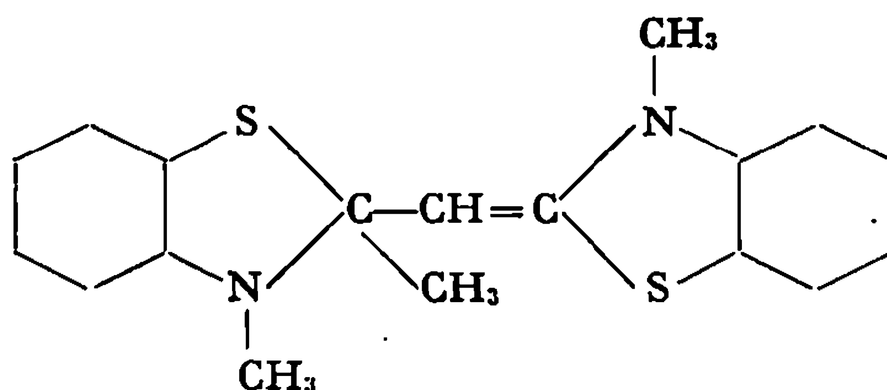
(1) J. P. Touboul et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1285.
(2) J. P. Touboul, L. Minel et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1109.
(3) J. P. Touboul, P. Ailloud, L. Minel et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 116.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Stéréochimie de la bis(diméthyl-2.3 benzothiazoline) déterminée par la diffraction des rayons X.* Note (*) de Mme **Erika Miler Srenger**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats obtenus au cours de l'étude structurale de la bis(diméthyl-2.3 benzothiazoline) semblent confirmer l'existence d'une liaison C—S anormalement longue (1,86 Å) dans ce type de molécule.

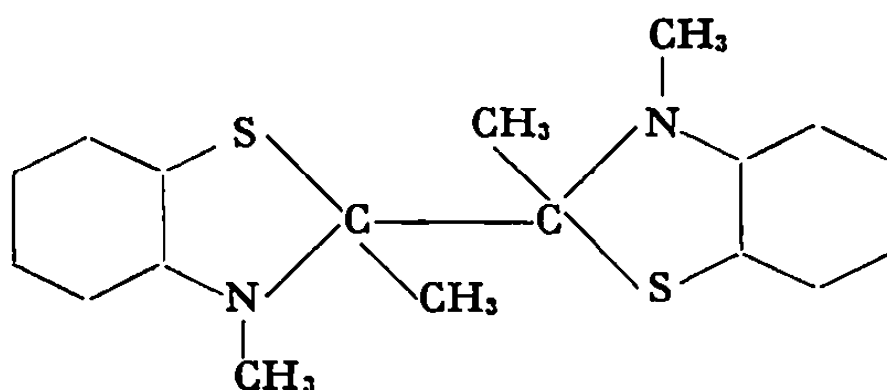
En étudiant les propriétés chimiques de l'anhydrobase du diméthyl-2.3 benzothiazole



Larivé et coll. [(1), (2)] ont constaté une réactivité importante au niveau de la liaison $C_2—S_1$ de la partie benzothiazoline de la molécule. Sous l'action de l'eau, de la rhodanine et d'autres réactifs, cette liaison s'ouvre tandis que la partie benzothiazole reste inchangée.

L'étude structurale aux rayons X a montré que la liaison C—S en question est anormalement longue, 1,86 Å (3), la valeur calculée pour la liaison $S_{II} — C_{sp^3}$ étant de 1,81 Å. Il semblerait que ceci résulte de la présence d'un substituant donneur d'électrons — le groupement méthyle — en position 2.

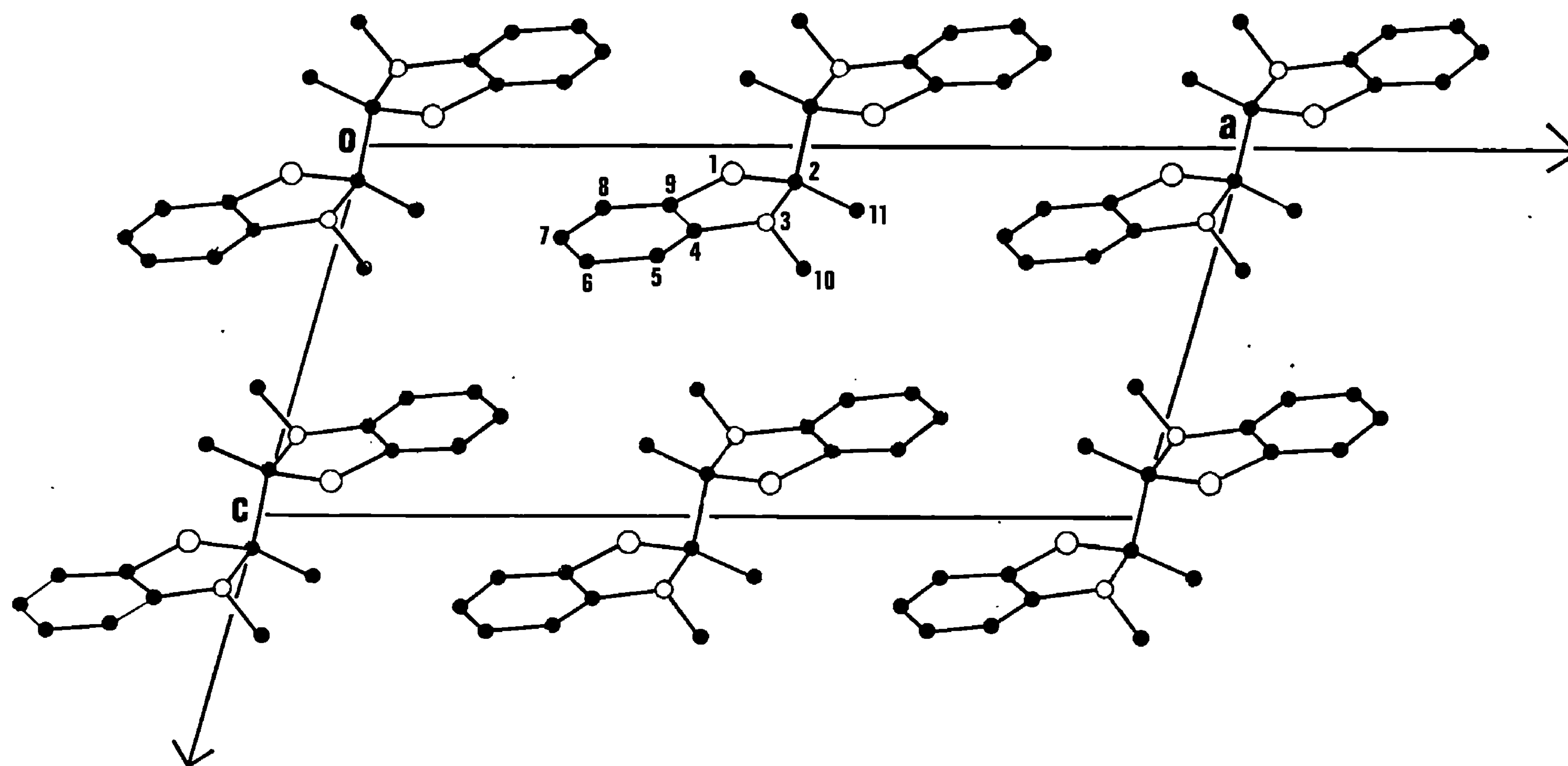
Afin de savoir si cette longueur de liaison est propre à la molécule de la diméthyl-2.3 benzothiazoline ou si elle ne représente qu'une exception nous avons entrepris l'étude structurale aux rayons X de la bis(diméthyl-2.3 benzothiazoline).



La bis (diméthyl-2.3 benzothiazoline) cristallise sous forme de prismes aplatis incolores qui présentent une extinction oblique en lumière polarisée.

Les paramètres de la maille cristalline déterminés aux rayons X, sont les suivants :

$a = 17,67 \mp 0,03$ Å, $b = 6,16 \mp 0,015$ Å, $c = 7,66 \mp 0,02$ Å;
$\beta = 105°,4 \mp 0°,2$; Le groupe spatial est $P\,2_1/a$.



Projection de la structure parallèlement à l'axe *b*.

○ atomes de soufre ; o atomes d'azote ● atomes de carbone.

La densité mesurée $d_m = 1,33$ est en accord avec une densité théorique $d_c = 1,346$ calculée à partir de 2 molécules de bis(diméthyl-2.3 benzothiazoline) par maille. Le groupe spatial admettant quatre positions générales, il s'ensuit que les centres des deux molécules contenues dans la maille coïncident avec les centres de symétrie de celle-ci.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de déterminer les positions des atomes de soufre. La structure de la bis(diméthyl-2.3 benzothiazoline) a été résolue par la méthode de l'atome lourd.

Les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes ont été affinés sur l'ordinateur « CDC » 3600 par le programme ORFLS de Busing et Levy ([4]).

Le tableau donne les résultats obtenus.

TABLEAU.

Atomes.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å²).
S (1)	0,43	0,26	0,08	1,7
C (2)	0,50	0,04	0,10	1,4
N (3)	0,48	0,88	0,21	1,5
C (4)	0,40	0,89	0,23	1,8
C (5)	0,37	0,74	0,31	2,3
C (6)	0,29	0,78	0,32	3,0
C (7)	0,25	0,97	0,26	2,3
C (8)	0,29	0,13	0,18	2,2
C (9)	0,37	0,085	0,17	1,8
C (10)	0,54	0,76	0,35	2,2
C (11)	0,58	0,15	0,19	2,3

La figure représente la projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{b}$.

Bien qu'à ce stade de l'affinement (le facteur d'accord R est égal à 0,16), il soit difficile de discuter des longueurs de liaisons, les distances interatomiques C—S semblent être du même ordre de grandeur que dans la moitié benzothiazoline de l'anhydrobase du diméthyl-2.3 benzothiazole.

La détermination des positions des atomes d'hydrogène, le calcul des distances interatomiques et des angles de valence feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) H. Larivé et R. Dennilauler, *Chimia* (Suisse), 15, 1961, p. 115.

([2]) J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle et G. Gaurat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2879.

([3]) E. Miler Srenger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3970.

([4]) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, ORFLS, *A fortran crystallographic least squares program* (O. R. N. L., 1962).

(*Laboratoire de Cristallochimie*,
E. R. n° 63,
1, *rue Victor-Cousin*,
75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène. Structure cristalline de l'œstrone I.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta, Christian Courseille** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Faisant suite à notre précédente étude de la forme orthorhombique cristallisée de l'œstrone dans l'acétone (1) (appelée forme II), l'analyse cristallographique de la forme orthorhombique cristallisée par sublimation (appelée forme I) est l'objet de la présente Note.

Les dimensions de la maille sont :

$$a = 12{,}188 \text{ Å}, \quad b = 16{,}301, \quad c = 7{,}463$$

et le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$ comme pour la forme II. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés en 1936 par Bernal et Crowfoot (2).

Les mesures de la maille et des intensités des taches de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens ». Le rayonnement utilisé est K_α du cuivre. La structure a été résolue par la technique de la multisolution de G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson (3) en utilisant l'addition symbolique pour restreindre le nombre de solutions au départ comme nous l'avions proposé au séminaire CECAM sur les méthodes directes (6).

L'origine et l'énantiomorphe ont été choisis par le processus CONVERG de P. Main :

	E.	Φ.
1 0 8	3,37	0°
1 0 3	2,66	$\frac{\pi}{2}$
0 1 3	1,56	$\frac{\pi}{2}$
7 3 0	3,12	$\frac{\pi}{2}$

Nous avons assigné un symbole à toutes les réflexions qui, dans le processus CONVERG, étaient sorties avec un α (3) estimé inférieur à 3,6c. Cela nous a permis dans le cas présent d'utiliser trois symboles.

	E.	
0 0 4	3,08	n (0 ou π)
5 7 2	2,05	$a\left(\pm\frac{\pi}{4}, \pm 3\frac{\pi}{4}\right)$
2 9 1	2,12	$b\left(\pm\frac{\pi}{4}, \pm 3\frac{\pi}{4}\right)$

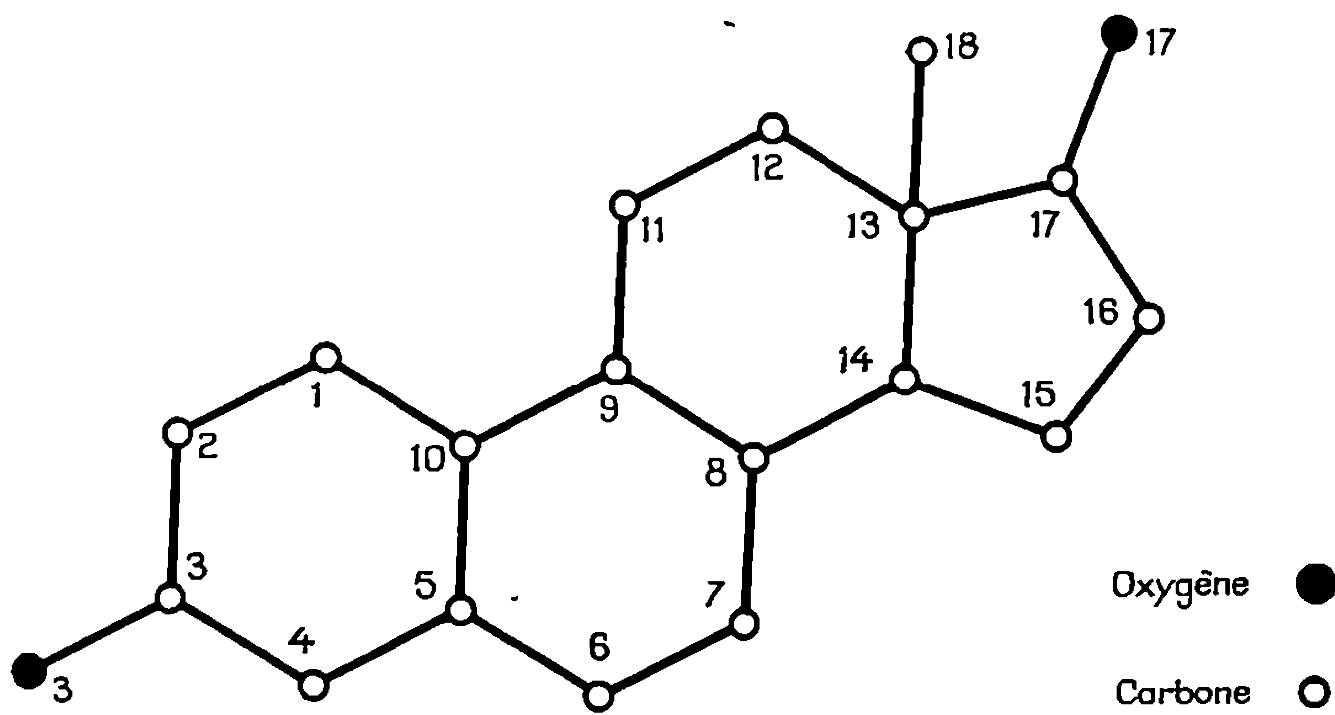


Fig. 1. — Oestrone.

Il y a donc 32 solutions à étudier si on applique la technique initiale de la multisolution. Nous avons réduit ce nombre par utilisation préalable de la méthode d'addition symbolique qui fournit :

$n = \pi$ (confirmée par la relation $\sum_1$ de Karle et Hauptman (4),

$\Phi_{004} = \pi$ avec une probabilité P = 0,8258),

$a = \pi$,

$b = 0$.

Tableau.

Coordonnées atomiques et coefficient d'agitation thermique isotrope.

	x.	y.	z.	B (Å²).
C (1)...........	0,1888	0,1920	0,6520	4,6
C (2)...........	0,0776	0,1902	0,5977	5,4
C (3)...........	0,0009	0,1635	0,7213	4,1
C (4)...........	0,0310	0,1378	0,8937	3,9
C (5)...........	0,1437	0,1383	0,9369	3,2
C (6)...........	0,1696	0,1052	1,1235	4,4
C (7)...........	0,2881	0,1264	1,1873	4,5
C (8)...........	0,3686	0,1070	1,0341	3,2
C (9)...........	0,3456	0,1688	0,8767	3,7
C (10)...........	0,2247	0,1644	0,8224	3,7
C (11)...........	0,4245	0,1550	0,7163	4,3
C (12)...........	0,5487	0,1571	0,7787	4,7
C (13)...........	0,5659	0,0985	0,9313	3,2
C (14)...........	0,4875	0,1193	1,0855	3,2
C (15)...........	0,5326	0,0718	1,2501	5,6
C (16)...........	0,6607	0,0837	1,2265	5,3
C (17)...........	0,6735	0,1056	1,0273	4,9
C (18)...........	0,5580	0,0082	0,8653	5,3
O (3)...........	—0,1075	0,1673	0,6704	5,5
O (17)...........	0,7650	0,1203	0,9615	6,3

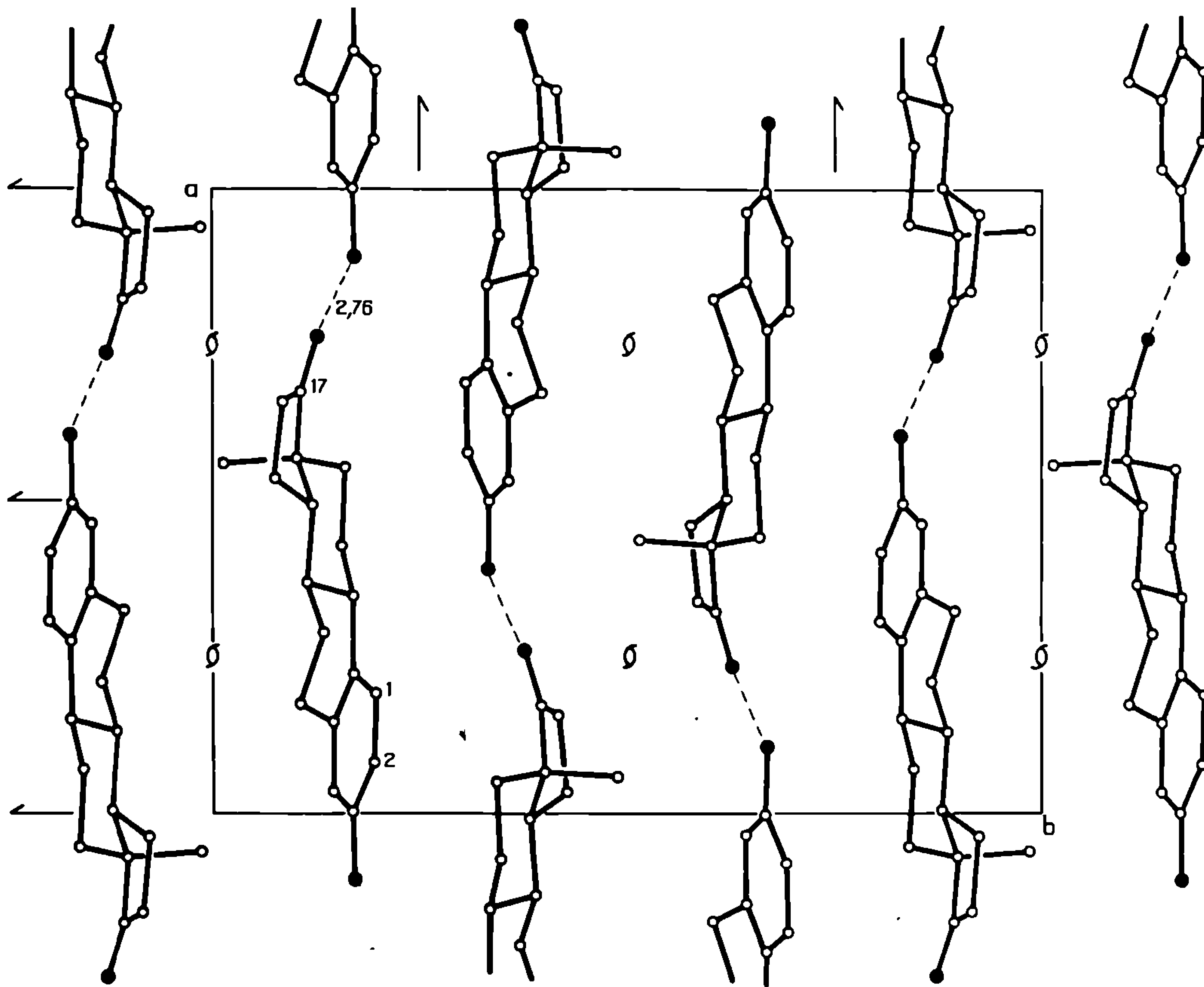


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe *c*.

Ceci réduisait l'investigation à quatre solutions différentes, définies par

$$n = \Phi_{004} = \pi,$$

$$a = \Phi_{672} = \pi \pm \frac{\pi}{4},$$

$$b = \Phi_{291} = 0 \pm \frac{\pi}{4}.$$

En réalité, deux solutions ayant la même valeur *b*, convergent vers la même solution; nous n'avons eu finalement que deux solutions différentes pour lesquelles les figures de mérite [7], sont :

	$b = +\frac{\pi}{4}$,	$b = -\frac{\pi}{4}$.	
R_{Karle} (%)	37,84	34,95	doivent être minimaux
Φ_0	331,9	263,57	
$\sum_H \alpha_H$	6016,7	6179,9	doivent être maximaux
F_{ABS}	0,8256	0,8582	

La transformée de Fourier sur les 216 $E_{II} > 1{,}40$ correspondant à la meilleure solution ($b = -\pi/4$) a permis de placer du premier coup 19 des 20 atomes de la molécule et il n'y avait que deux pics parasites.

L'affinement a porté sur 1500 réflexions et le facteur résiduel est $R = 0{,}12$ avec une agitation thermique isotrope pour chaque atome.

Les molécules, dont l'arrangement rappelle plus celui du bromo-œstrone de D. A. Norton et G. Kartha (5) que celui de la forme II précédemment décrite sont liées entre elles par liaison hydrogène.

Nous poursuivons actuellement l'affinement pour localiser les atomes d'hydrogène et préciser les coefficients d'agitation thermique anisotrope des autres atomes.

L'étude de la troisième forme de l'œstrone, monoclinique, déjà fort avancée, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) B. Busetta, C. Courseille et M. Hospital, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1558.

(2) J. D. Bernal et D. Crowfoot, *Z. Krist.*, 93, 1936, p. 464.

(3) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.

(4) J. Karle et H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.

(5) D. A. Norton, G. Kartha et Chia Tang Lu, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 89.

(6) B. Busetta, septembre-octobre 1970, Orsay.

(7) Les figures de mérite sont celles du programme MULTAN de Germain, Main et Woolfson.

*(Laboratoire de Cristallographie
et Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence,
Gironde.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de la bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2.* Note (*) de MM. **Daniel Chasseau** et **Georges Bravic**, présentée par M. Jean Wyart.

La bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 existe sous trois formes cristallines. Les structures des cristaux présentant une molécule d'eau ou présentant une molécule de méthanol sont connues et ont fait l'objet de deux Notes antérieures [(1), (2)]; les conformations moléculaires intermédiaires entre amine et imine, ont attiré l'attention sur le rôle possible des liaisons hydrogène établies par la molécule d'inclusion dans un éventuel processus de résonance ou de transfert de l'atome d'hydrogène. L'analyse de la forme anhydre que nous présentons ici permet d'apporter une réponse au problème posé.

Les monocristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par évaporation lente d'une solution chloroformique du produit précédemment purifié dans l'acide acétique; ils sont de symétrie monoclinique.

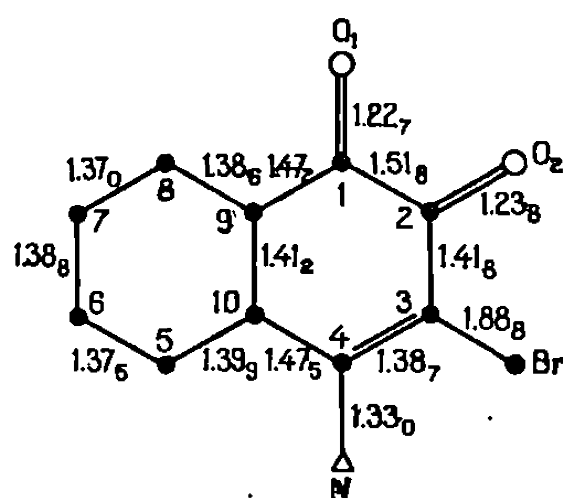


Fig. 1. — Longueurs de liaisons.

Les paramètres de maille sont :

$$a = 3,858 \pm 0,002 \text{ Å}; \quad b = 16,676 \pm 0,002 \text{ Å};$$
$$c = 13,835 \pm 0,002 \text{ Å}; \quad \beta = 98,82^\circ \pm 0,02.$$

4 molécules sont présentes dans cette maille $P\,2_1/c$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens.

Les coordonnées de l'atome de brome ont été obtenues par analyse de la fonction de Patterson de la structure, celles des atomes de carbone et d'oxygène par application de la méthode de l'atome lourd. Tous les atomes d'hydrogène ont pu être mis en évidence sur série-différence et les densités électroniques correspondantes ont été calculées; cependant, il n'est pas possible de considérer comme significatives les différences observées, étant donné la présence d'un atome de brome dans la structure.

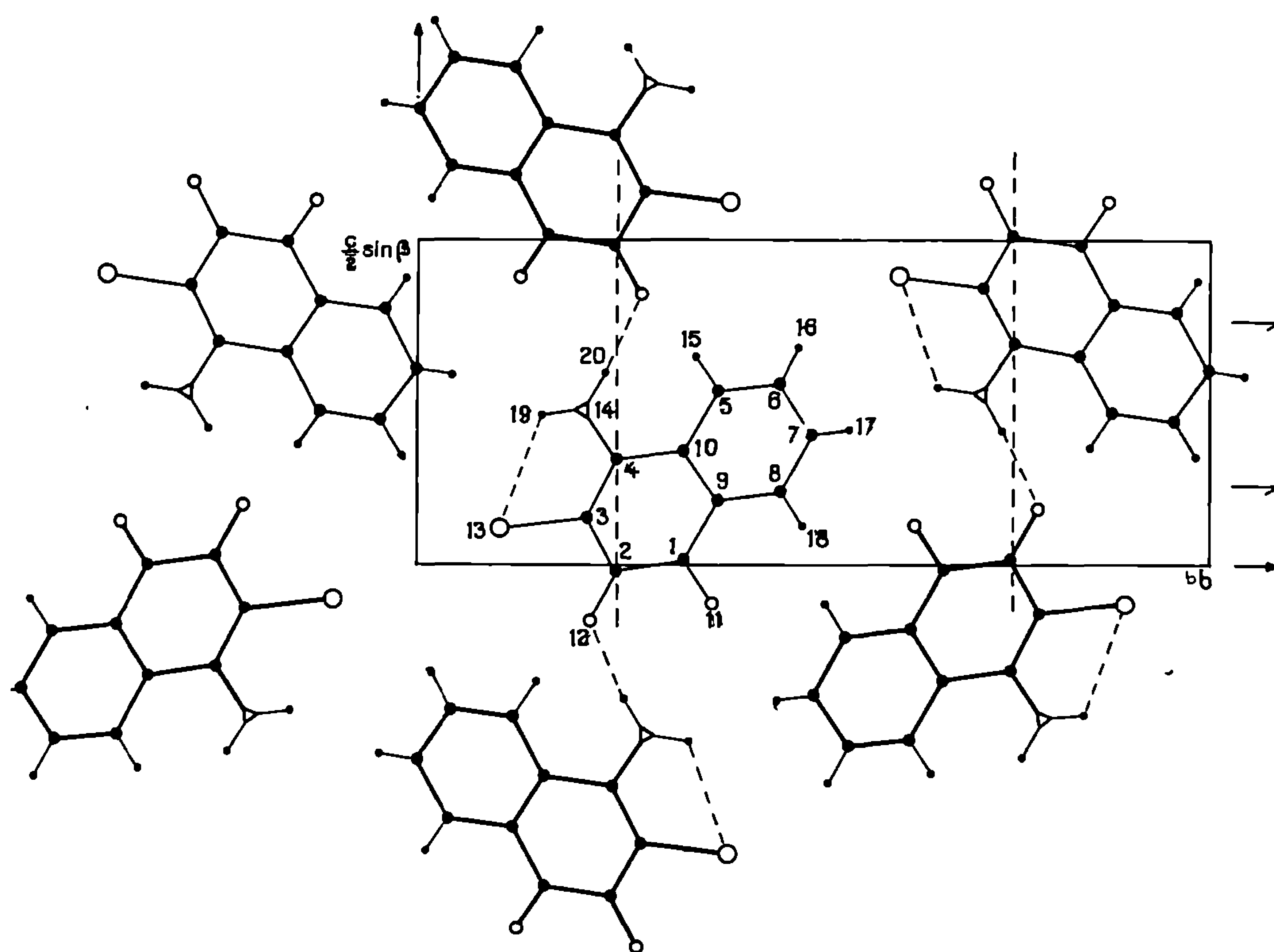


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à [100].

Les paramètres de position, les paramètres d'agitation thermique correspondant à un facteur de reliabilité de 0,04 sont les suivants :

TABLEAU.

				10^4.					
	x.	y.	z.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	β_{12}.
C (1)......	0,8295	0,3394	0,0063	526	26	28	13	— 42	— 2
C (2)......	0,9354	0,2531	—0,0080	432	29	26	5	— 36	— 4
C (3)......	1,1368	0,2144	0,0731	417	26	28	0	— 15	2
C (4)......	1,2437	0,2519	0,1621	299	27	25	14	— 19	—10
C (5)......	1,2532	0,3763	0,2653	507	33	27	— 1	13	—35
C (6)......	1,1652	0,4553	0,2710	751	32	41	—11	10	—21
C (7)......	0,9744	0,4978	0,1994	762	26	50	— 5	34	18
C (8)......	0,8722	0,4600	0,1117	530	28	40	10	— 12	16
C (9)......	0,9546	0,3801	0,0995	463	24	25	6	— 13	—11
C (10).....	1,1527	0,3366	0,1764	347	25	24	7	3	—25
O (1)......	0,6354	0,3727	—0,0603	908	33	40	9	—180	71
O (2)......	0,8441	0,2210	—0,0856	750	37	27	—12	—109	34
Br (3).....	1,2566	0,1062	0,0559	724	27	45	— 2	— 27	51
N (4)......	1,4343	0,2131	0,2357	752	29	27	8	— 80	36
H (5)......	1,356	0,348	0,317	5,5 Å²	-	-	-	-	-
H (6)......	1,259	0,486	0,345	-	-	-	-	-	-
H (7)......	0,904	0,552	0,210	-	-	-	-	-	-
H (8)......	0,739	0,489	0,068	-	-	-	-	-	-
H (1, N)...	1,528	0,162	0,226	-	-	-	-	-	-
H (2, N)...	1,466	0,235	0,290	-	-	-	-	-	-

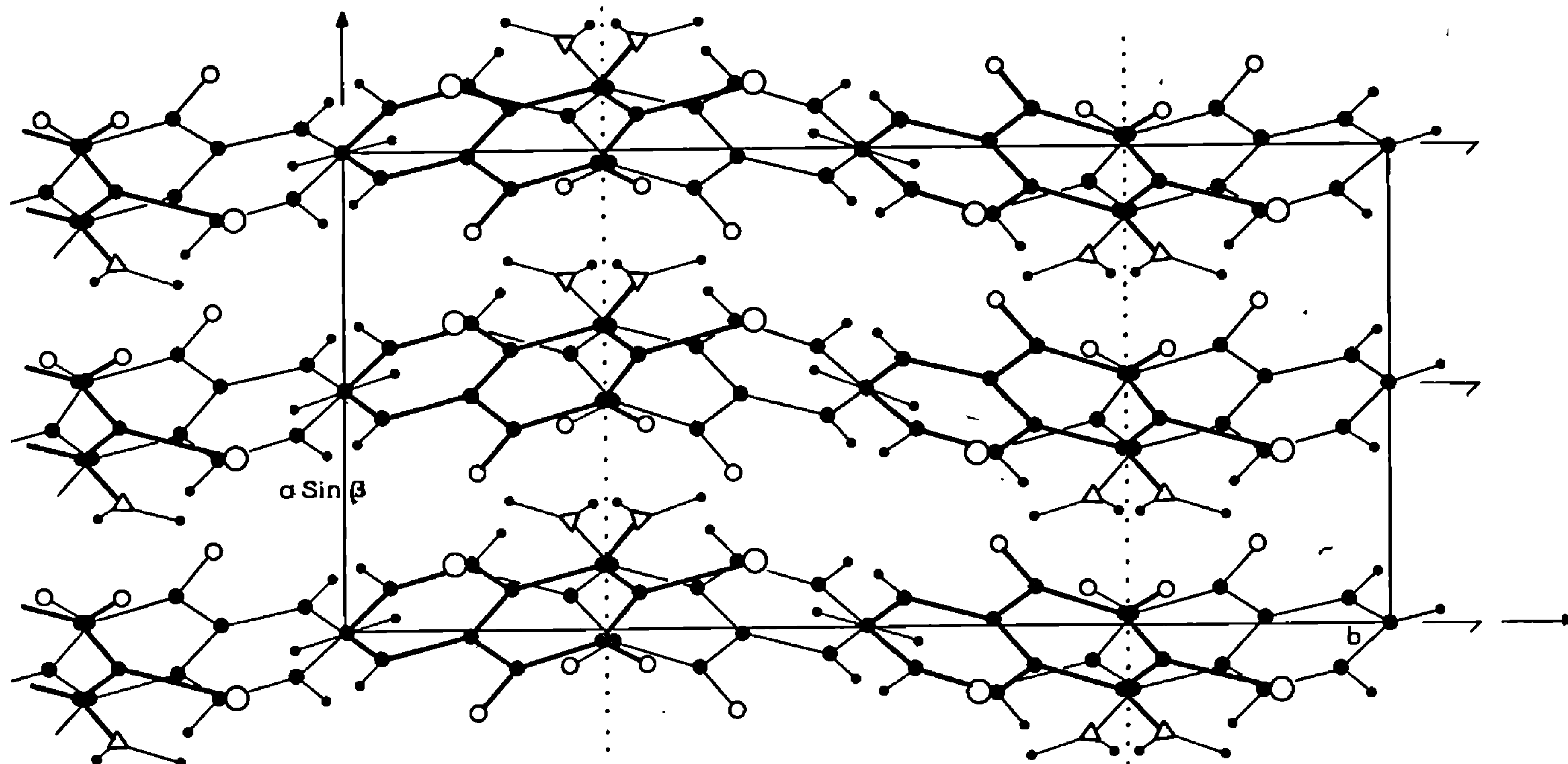


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à [001].

Les déviations standard sur les positions sont :

$$\sigma_C \simeq 0,004 \text{ Å}; \quad \sigma_O \sim 0,003 \text{ Å}; \quad \sigma_{Br} \simeq 0,005 \text{ Å}.$$

Chaque molécule établit par son groupement amine et son groupement carbonyle C(2)—O(2) deux liaisons hydrogène avec les molécules homologues par plan de glissement (*fig.* 2). Le groupement C(1)—O(1) ne forme pas de liaison caractérisée; l'atome d'azote forme une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'atome de brome voisin (chélation).

La conformation moléculaire (*fig.* 1) rappelle celle observée dans les cristaux présentant une molécule d'eau ou de méthanol : les liaisons C(2)—O(2), C(2)—C(3), C(3)—C(4), O(4)—N(4) sont intermédiaires entre les formes cétoamine et hydroxyimine.

Cette observation faite sur le dérivé anhydre infirme l'hypothèse préalablement émise, du rôle particulier tenu par les molécules d'eau dans un processus de cétoénolisation. En outre, la répartition des liaisons hydrogène dans la seule direction [001] montre qu'une résonance intermoléculaire ne peut être évoquée; il apparaît que nous sommes en présence d'une véritable « tautomérie cristalline » : soit que les formes amine et imine existent indépendamment dans le cristal, soit que le passage d'une forme à l'autre puisse s'opérer par transfert de l'hydrogène le long des liaisons hydrogène NH...O.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) D. CHASSEAU, J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1452.
(2) D. CHASSEAU et G. BRAVIC, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 377.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles phases de type spinelle lacunaire dans les systèmes* $M^{II}V_2^{III}O_4$-$M^{IV}O_2$ (M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn, Cd; M^{IV} = V, Ti, Si, Ge). Note (*) de M. **Gilbert Tourne**, Mme **Jacqueline Schaffner** et M. **Bernard Cros**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des solutions solides de structure spinelle $M_{1-x}^{II}V_{2-2x}^{III}M_{2x}^{IV}\square_x O_4$ sont préparées dans des pseudo-binaires $M^{II}V_2O_4$-$M^{IV}O_2$. Les limites de x croissent avec la température et peuvent atteindre des valeurs élevées. Les lacunes sont en sites octaédriques. Fait remarquable, Si^{IV} et Ge^{IV} entrent dans ce type de solutions solides.

Parmi les oxydes de type spinelle connus, ceux dont la structure est lacunaire sont encore peu nombreux [(1) à (7)]. Il est très probable que l'existence de lacunes en nombre élevé doit conduire pour de tels oxydes à des propriétés magnétiques et électriques intéressantes pour lesquelles ce travail est entrepris.

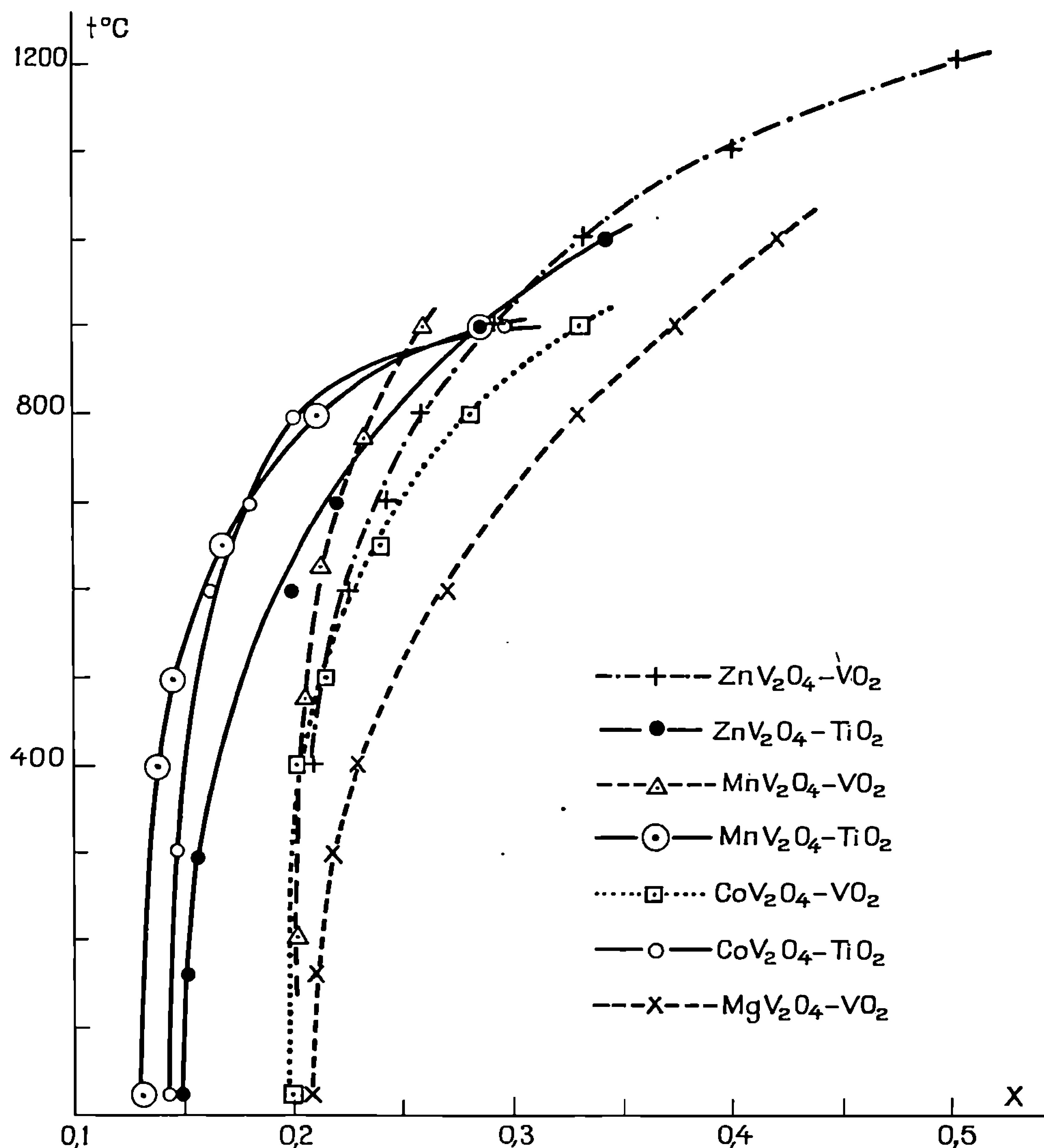
Des solutions solides de structure spinelle sont obtenues ici par la réaction entre poudres solides comprimées de spinelles de vanadium (III) $M^{II}V_2^{III}O_4$ et d'oxydes $M^{IV}O_2$. La température de début de réaction peut se situer aussi bas que 400°C selon l'état de l'oxyde $M^{IV}O_2$. On traite longuement à diverses températures et compositions en tube de silice scellé et trempe rapide dans l'eau. Les limites des solutions solides sont déterminées, soit par analyse chimique après dissolution de l'une des deux phases (systèmes MV_2O_4-VO_2 et MV_2O_4-TiO_2), soit par variation du paramètre de la phase spinelle en fonction de la composition, soit par extrapolation à intensité nulle de certaines raies fortes de la phase $M^{IV}O_2$ qui n'a pas réagi.

Pour cela, l'oxyde $M^{IV}O_2$ est souvent pris sous forme bien cristallisée (TiO_2, VO_2, GeO_2 de structure rutile, SiO_2 cristobalite β).

TABLEAU.

Système $(1-x)M^{II}V_2O_4$-$2xM^{IV}O_2$.	Température (°C).	Limite. $x = x_0$.	a_0 (Å). $x = 0$.	a_0 (Å). $x = x_0$.	$\Delta a_0 . 10^{-3}$ (Å).
ZnV_2O_4-VO_2	1000	0,333	8,4091	8,402	— 7
	1200	0,502	»	8,398	— 9
ZnV_2O_4-TiO_2	1000	0,343	»	8,419	+10
» -GeO_2	1000	0,099	»	8,4056	— 3,5
» -SiO_2	1000	0,055	»	8,4083	— 0,8
MnV_2O_4-VO_2	900	0,260	8,522	8,518	— 4
» -TiO_2	900	0,285	»	8,532	+10
CoV_2O_4-VO_2	900	0,332	8,407	8,396	—11
CoV_2O_4-TiO_2	900	0,295	»	8,422	+15
MgV_2O_4-VO_2	1000	0,420	8,415	8,409	— 6
CdV_2O_4-VO_2	900	0,044	8,696	8,686	—10

Les paramètres sont mesurés avec une précision absolue meilleure que ± 0,0005 Å à l'aide d'un goniomètre à compteur (étalon : NaCl ou Ge ultra-pur).



La pression résiduelle d'oxygène dans les tubes scellés était dans tous les cas inférieure à 10^{-5} mm de mercure. En effet, celle-ci peut faire varier la limite de solution solide pour une température donnée et cette influence est importante dans le cas de VO_2 ([8]).

Le tableau donne les valeurs du paramètre a_0 de la maille pour diverses solutions solides limites ainsi que les variations de a_0 par rapport à celui du spinelle non lacunaire MV_2O_4.

La figure représente les variations du domaine de solution solide en fonction de la température pour des systèmes MV_2O_4-VO_2 et MV_2O_4-TiO_2.

La limite du domaine monophasé augmente fortement lorsque la température croît. Elle est généralement voisine de 0,2 à basse température, sans que l'on décèle d'existence d'une structure ordonnée. Les mesures de densité et de paramètre cristallin vérifient que ces solutions solides sont

lacunaires. Leur stabilité est parfois limitée à des températures inférieures à 900-950° : c'est le cas de $Mn_{1-x}V_2O_4$, $Co_{1-x}V_2O_4$ et $Cd_{1-x}V_2O_4$. La décomposition se fait avec formation d'oxydes mixtes de vanadium III et IV : V_4O_7 ou V_6O_{11}. Par contre, les oxydes contenant du zinc ou du magnésium sont stables aux températures élevées malgré un taux parfois élevé de lacunes (tableau).

La valeur des intensités des raies de diffraction et des facteurs de structure calculés sont en bon accord avec une distribution des lacunes en site octaédrique exclusivement; le paramètre de l'oxygène garde la valeur $u = 0{,}389 \pm 0{,}002$ trouvée pour les spinelles de vanadium III MV_2O_4. On admet que les ions V^{3+} restent en sites octaédriques à cause de leur stabilisation relative en champ cristallin octaédrique.

La moitié, au moins, des ions M^{IV} sont situés en sites tétraédriques compte tenu d'un échange possible avec les ions M^{II}. Les mesures d'intensité sont compatibles avec une inversion d'autant plus grande que le taux de lacunes est plus élevé et que le produit a été trempé à partir d'une plus haute température.

Les oxydes $M^{IV}O_2$ capables de former ces solutions solides sont ceux pour lesquels l'ion M^{4+} a une aptitude marquée à la coordination tétraédrique (ions de type gaz rare : Si, Ge, Ti, ou peu sensibles aux effets de champ cristallin : V^{IV}).

La formation sous pression normale de composés spinelles contenant du silicium constitue un fait remarquable, bien que le taux d'atomes de Si soit le plus limité (à l'exception de Cd^{2+}). Une confirmation de ce fait est fournie par la préparation de spinelles de compositions $Li_xZn_{1-x}V^{III}_{2-x}\,Si_xO_4$ où x atteint la limite 0,4 à 1000°C.

Ces phases spinelles lacunaires ont été obtenues dans les pseudobinaires $M^{II}V^{III}_2O_4$-$M^{IV}O_2$ mais le plus souvent leur existence s'étend largement aux systèmes ternaires $M^{II}O$-V_2O_3-$M^{IV}O_2$ [([8]), ([9]), ([10])]. Leurs intéressantes propriétés électrochimiques, électriques et magnétiques sont à l'étude.

(*) Séance du 1er mars 1971.

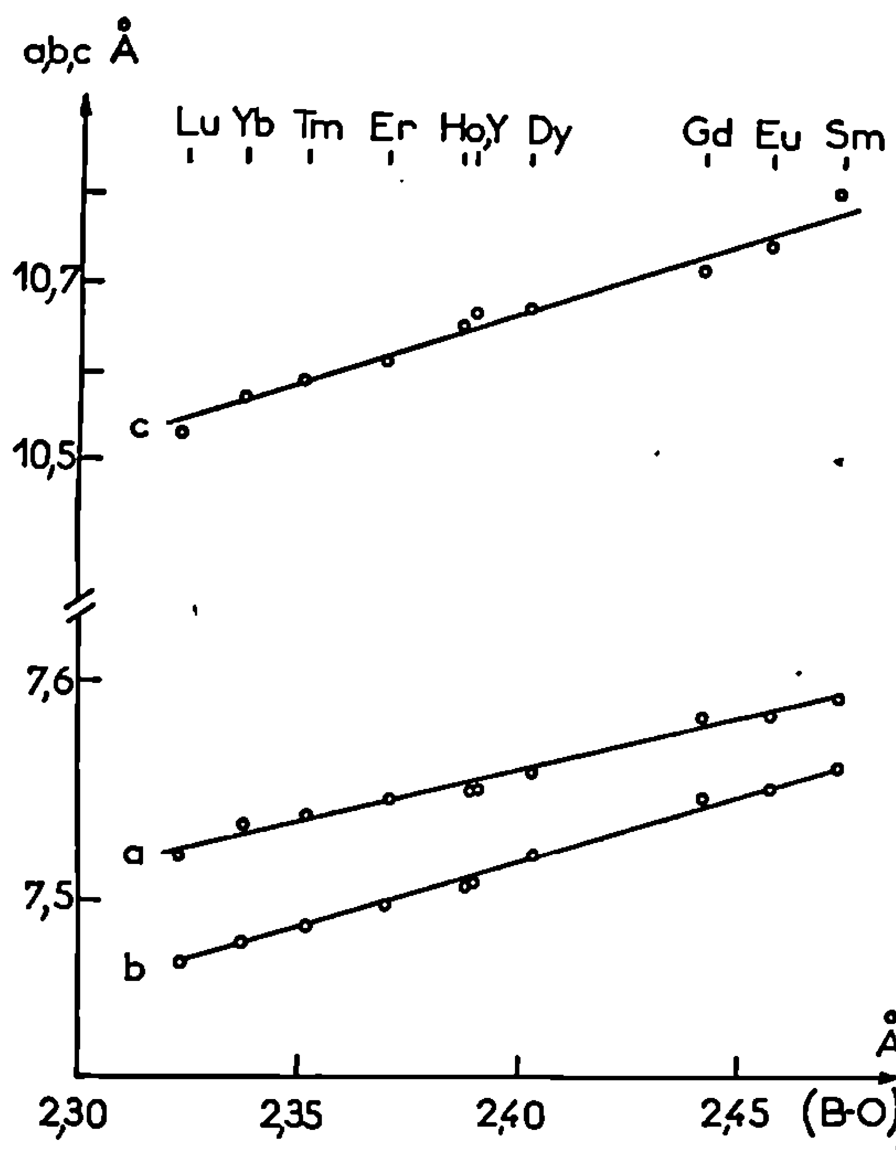
([1]) G. Hägg et G. Söderholm, *Z. Phys. Chem.*, B, 29, 1935, p. 88.
([2]) E. Kordes, *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 193.
([3]) G. W. Van Oosterhout et C. J. M. Rooymans, *Nature*, 181, 1958, p. 44.
([4]) J.-C. Joubert et A. Durif, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4403.
([5]) J.-C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 47-49.
([6]) A. M. Lejus, *Rev. Hautes Temp. Réfractaires*, 1 (1), 1964, p. 53-95.
([7]) C. Lévy-Clément, I. Morgenstein-Badareau, Y. Billiet et A. Michel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1860.
([8]) J. Schaffner, *Thèse de Doctorat d'État*, Montpellier, 1970.
([9]) B. Cros, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1970.
([10]) G. Tourne, J. Schaffner et B. Cros (à paraître).

(Laboratoire de Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydes ternaires du type* $A_2BB'O_7$: *les niobates* $Sm_2B^{III}NbO_7$ (B^{III}= Eu...Lu, Y, Se, In). Note (*) de MM. **Gilbert Baud** et **Jean-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'oxydes ternaires de niobium du type $Sm_2B^{III}NbO_7$. Mise en évidence de phases orthorhombiques isotypes de Sm_3NbO_7 pour B = Eu.... Lu et Y, de phases cubiques type pyrochlore pour B = Se et In.

Les composés Ln_3NbO_7 (Ln = lanthanide) peuvent être classés en deux types structuraux : l'un orthorhombique (pour Ln = La, Nd et Sm), l'autre cubique de type pyrochlore (pour Ln = Eu...Yb) [(1) à (6)]. Une étude récente sur monocristal (6) a montré que le composé La_3NbO_7 n'est pas



Évolution des paramètres de maille en fonction de la distance cation-anion $(B^{III}\text{-}O)_6$.

du type wébérite, groupe spacial I*mm* 2 [(1), (2)], mais appartient au groupe spacial P*nam*. Le composé Sm_3NbO_7 primitivement signalé cubique est en fait isomorphe de La_3NbO_7 et se transforme seulement au voisinage de la fusion, vers 1800°C, en une phase cubique de type fluorine (6). Il nous a semblé intéressant de voir si la substitution, dans Sm_3NbO_7, de l'atome de samarium occupant les sites octaédriques par un trivalent de taille inférieure, n'était pas susceptible de provoquer un accroissement de la symétrie cristalline.

Nous avons ainsi préparé, par réaction dans l'état solide (30 h à 1400°C), une série de composés de formule $Sm_2B^{III}NbO_7$ (B^{III}= Eu...Lu, Y. Se,

TABLEAU I.

Composé.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	Groupe d'espace.
Sm_2SmNbO_7....	$7,59_0$	$7,56_0$	10,81	P*nam*
Sm_2EuNbO_7....	$7,58_4$	$7,55_1$	10,74	»
Sm_2GdNbO_7....	$7,58_4$	$7,54_6$	$10,72_5$	»
Sm_2DyNbO_7....	$7,55_7$	$7,52_0$	10,67	»
Sm_2YNbO_7.....	$7,55_0$	$7,50_7$	10,67	»
Sm_2HoNbO_7....	$7,55_0$	$7,50_5$	10,65	»
Sm_2ErNbO_7....	$7,54_8$	$7,50_0$	$10,62_5$	»
Sm_2TmNbO_7....	$7,53_7$	$7,48_6$	10,59	»
Sm_2YbNbO_7....	$7,53_4$	$7,48_0$	10,57	»
Sm_2LuNbO_7....	$7,52_0$	$7,47_0$	10,53	»
Sm_2ScNbO_7.....	10,497	—	—	F *d*3*m*
Sm_2InNbO_7.....	10,559	—	—	»

In). Si B est un lanthanide ou l'yttrium, les composés obtenus sont de symétrie orthorhombique, isotypes de Sm_3NbO_7 ; par contre, si B est un trivalent de taille inférieure (Se ou In) on obtient un composé cubique de type pyrochlore. Les paramètres de maille et le groupe d'espace des composés préparés sont rassemblés dans le tableau I.

Pour les composés orthorhombiques l'évolution des paramètres de maille en fonction de la distance cation-anion $(B^{III}\text{-}O)_6$ [7] est sensiblement linéaire (*figure*).

Afin de s'assurer de la structure pyrochlore des deux composés cubiques Sm_2InNbO_7 et Sm_2ScNbO_7 nous avons effectué un calcul d'intensité des raies de diffraction X en situant les atomes dans les positions cristallographiques suivantes :

(B, Nb) en 16 *c*	:	0, 0, 0; 0, 1/4, 1/4; 1/4, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 0
Sm en 16 *d*	:	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4; 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
O en 48 *f*	:	x, 1/8, 1/8; $\bar{x}$, 7/8, 7/8; 1/4—x, 1/8, 1/8; 3/4 + x, 7/8, 7/8
		1/8, x, 1/8; 7/8, $\bar{x}$, 7/8; 1/8, 1/4—x, 1/8; 7/8, 3/4 + x, 7/8
		1/8, x, 1/8; 7/8, 7/8, $\bar{x}$; 1/8, 1/8, 1/4—x; 7/8, 7/8, 3/4 + x
O' en 8 *b*	:	3/8, 3/8, 3/8; 5/8, 5/8, 5/8

Le paramètre de position anionique x (origine en 16 c) est déterminé graphiquement en minimisant le facteur de reliabilité $R = \Sigma | I_0 - I_c | / \Sigma I_0$ en fonction de x.

Le tableau II consigne pour les deux composés le paramètre de position anionique x, le facteur de reliabilité R ainsi que les différentes distances cations-anions calculées dans la maille; nous donnons comparativement les distances caractéristiques théoriques calculées par Poix [[7], [8]].

TABLEAU II.

Composé.	x.	R (%).	Sm-O obs. (Å).	Sm-O' obs. (Å).	(B, Nb)-O obs. (Å).	$(Sm\text{-}O)_8$ th. (Å).	$(B, Nb\text{-}O)_6$ th. (Å).
Sm_2InNbO_7.....	0,337	10,56	2,539	2,286	2,080	2,485	2,128
Sm_2ScNbO_7.....	0,332	10,69	2,560	2,273	2,046	2,485	2,092

Ce tableau fait apparaître :

— une distance expérimentale Sm-O légèrement supérieure à la distance théorique $(Sm\text{-}O)_8$;

— une distance expérimentale moyenne (B, Nb)-O légèrement inférieure à la moyenne des distances théoriques $(B\text{-}O)_6$ et $(Nb\text{-}O)_6$.

Il existe donc une certaine compensation entre les distances Sm-O et (B, Nb)-O, les écarts avec les valeurs théoriques pouvant être attribués à la déformation des entourages cationiques. Des phénomènes analogues ont d'ailleurs été observés dans la plupart des composés pyrochlores étudiés jusqu'ici.

(*) Séance du 8 mars 1971.

([1]) H. P. ROOKSBY et E. A. D. WHITE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 94.

([2]) A. J. DYER et E. A. D. WHITE, *Trans. brit. Ceram. Soc.*, 63, 1964, p. 301.

([3]) E. P. SAVCHENKO, N. A. GODINA et E. K. KELLER, *Zh. prikl. Khim.*, 39, 1966, p. 1913.

([4]) N. S. AFONSKII et M. NEIMAN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Neorg. Mater., 3, 1967, p. 1280.

([5]) G. GARTON et B. M. WANKLYN, *J. Mater. Se.*, 3, 1968, p. 395.

([6]) G. TILLOCA, M. PEREZ Y JORBA et F. QUEROUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.

([7]) P. POIX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1852.

([8]) P. POIX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.

(*Faculté des Sciences,*
Service de Chimie minérale,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Vanadates de chrome : Contribution à l'étude de la structure des vanadates de chrome non stœchiométriques à déficit d'oxygène.* Note (*) de Mme **Danièle Olivier** [1], présentée par M. Georges Champetier.

L'attribution des bandes d'absorption infrarouge de métavanadates de chrome est précisée. Les modifications cristallographiques des vanadates de chrome anhydres obtenus sous vide sont étudiées par spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X : la nature des liaisons perturbées est étudiée : pour les métavanadates ce sont essentiellement les liaisons VO faisant intervenir les O des arêtes communes aux bipyramides VO_5, pour les pyrovanadates et les orthovanadates ce sont les liaisons V—O—Cr qui sont modifiées.

Les vanadates de chrome anhydres présentant des défauts en oxygène sont étudiés : par spectroscopie d'absorption infrarouge sur pastilles d'iodure de césium et par diffraction de rayons X utilisant le rayonnement $K\alpha$ du chrome.

1. Métavanadates de chrome. — Nous avons repris et précisé l'attribution des bandes d'absorption infrarouge des métavanadates de chrome [2] en adoptant les notations utilisées par Bouloux et Galy [3] pour la description des métavanadates (*fig.* 1). La bande d'absorption comprise entre 955 et 990 cm^{-1} peut être associée aux liaisons du type V=O, la distance entre l'atome d'oxygène et l'atome de chrome le plus proche devant être relativement importante. Les deux maximums à 955 et 970 cm^{-1} correspondent aux liaisons $V—O_1$ et $V—O_2$ peu différentes du point de vue longueur. Nous associons la bande à 880 cm^{-1} aux liaisons $V—O_3$ et $V—O'_3$, O_3 et O'_3 étant les oxygènes de l'arête commune à deux bipyramides VO_5. La bande à 830 cm^{-1} est attribuée à la liaison $V—O''_1$ qui est un peu plus longue. Les spectres infrarouges des produits déshydratés sous vide secondaire confirment cette attribution. Nous observons (*fig.* 2) : l'élargissement de la bande des liaisons V=O et l'apparition d'un maximum supplémentaire à 930 cm^{-1}, la diminution de l'intensité de la bande attribuée aux liaisons $V—O_3$ et $V—O'_3$ et l'accroissement de la fréquence du maximum d'absorption correspondant. Ces deux observations s'expliquent par le fait qu'une faible perte en oxygène doit essentiellement perturber des liaisons $V—O_3$ et $V—O'_3$, entraînant la réorganisation de liaisons $O_2—V—O_1$ par suite de la variation de symétrie du groupe VO_5, donc l'élargissement de la bande infrarouge correspondante. De plus, la fréquence $\nu_{V—O''_1}$ diminue tandis que celle de $\nu_{Cr—O}$ à 730 cm^{-1} croît, ce qui permettrait d'attribuer cette dernière à la liaison $Cr—O''_1$. $\nu_{Cr—O}$ à 650 cm^{-1} voit sa fréquence descendre à 620 cm^{-1} : elle pourrait correspondre à une liaison $Cr—O_2$. La comparaison des clichés de diffraction de rayons X des métavanadates

deshydratés sous oxygène avec ceux des même produits obtenus sous vide secondaire met en évidence une perturbation importante du réseau cristallin, mais non une destruction. Certaines raies même fortes et moyennenes diminuent d'intensité tandis que d'autres restent inchangées. Les métavanadates déshydratés sous vide se comportent comme des composés fautés présentant des fautes d'empilement. La réoxydation des métavanadates de chrome fait disparaître la bande située à 930 cm^{-1} (*fig.* 2) mais l'intensité des $\nu_{V-O_3, V-O'_3}$ reste faible. De même, seules quelques raies de diffraction

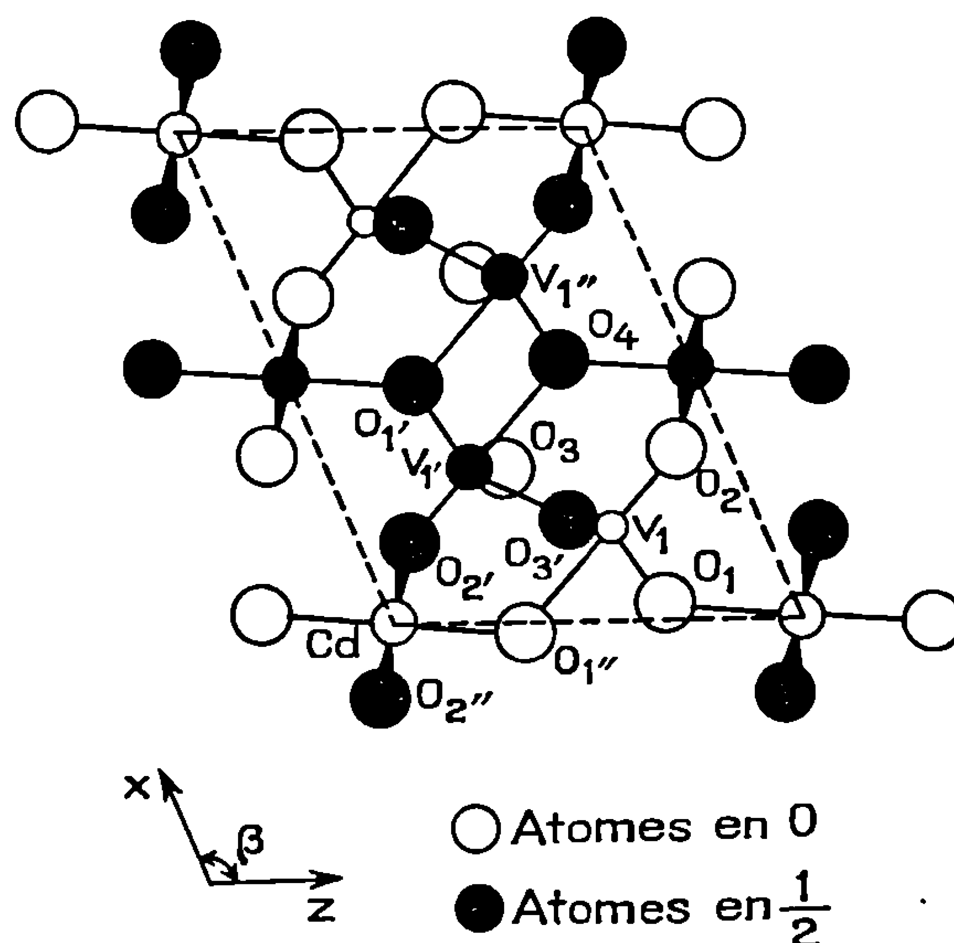


Fig. 1.

de rayons X réapparaissent. Les « fautes » introduites par le traitement sous vide demeurent.

2. Les μ-oxométavanadates de chrome présentant des défauts en oxygène sont amorphes aux rayons X et le désordre est confirmé par l'observation du spectre infrarouge (*fig.* 3). Quelques maximums d'absorption peuvent cependant être repérés : $\nu_{V-O_3, V-O'_3}$ à 880 cm^{-1}, $\nu_{Cr-O''_1}$ dont la fréquence monte à 750 cm^{-1}, ν_{Cr-O_2} à 650 cm^{-1}, δ_{O-V-O} à 545 cm^{-1}, et une bande nouvelle non attribuée à 465 $cm.^{-1}$ Une décomposition partielle en $CrVO_4$ et en un produit X non identifié apparaît sur les clichés de rayons X des produits réoxydés. La réorganisation entraînée par la réoxydation apparaît en infrarouge (*fig.* 3); à 950 cm^{-1} on peut reconnaître la bande attribuée à ν_{VO_4}. Les fréquences attribuées aux liaisons Cr—O restent inchangées, seule la bande du groupe Cr—O—Cr disparaît. Ces observations sont compatibles avec le départ d'oxygène O_3, O'_3 qui laisserait apparaître des unités VO_4 lors du traitement sous vide.

3. Pyrovanadates de chrome. — Les poudres déshydratées sous vide sont presque amorphes aux rayons X et les spectres infrarouges (*fig.* 4) montrent que la désorganisation porte sur l'ensemble des liaisons V—O et Cr—O. La réoxydation fait disparaître le désordre et sur les clichés

Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge des métavanadates de chrome.

Fig. 3. — Spectres d'absorption infrarouge des μ-oxométavanadates de chrome.

Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Spectres d'absorption infrarouge des pyrovanadates de chrome.

Fig. 5. — Spectres d'absorption infrarouge des orthovanadates de chrome.

de rayons X apparaît la décomposition partielle en $CrVO_4$ et en un produit X identique à celui déjà observé pour les métavanadates.

4. Orthovanadates de chrome. — La désorganisation entraînée par le défaut en oxygène, visible aux rayons X et en infrarouge concerne l'ensemble des liaisons V—O et Cr—O (*fig.* 5). Une bande nouvelle apparaît vers 570-540 cm^{-1}. Le spectre de diffraction de rayons X du produit réoxydé est mal caractérisé contrairement au spectre infrarouge (*fig.* 5). Sur ce

dernier on observe la disparition de $\nu_{V=O}$ à 1025 et l'apparition d'une bande très faible à 1135 cm^{-1}. ν_{Cr-O} à 660 cm^{-1} devient très intense tandis que ν_{Cr-O} à 740 et 435 voient leur fréquence diminuer. Cependant il semble que les groupes VO_4 et CrO_6 soient conservés et que ce soient surtout les liaisons entre ces différents groupes qui sont perturbées. De plus, en utilisant l'indexation des raies de diffraction de rayons X données par K. Brandt (4) on peut voir que les raies qui ont disparu correspondent à des plans réticulaires contenant des atomes d'oxygène communs à la fois aux atomes de chrome et de vanadium. Il semble donc que pour les métavanadates et les orthovanadates le traitement sous vide n'entraîne pas de décomposition mais plutôt des « défauts » dans le réseau cristallin conduisant à la non stœchiométrie. Ce résultat est à rapprocher de ceux de l'étude magnétique (5) où il semble bien que dans ces deux composés le traitement sous vide en traîne la variation de symétrie de site cristallographique pour certains porteurs Cr^{3+}.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. Bonnet.

(2) D. Olivier, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1033.

(3) J. C. Bouloux et J. Galy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, (3), p. 736.

(4) K. Brandt, *Arkiv for Kemi, Mineral ö. Géolo.*, 17 A, nº 6, p. 2.

(5) D. Olivier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p.

(Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les nitro-α-cétones aliphatiques et cyclique.*

Note (*) de M. **Stéphane Deswarte**, Mlle **Marie-Christine Pâris** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que les nitro-α-cétones aliphatiques sont généralement sous la forme céto-nitro. L'attribution de la structure céto-nitronate à l'ion des nitrocétones est faite à la suite d'études par RMN et par analyse de quelques bandes en spectroscopie infrarouge ([1]).

L'un d'entre nous ([2]) a proposé pour l'ion de l'ω-nitroacétophénone la forme prépondérante nitro-énolate, en accord avec les résultats des réductions électrochimiques et le comportement spectrophotométrique ultraviolet.

Il était difficile d'étendre ce résultat à d'autres nitro-α-cétones. En fait, nous avons constaté que la préparation connue ([3]) conduit à un mélange contenant du nitro-α-alcanol (10-20 %) indécelable par analyse pondérale, et non séparable par distillation.

Il était donc tout d'abord nécessaire de mettre au point une préparation conduisant à des composés purs. Les résultats des études polarographiques (confirmées par des électrolyses à potentiel contrôlé), spectrophotométriques ultraviolettes et par RMN concordent bien si l'on admet que la seule forme ionique détectée est nitro-énolate.

1. Mise au point des préparations. — Les conditions optimales ont été déterminées en suivant les réactions par spectrophotométrie ultraviolette. Nous augmentons la proportion de mélange oxydant et le temps de contact des réactifs. Par exemple, l'oxydation du nitro-1-butanol-2 est réalisée sur 0,66 mole de composé avec 1,75 mole de $Na_2Cr_2O_7$, 100 ml d'eau et 144 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). Les réactifs sont laissés en contact environ 10 h. On extrait le mélange réactionnel à l'éther, qui est ensuite évaporé; on obtient une huile qui est refroidie à — 50°C. La pâte obtenue est filtrée et nous recueillons ainsi des cristaux blancs qui sont lavés à l'acide sulfurique décinormal, F 24°C.

Les différents essais pour obtenir la nitro-α-cyclohexanone ([4]) pure ont échoué. Mais l'addition d'un défaut de méthylate à une solution éthérée de l'échantillon brut conduit au sel sodique pur.

2. Études en solution. — *a.* La présence de deux fonctions réductibles et l'instabilité des composés compliquent les *études polarographiques*. Dans la figure 1, nous portons les $E_{1/2} = f(\text{pH})$ des vagues les plus réduc-

tibles, attribuables essentiellement à la réduction du groupement nitré pour $C_2H_5COCH_2NO_2$. Pour



les courbes ont la même morphologie et les valeurs des $E_{1/2}$ sont assez voisines (écart maximal : 0,1 V). Sur la figure 2, nous représentons la hauteur de ces vagues en fonction du pH. Tous ces composés, comme prévu, sont moins réductibles que l'ω-nitroacétophénone ([3]) et l'allure des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est nettement différente. En effet, pour l'ω-nitro-

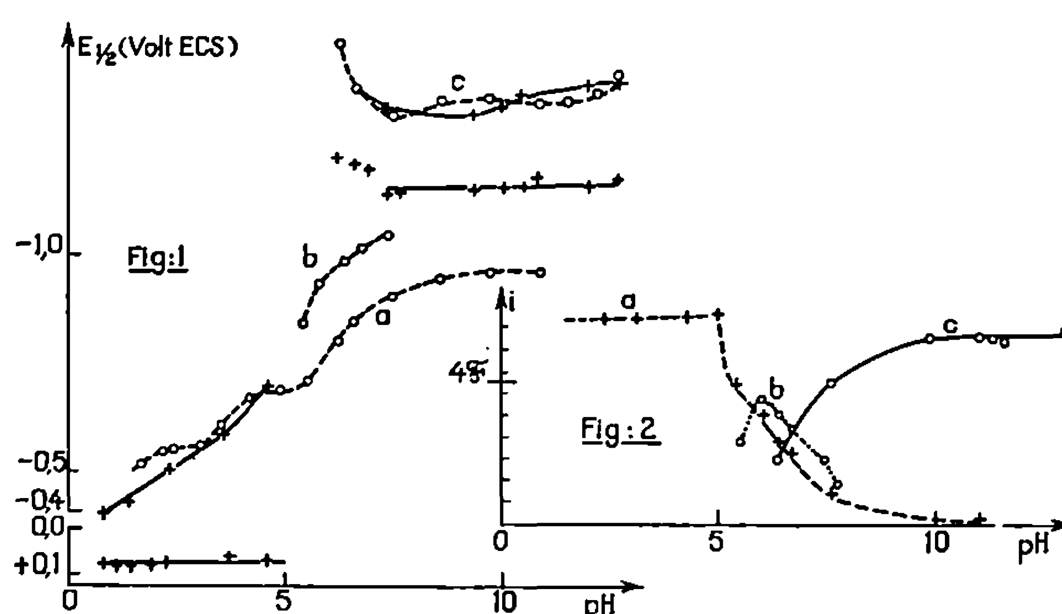


Fig. 1. — $E_{1/2} = f(\text{pH})$ pour la nitro-1-butanone-2 (o - - - o) et la bromo-1-nitro-1-butanone-2 (+——+).

Fig. 2. — $i = f(\text{pH})$ pour la nitro-1-butanone-2.

acétophénone, nous observons en milieu acide une vague à caractère cinétique de $E_{1/2}$ très positif, dont la hauteur augmente avec le pH, et qu'on attribue à la réduction de NO_2 dans la forme nitro-énol, tandis que la vague la plus négative correspond à la réduction de NO_2 dans l'espèce céto-nitro. Ce phénomène, dû à la conjugaison avec C_6H_5, ne se retrouve pas chez les composés décrits ici.

Aux environs du pK mesuré par spectrophotométrie ultraviolette (tableau A), correspond une discontinuité dans la courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$. Nous remarquons que dans tous les cas il subsiste une vague en milieu alcalin dont la hauteur est supérieure à $4\mathcal{F}$. Ceci est confirmé par des électrolyses à potentiel contrôlé. La décomposition de l'entité électroréductible et des produits de réduction rend cette étude délicate, mais quelles que soient les conditions opératoires, le nombre d'électrons mis en jeu est toujours supérieur à 4 (par exemple dans NaOH N/10, $c = 5.10^{-3}$M, $E = -1,5$ V, le nombre moyen d'électrons est 6 pour la nitroacétone et 5,6 pour la nitro-1-butanone-2).

En solution diluée, l'acidification de l'ion régénère à tout pH 100 % de la nitrocétone.

Le comportement polarographique des nitro-α-cétones aliphatiques diffère de celui de l'ω-nitroacétophénone, mais la réduction électrochimique d'un dérivé gemhalogénonitré : la bromo-1-nitro-1-butanone-2 permet la généralisation des schémas proposés pour les dérivés ω, ω' halogénonitrés de l'acétophénone ([2]). En effet, le processus primaire de réduction est biélectronique pur (*fig.* 1) et correspond au départ de l'halogène : des électrolyses à potentiel contrôlé à différents pH, au niveau du premier palier (par exemple dans H_2SO_4 N/10, E = — 0,1 V, et dans NaOH N/10, E = — 1,3 V, à 7°C, où la vitesse d'hydrolyse est suffisamment lente) mettent en jeu $2e^-$ et engendrent quantitativement Br^- et la nitrobutanone ou son ion. La vitesse d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport à la cétone; elle est maximale aux environs du pK = 4,4 déterminé par spectrophotométrie ultraviolette. L'allure de la courbe colog $k = f$ (pH) est analogue à celle trouvée pour les dérivés de l'acétophénone ([2]).

TABLEAU A.

Spectres ultraviolets des ions des nitrocétones en solution aqueuse.

	λ_{max}.	ε.	λ_{max}.	ε.	pK (*).
Nitroacétone............	230 (nm)	4 000	324 (nm)	14 200	5,06
Nitro-1-butanone-2......	230	4 500	325	14 600	4,95
Nitro-3-butanone-2......	227	4 400	318	11 800	5,52
Nitro-1-cyclohexanone-2..	231	4 400	335	11 200	5,60

(*) t = 21°C, $\mu \# 0,60$.

b. La spectrophotométrie ultraviolette permet de mesurer les pK en traçant $\varepsilon = f$(pH) pour la bande située aux plus grandes longueurs d'onde (tableau A) et de suivre les cinétiques de dégradation. En milieu acide, il n'y a pas d'absorption dans cette région, il n'existe qu'une bande vers 275 nm ($\varepsilon \simeq 130$).

Le comportement spectrophotométrique ultraviolet en milieu organique est propre à cette catégorie de composés. Ils donnent tous une bande d'absorption dans la région 290-330 nm. Par exemple, pour la nitro-1-butanone-2, nous observons, à 21°C, $c = 5.10^{-4}$ M, dans l'hexane : λ_{max} = 296 nm (ε = 1750); le diméthylsulfoxyde (DMSO) : λ_{max} = 330 nm (ε = 1500); MeOH : λ_{max} = 326 nm (ε = 1500); $CHCl_3$: λ_{max} = 305 nm (ε = 1000). L'intensité de cette bande varie avec la polarité du solvant et croît avec la température et la dilution. Enfin, une solution méthanolique alcalinisée avec du méthylate donne une bande dont λ_{max} = 326 nm et l'intensité (ε = 13 750) sont très proches de celles observées pour l'ion en solution aqueuse (tableau A).

c. Les spectres de RMN des nitrocétones dans le DMSO-d_6 présentent un singulet correspondant aux deux protons gem-NO_2 (δ = 5,83, 5,88

et $6{,}60.10^{-6}$ respectivement pour la nitroacétone, la nitro-1-butanone-2 et l'ω-nitroacétophénone). Les sels sodiques dans le même solvant donnent un singulet (1 proton) à 6,58 et $6{,}67.10^{-6}$ pour les deux premiers; pour le sel de l'ω-nitroacétophénone, nous n'observons qu'un massif centré à $7{,}64.10^{-6}$.

3. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Ils s'expliquent bien si l'on admet pour ces composés les structures prépondérantes céto-nitro en milieu acide et nitro-énolate en milieu alcalin. En effet, les phénomènes observés par spectrophotométrie ultraviolette en milieu organique pur sont caractéristiques d'un équilibre céto-énol; nous n'avons jamais rencontré un comportement semblable avec aucun de tous les autres dérivés nitrés étudiés au laboratoire. Il est raisonnable d'admettre que nous gardons la même structure pour l'ion puisque les caractéristiques spectrales sont voisines; il est donc essentiellement nitro-énolate D'ailleurs les réductions électrochimiques confirment la présence de NO_2 (plus de 4 électrons mis en jeu).

Bien qu'il n'ait pas été possible de déceler par RMN, même en enregistrant des spectres à de faibles concentrations et à $t > 40°C$, la présence d'énol dans des milieux où le sel sodique serait soluble (tels que MeOD, butanol, N, N diméthylacétamide, DMSO-d_6, etc.), la position du proton gem NO_2 pour l'ion est en faveur de la structure nitro-énolate. En effet, pour la structure céto-nitronate on pourrait attendre un δ de l'ordre de $7\text{-}8.10^{-6}$ [exemple : $H—C(=NOH)—CH(=NO_2^-)$ et son bi-ion ([5])]. De plus, une étude sur les dérivés caractéristiques des nitro-α-cétones, qui sera publiée prochainement, nous apporte des preuves complémentaires en faveur de la structure nitro-énolate.

(*) Séance du 8 mars 1971.

([1]) H. FEUER et P. PIVAWER, *J. Org. Chem.*, 1966, p. 3152.
([2]) S. DESWARTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1969, p. 534.
([3]) C. HURD et M. NILSON, *J. Org. Chem.*, 1955, p. 927.
([4]) A. GRISWOLD et P. STARCHER, *J. Org. Chem.*, 1966, p. 357.
([5]) S. DESWARTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 545.

(Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la recherche du mécanisme de l'hydrolyse des bases de Schiff. Étude de quelques structures modèles.* Note (*) de MM. **Abderrezzak Mesli, Jean-Pierre Montheard** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Georges Champetier.

La cinétique de solvolyse des composés de structure générale 1 à 4 est suivie par analyse polarographique ou ampérométrique à différents pH. Discussion des résultats en fonction des paramètres structuraux.

Le mécanisme de l'hydrolyse des bases de Schiff apparaît caractérisé par sa complexité et par la spécificité propre à certains substrats. Une analyse critique de nombreux cas a été faite à plusieurs reprises [(1), (2), (3)] et nous avons publié une première Note (4) sur la famille $XC_6H_4CH=NC_6H_5$

Cette Note étend notre étude préliminaire à quatre séries de substrats : la série des benzalanilines substituées 1, les deux séries de bases dérivés de la pyridine 2 et 3 et celle des dérivés quaternisés à l'azote pyridinique 4 :



Les dérivés non encore connus présentaient les caractéristiques suivantes :

Série 1 : X = CN ($C_{14}H_{10}N_2$) : dérivé *méta*, huile jaune orange; dérivé *para*, F 69-71°C.

Série 2 : ($C_{12}H_{10}N_2$) : dérivé β, huile jaune.

Série 4 : ($C_{13}H_{13}N_2I$) : dérivé α, cristaux jaunes, F 151-152°C; dérivé β, cristaux jaunes, F 139-141°C; dérivé γ, cristaux marrons, F 100-102°C.

La cinétique de la réaction a été suivie par polarographie ou ampérométrie selon la technique décrite précédemment (4).

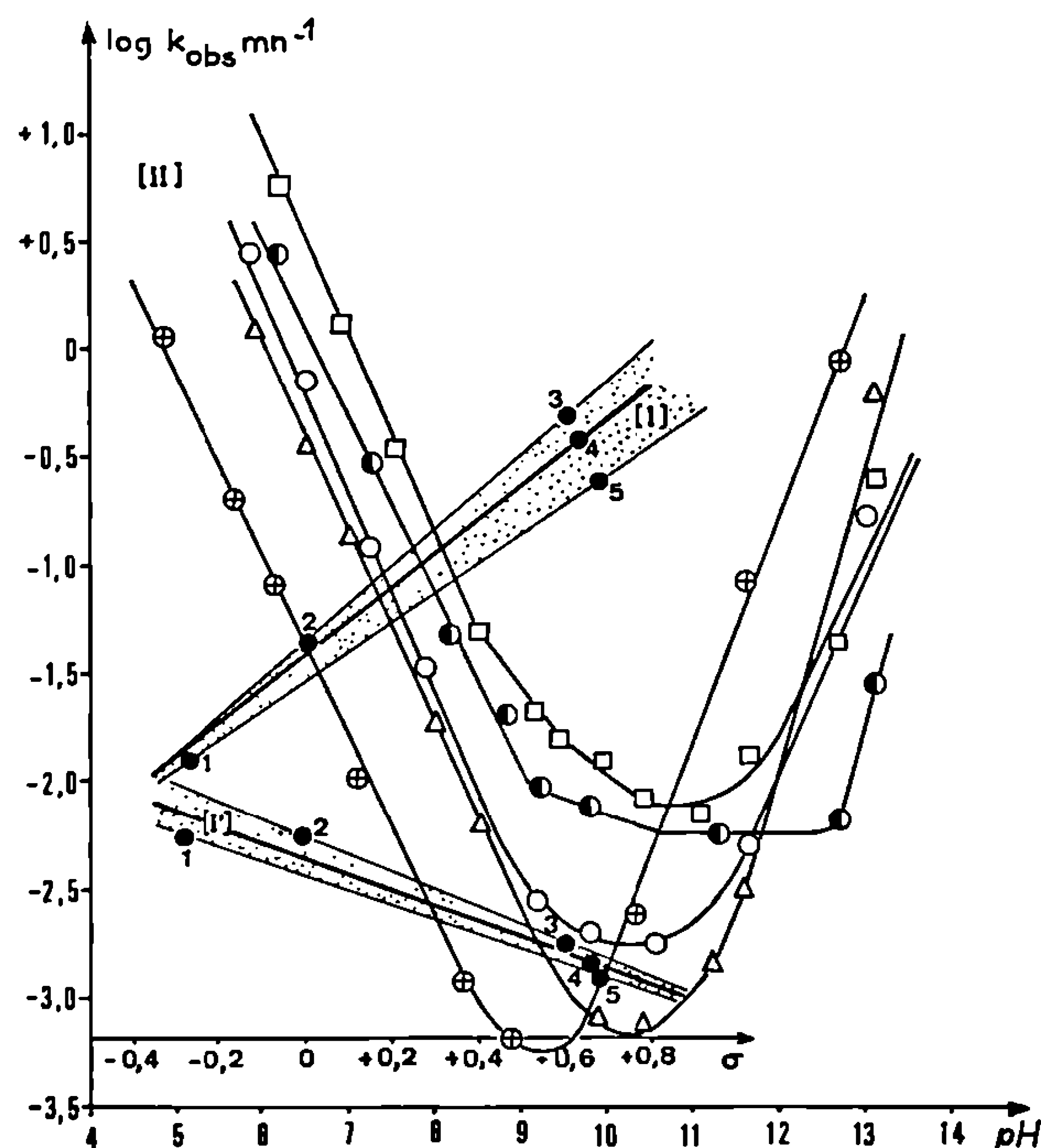
Caractéristiques polarographiques :

Série 1 : Pour X = *m*-CN la première vague a la pente théorique et la deuxième vague est normalement indépendante du pH. Pour X = *p*-CN, à pH 7,5 on observe deux vagues qui coalescent en une seule au-delà de pH 9.

Séries 2 et 3 : Ces composés donnent une seule vague dont les $E_{1/2}$ sont respectivement à pH 8 : *série* 2 (α-C_5H_4N, — 0,703 V; β-C_5H_4N, —0,905 V); *série* 3 (β-C_5H_4N, —1,042 V).

Par contre, le dérivé β de la *série* 4 présente deux vagues à des potentiels nettement plus positifs que la base correspondante.

HYDROLYSE DES BASES DE LA SÉRIE 1. — Plusieurs critères ont été retenus pour le choix des substituants (*p*-MeO; *m*-CN, *p*-CN) : *a.* large éventail d'effet électronique; *b.* absence de propriétés acidobasiques; *c.* non-électroactivité. Nous avons également étudié le cas du dérivé benchrotrénique $C_6H_5CH{=}N{-}(\pi\text{-}Cr(CO)_3C_6H_5)$ [5] car il a été établi récemment que la complexation du noyau benzénique par $Cr(CO)_3$



Graphes [I] et [I']. — Corrélation de Hammett, $\log k_{obs} = f(\sigma)$ pour la série 1 (X = ● 1, *p*-MeO; ● 2, H; ● 3, π-Cr (CO_3); ● 4, *p*-CN; ● 5, *m*-CN). [I], zone B à pH 13,25; [I'], zone P.

Graphe [II]. — Courbes $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ pour les séries 2, 3 et 4 : ◐, $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$; □, $\alpha(NC_5H_4)CH{=}NC_6H_5$; ○, $\beta(NC_5H_4)CH{=}NC_6H_5$; △, $C_6H_5CH{=}N(NC_5H_4)\beta$; ⊕, $\beta(CH_3\overset{\oplus}{N}C_5H_4)CH{=}NC_6H_5$, I⊖.

entraîne une modification de l'électronégativité du noyau benzénique analogue à celle d'un substituant $-NO_2$ [6] sans présenter l'inconvénient de l'électroactivité au cours des mesures polarographiques. La faible solubilité de ce dernier composé oblige à opérer à la concentration de 10^{-4} M/l [7].

Le graphique donnant les courbes $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ sera publié ultérieurement. Il montre tout d'abord que l'effet des substituants fortement électronégatifs [*m*-CN, *p*-CN, π-$Cr(CO)_3$] permet d'accéder à la branche « basique » (zone B) qui n'avait pu être explorée convenablement dans la Note précédente [4]. Par ailleurs, on note deux caractéristiques essen-

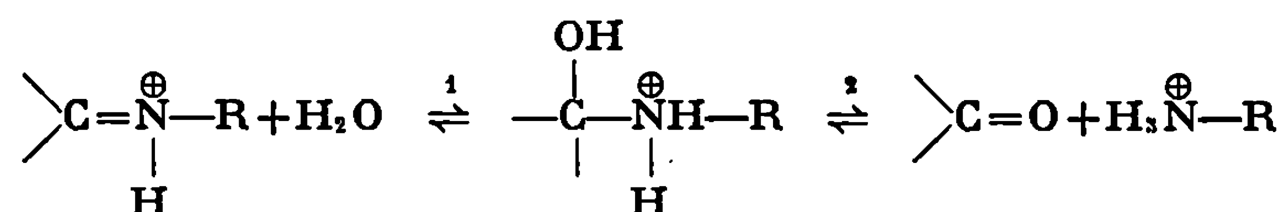
tielles : *a*. les substituants électronégatifs abaissent le « plateau » de la courbe (zone P); *b*. ils déplacent globalement la courbe vers les pH faibles. Ces perturbations sont analogues à celles observées dans la série $XC_6H_4CH=NC_6H_5$ [4].

Dans les deux cas *le graphe qui décrit le milieu du plateau de la famille de courbes tourne sa concavité vers les pH faibles.*

Étant donné que la longueur des plateaux reste comparable et que les pentes de la branche acide (zone A) et de la branche basique (zone B) sont sensiblement les pentes théoriques, on en déduit immédiatement que l'effet des substituants s'inverse lorsque l'on passe de la zone B aux zones P et A. Les graphes I et I′ indiquent d'ailleurs que le ρ de la corrélation de Hammett est positif ($\rho = + 1{,}56$) pour la zone B est négatif ($\rho = - 0{,}74$) pour la zone P.

Ce résultat nous semble un critère décisif en faveur du mécanisme qui a été avancé [8] pour l'étape déterminante; en zone B : attaque de OH^- sur la base $\left(\rangle C=NR\right)$; zone P : attaque de OH^- sur la base protonée $\left(\rangle C=\overset{\oplus}{N}HR\right)$; zone A : attaque de H_2O sur la base protonée. L'inversion de l'effet du substituant en passant de la zone B à la zone P s'interprète au mieux si le substrat qui subit l'attaque change de nature.

Au-dessus de pH 7 la courbe relative à la base benchrotrénique se situe dans la zone normalement attendue, et les points relatifs au groupe $Cr(CO)_3$ se placent près de la droite de la corrélation de Hammett. Par contre, on note, pour cette base, vers pH 7, une brusque variation de la pente de la droite correspondant à la catalyse acide. Ce phénomène analogue à celui déjà signalé pour $X = p$-Cl [8] et pour $X = p$-NMe_2 [4] dans la série $XC_6H_4CH=NC_6H_5$ reflète indiscutablement un changement de mécanisme. Nous suggérons que, dans le cas du dérivé benchrotrénique, on assiste à une inversion de l'étape déterminante (étape 1 vers les pH élevés, étape 2 vers les pH faibles).



Cette hypothèse qui revient à supposer une stabilité accrue pour le carbinol-amine protoné est suggérée par l'analogie entre ce carbinol-amine protoné et les ions carbonium du type $(\pi\text{-}Cr(CO)_3C_6H_5)CH_2^{\oplus}$ dont on connaît la stabilité anormale.

HYDROLYSE DES BASES PYRIDINIQUES 2, 3 ET 4. — Le graphe II donne les courbes $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ pour les dérivés qui ont été étudiés. On note tout d'abord un rétrécissement sensible de la zone P et le déplacement global attendu des courbes vers l'origine. Ce déplacement est

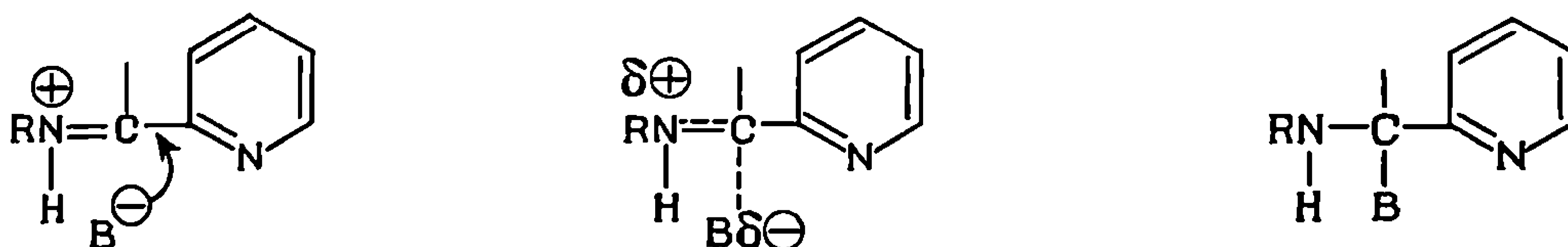
important pour les deux bases β-$NC_5H_4N{=}CHC_6H_5$ et β-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$. Il traduit la forte électronégativité du reste β-pyridile et on notera qu'il est du même ordre de grandeur pour les deux bases. La courbe relative au dérivé β-$\overset{\oplus}{N}C_5H_4CH{=}NC_6H_5$, $I^{\ominus}$ montre une nouvelle accentuation



CH_3

du déplacement. Cet effet est conforme à un accroissement de l'électronégativité par quaternisation.

La position relative à la base α-$NC_5H_4CH{=}NC_6H_5$ semble par contre surprenante si l'on envisage uniquement la très forte électronégativité du reste α-pyridile. Cette anomalie n'est qu'apparente. En effet, l'étape déterminante du mécanisme peut être schématisée selon ($B^{\ominus}$ nucléophile) :



et il apparaît nettement que, par suite des possibilités de conjugaison, l'azote pyridinique contrarie ce transfert déterminant par suite de son effet mésomère.

Les autres bases du type 2, 3 et 4 sont actuellement à l'étude. Certains dérivés quaternisés montrent des anomalies importantes qui seront décrites et interprétées ultérieurement.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) W. P. Jencks, *Progress in Physical organic chemistry*, 2, p. 63 et suiv. (Int. Publ., 1964, New-York).

(2) E. H. Cordes et W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2843.

(3) R. L. Reeves, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3129.

(4) A. Mesli et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 838.

(5) E. Mostardini, F. Calderazzo et R. Ercoli, *Chim. e Ind.*, 42, 1960, p. 1231.

(6) J. Besançon et J. Tirouflet, *Rev. Chim. Min.*, 5, 1968, p. 363.

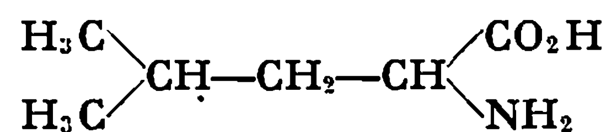
(7) k_{obs} reste invariant entre 10^{-3} et 10^{-4} M/l dans la zone neutre mais varie légèrement dans les zones A et B.

(8) E. H. Cordes et W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 832.

(A. M. et J. P. H. : *Département de Chimie,*
Faculté des Sciences,
Alger, Algérie;
J. T. : *Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
2, *boulevard Gabriel*, 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décarboxylation de la leucine en présence d'une cétone*. Note (*) de MM. **Michel Malherbe** et **Georges Chatelus**, présentée par M. Georges Champetier.

A la suite des travaux de l'un de nous [1], nous étudions la décarboxylation d'un acide α-aminé, la leucine



en présence d'une cétone, et nous cherchons à préciser l'influence, d'une part du milieu réactionnel (solvant), d'autre part de la concentration et de la nature de cette cétone, sur la vitesse de départ du gaz carbonique.

On constate que, pour des parties importantes de son cours, la réaction obéit à une loi cinétique d'ordre 1. En effet, dans les intervalles considérés, la courbe représentant la fonction

$$\text{Log}\,\frac{1}{1-D} = f(t)$$

est une droite, D étant le rapport molaire CO_2 apparu/CO_2 théorique à l'instant t. Le coefficient angulaire k de cette droite est la constante de vitesse du départ de gaz carbonique.

Nous indiquons pour chaque essai la valeur moyenne ainsi obtenue pour k.

1. Influence du solvant. — Nous choisissons comme catalyseur l'acétophénone déjà connue [1] comme un bon agent de décarboxylation de la leucine.

A côté d'un solvant protique, le triéthylèneglycol (TEG), nous utilisons divers solvants polaires aprotiques tels que l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvants déjà employés par Gautret [2] pour décarboxyler des bases de Schiff de la lysine et par Emoto [3] pour décarboxyler l'*o*-méthylsérine.

Conditions des essais : Leucine : 1 g; 0,00764 mole. Acétophénone : 1,20 g; 0,01 mole. Solvant : quantité suffisante pour un volume total de 50 cm³ à 125°C. Température de réaction : 125°C (thermostat).

Tableau I.

Solvant.	D % en 2 h.	$10^4\,k$ (s^{-1}).
Hexaméthylphosphotriamide (HMPT)	89	3,8
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	81	2,9
Tétraméthylènesulfoxyde	60	1,8
Diméthylformamide (DMF)	63	1,6
N-méthyl-2 pyrrolidone	50	1,3
Carbonate d'éthylène	28	0,6
Tétraméthylènesulfone (sulfolane)	22	0,4
Triéthylèneglycol (TEG)	26	0,4
Quinoléine	13,5	0,2

Un courant d'azote, dont le débit est maintenu constant, entraîne le gaz carbonique qui est fixé sur de la chaux sodée dont on mesure l'augmentation

de masse en fonction du temps. La leucine étant très peu soluble dans le milieu constitue une phase solide.

Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Le HMPT et le DMSO sont les deux meilleurs solvants, ce qui est dû, pensons-nous à leur basicité.

2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CÉTONE. — Les essais sont effectués dans le HMPT, leurs conditions sont celles du paragraphe 1, seule variant la concentration en acétophénone. Les résultats sont donnés dans le tableau II, R désigne le rapport molaire initial acétophénone/leucine, le dernier essai (R = 50,7) étant effectué dans l'acétophénone pure.

TABLEAU II.

R.	D % en 2h.	$10^4 k$ (s^{-1}).
0	15,5	0,2
0,17	50	0,8
1,31	89	3,8
3,28	–	5,0
5,45	91	5,3
10,9	98	6,7
16,4	93,5	5,4
21,8	93	5,1
27,3	94	4,6
38,2	74	2,8
49,1	47	0,9
50,7	40,5	0,8

La vitesse de décarboxylation croît très rapidement avec R et passe par un *maximum* au voisinage de R = 11.

3. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CÉTONE. — Les conditions des essais sont celles du paragraphe 1.

a. Essais effectués dans le HMPT. — Les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Cétone.	D % en 2h.	$10^4 k$ (s^{-1}).
Acétophénone	89	3,8
m-nitroacétophénone	87	3,2
Propiophénone	71	1,85
Benzylméthylcétone	68	1,8
Benzophénone	48	1,15
Pivalophénone	39	0,9

b. Essais effectués dans le DMSO. — Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

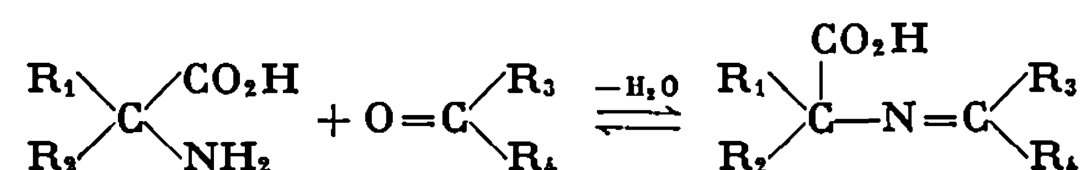
TABLEAU IV.

Cétone.	D % en 2h.	$10^4 k$ (s^{-1}).
Fluorénone	94	4,5
Acétophénone	81	2,9
Cycohexanone	39	1,25

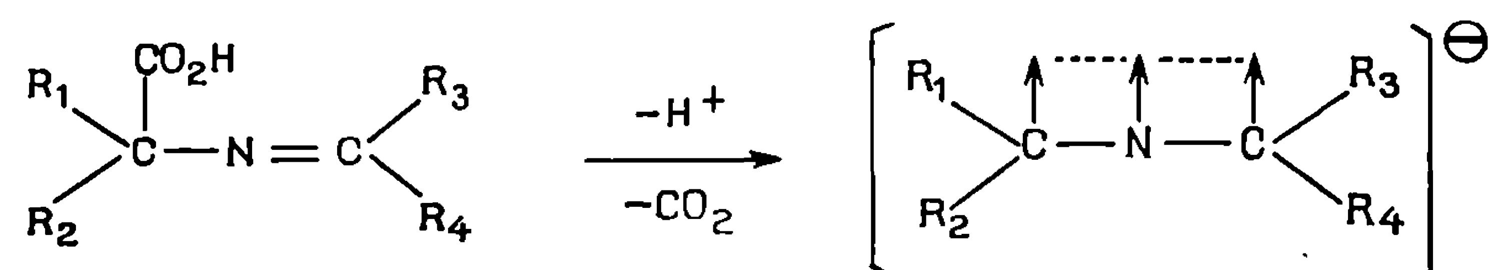
On remarque que la fluorénone est particulièrement active, plus encore que l'acétophénone.

Dans tous les cas nous isolons une seule amine de décarboxylation, l'isoamylamine caractérisée par son chlorhydrate et par chromatographie sur couches minces.

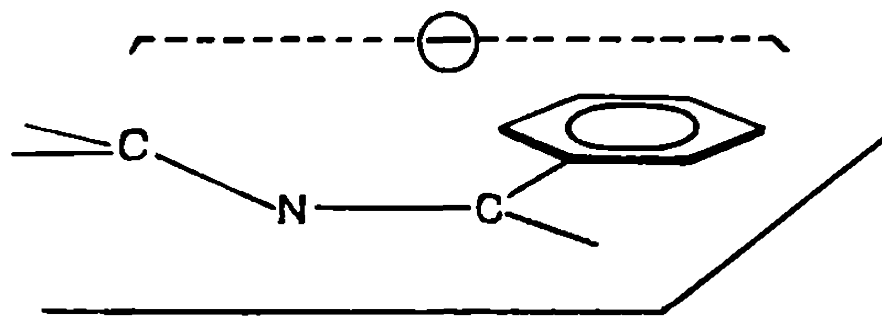
Nous admettrons avec Baddar (4) que la décarboxylation se produit sur la base de Schiff issue de la condensation de l'acide aminé avec la cétone :



La décarboxylation de cet acide α-iminocarboxylique est plus facile que celle d'un acide α-aminé, parce que l'arrachement de CO_2 conduit à un carbanion mésomère stabilisé par délocalisation de la double liaison du groupe azométhine et de la charge :

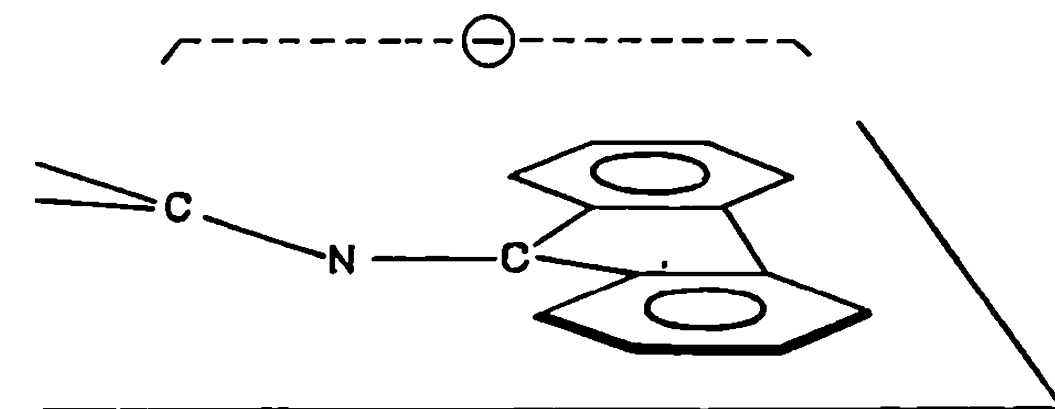


Cette stabilisation sera accrue si un noyau aromatique participe à la conjugaison, ce qui suppose la planéité de l'ensemble suivant :



Cette conformation est stériquement possible dans les cas de l'acétophénone et de la fluorénone, la stabilisation du carbanion étant supérieure

pour la seconde comme l'indique la figure :



Ceci pourrait expliquer la grande réactivité de ces deux cétones.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) G. CHATELUS, *Thèse Doctorat d'État*, Clermont-Ferrand, 1962; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2524.

(2) G. GAUTRET, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Clermont-Ferrand, 1968; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4421.

(3) S. EMOTO et M. ANDO, *J. Agr. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1961, p. 667 et 957.

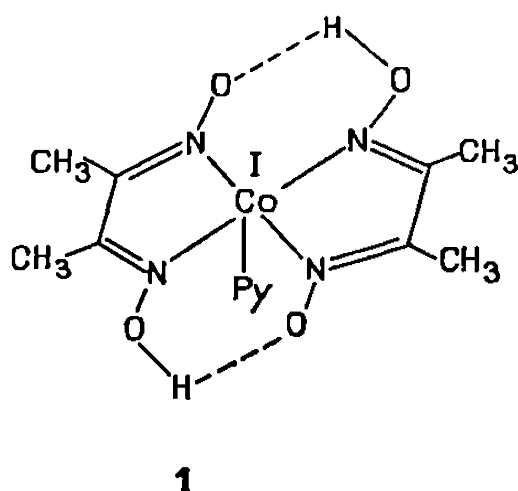
(4) F. G. BADDAR et Z. ISKANDAR, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 136; 1954, p. 203 et 209 et 1956, p. 4293; *Nature*, 167, 1951, p. 1069.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

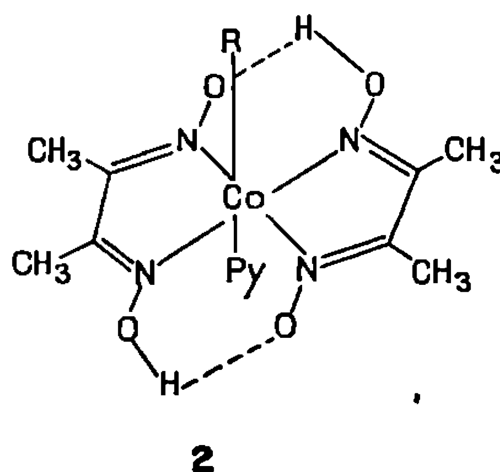
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation de complexes du cobalt (I) par les sels d'ammonium quaternaires.* Note (*) de Mme **Claude Bied-Charreton** et M. **Alain Gaudemer**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réaction de la (pyridinato) cobaloxime (I) 1 avec les sels d'ammonium quaternaires conduit aux alcoylcobaloximes 2. L'alcoylation de 1 peut également être réalisée par les amines tertiaires en présence d'acétylènedicarboxylate de méthyle. Un mécanisme possible pour cette dernière réaction est proposé.

Au cours de la méthylation biochimique de l'homocystéine en méthionine, catalysée par la méthionine-synthétase de *E. coli*, on a montré [1] que le groupement méthyle du N-méthyl-5 tétrahydrofolate était transféré sur le cobalt monovalent de la vitamine B_{12s} associée à la protéine, pour donner un complexe méthylé sur le cobalt. Ce dernier sert d'agent de méthylation de l'homocystéine. Cette réaction enzymatique nécessite aussi la présence d'un autre cofacteur : la S-adénosylméthionine dont le rôle serait d'effectuer la première méthylation de la vitamine B_{12s} [2]. Le mécanisme du transfert du groupe méthyle entre le N-méthyl-5 tétrahydrofolate et la vitamine B_{12s} n'a pas encore été élucidé.



1



2

Pour cette raison, nous avons entrepris d'étudier les réactions de complexes de cobalt (I), les cobaloximes (I), modèles chimiques de la vitamine B_{12s}, avec des sels d'ammonium quaternaires [3].

1. Alcoylation de la (pyridinato)cobaloxime (I) par les sels d'ammonium quaternaires. — Après avoir vérifié, en accord avec les résultats de Schrauzer et coll. [4], que les amines tertiaires n'alcoylaient pas la cobaloxime (I), nous avons étudié la réaction de la (pyridinato) cobaloxime (I) sur les sels d'ammonium quaternaires.

L'addition d'iodure de triméthylbenzylammonium à une solution méthanolique de (pyridinato) cobaloxime (I) préparée d'après Schrauzer [5],

TABLEAU.

Spectres de RMN des alcoylcobaloximes.
s : singulet; t : triplet; q : quadruplet; m : multiplet.

	R.	Déplacements chimiques de R en 10^{-6}.	CH_3 (DMG).
3.	R=—CH_2—C_6H_5..........	s. 2,83 m. 6,9	s. 1,93
4.	R=—CH_3.................	s. 0,81	s. 2,13
5.	R=—CH_2—CH_3...........	t. 0,34 q. 1,73	s. 2,13

conduit à la formation de benzyl (pyridinato) cobaloxime 3 (Rdt 45 %) identifié par comparaison avec un échantillon authentique : même R_f en chromatographie sur couche mince et même spectre de RMN (tableau).

La (pyridinato) cobaloxime (I) réagit aussi, mais plus lentement, avec l'iodure de diméthylpipéridinium pour donner la méthyl (pyridinato) cobaloxime 4 identique à un échantillon authentique (tableau).

Comme on pouvait s'y attendre, le radical benzyle est transféré beaucoup plus rapidement que le radical méthyle.

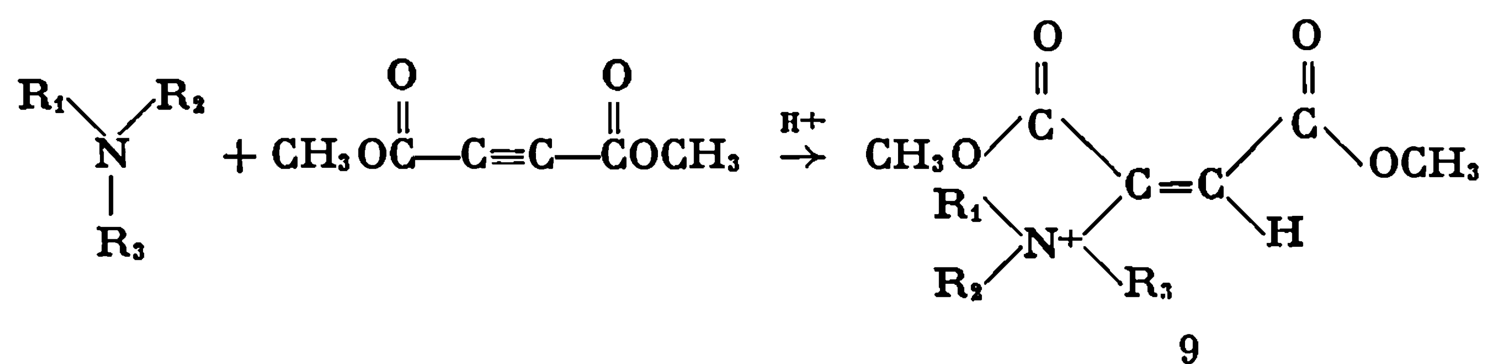
2. ALCOYLATION DE LA (PYRIDINATO) COBALOXIME (I) 1 PAR LES AMINES TERTIAIRES EN PRÉSENCE D'ACÉTYLÈNEDICARBOXYLATE DE MÉTHYLE. — En présence d'un équivalent d'acétylènedicarboxylate de méthyle, nous avons observé que la (pyridinato) cobaloxime (I) pouvait être alcoylée à température ordinaire, dans le méthanol, par certaines amines aliphatiques tertiaires avec formation de l'énamine dérivée de l'ester maléique.

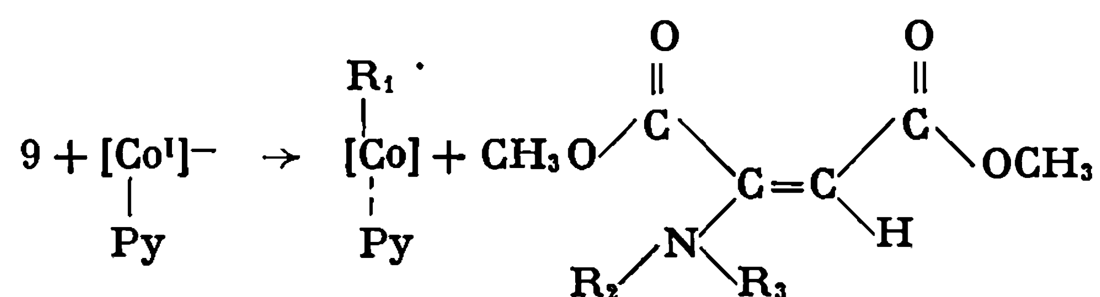
Ainsi, avec la N, N-diméthylbenzylamine, on obtient la benzyl (pyridinato) cobaloxime 3 et l'énamine 6. La même réaction, effectuée en utilisant la N-méthylpipéridine, conduit à la méthyl (pyridinato) cobaloxime 4 et au composé 7. Enfin, la réaction de la (pyridinato) cobaloxime (I) sur la triéthylamine en présence d'acétylènedicarboxylate de méthyle, conduit à l'éthyl (pyridinato) cobaloxime 5 et à l'énamine 8.

Les produits de ces réactions ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silicagel. Les alcoylcobaloximes ont été identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques (tableau). Pour caractériser les énamines nous les avons préparées par la méthode de Winterfeldt [(6), (7)].

Le mécanisme que nous proposons pour cette dernière réaction est analogue à celui décrit par Winterfeldt (6) pour expliquer l'alcoylation du cyanacétate d'éthyle par la N-méthyl- ou la N-benzylmorpholine en présence de propiolate de méthyle. La première étape serait la formation du sel d'énammonium 9 par addition de l'amine à la triple liaison activée de l'ester. Cet intermédiaire qui possède un azote quaternaire est capable

d'alcoyler la cobaloxime (I) pour conduire à l'alcoylcobaloxime et à l'énamine.





3. $R_1 = —CH_2—C_6H_5$; 6. $R_2 = R_3 = —CH_3$;
4. $R_1 = —CH_3$; 7. $R_2, R_3 = —(CH_2)_5—$;
5. $R_1 = —CH_2—CH_3$; 8. $R_2 = R_3 = —CH_2CH_3$.

Ces différents résultats montrent que, malgré la nucléophilie très grande de la cobaloxime (I) ([8]), celle-ci ne réagit pas avec les amines tertiaires. Pour qu'il y ait alcoylation, il semble nécessaire que celles-ci soient activées en sels d'ammonium quaternaires.

Pour expliquer le transfert du méthyle de l'azote N-5 du N-méthyl-5 tétrahydrofolate au cobalt de la vitamine B_{12s}, on est donc amené à supposer que cet azote est transformé en ammonium quaternaire. Cette activation pourrait être accomplie par la S-adénosylméthionine dont on connaît le rôle comme agent de méthylation biochimique ([9]).

Ce travail a bénéficié d'une bourse de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) R. L. Blakley, *The biochemistry of folie acid and relaled pteridins*, J. Wiley, Interscience, New York, 1969.
([2]) R. T. Taylor et H. Weissbach, *Arch. Biochem. Biophys.*, 129, 1969, p. 745.
([3]) J. H. Brewster et E. L. Eliel, *Org. Reactions*, 7, 1953, p. 99.
([4]) G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3607.
([5]) G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3738.
([6]) E. Winterfeldt, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1952.
([7]) E. Winterfeldt, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2526.
([8]) G. N. Schrauzer, E. Deutsch et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2441.
([9]) G. L. Cantoni, *Transmeihylation and methionine biosynthesis*, F. K. Shapiro and F. Schlenk ed., University of Chicago Press, Chicago, 1965.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique du proton de quelques oximes terpéniques.* Note (*) de MM. **Z. William Wolkowski, Jacques Cassan, Lucien Elegant** et **Marcel Azzaro**, présentée par M. Henri Normant.

La résonance magnétique nucléaire a permis d'attribuer, comme dans le cas des oximes linéaires, les signaux dans une série d'oximes terpéniques. L'étude quantitative met en évidence que l'existence d'une forme syn ou anti n'est pas modifiée de manière importante suivant le milieu réactionnel utilisé pour l'oximation à partir des cétones correspondantes.

Dans une étude générale sur la structure des oximes terpéniques, dont l'un d'entre nous a étudié la fragmentation par spectrométrie de masse ([1]), nous avons envisagé de mettre en évidence les formes syn et anti et d'analyser les spectres en fonction de l'anisotropie magnétique signalée par G. Slomp et W. J. Wetcher ([2]), pour une oxime cyclique et mettant en jeu les déplacements chimiques des protons se trouvant à proximité de la fonction oxime. Cette méthode nous a paru concluante pour la menthone oxime, l'isomenthone oxime, la carvone oxime et l'oxime du camphre.

L'anisotropie du groupement oxime joue sur les protons portés par le carbone en α de la fonction. L'effet de solvatation sur ces composés par des solvants tels que C_6H_6 et DMSO par rapport à un solvant inerte de référence, comme le CCl_4 ou $CDCl_3$, a été étudié largement [([2]), ([3]), ([4])]. Des données numériques pour l'effet de solvant dans le benzène ont pu être établis par Z. W. Wolkowski ([5]) à partir des valeurs données par C. E. Johnson ([6]) et Bovey sur les courants de cycle.

En s'appuyant sur ces résultats, nous avons déterminé les déplacements chimiques des protons dans le couple de solvants C_6D_6 et $CDCl_3$. Les données spectrales, sous forme de déplacements relatifs $\Delta\delta = \nu(CDCl_3) - \nu(C_6D_6)$, sont liés à la position des protons considérés par rapport au groupement oxime, et présentent des variations notables comme dans le cas de l'oxime de l'isophorone ou de la 4.4-diméthylcyclohexénone ([5]).

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau.

Signalons pour l'isomenthone oxime, un spectre identique à celui de la menthone oxime.

Il apparaît dans ce tableau que l'on peut établir dans le cas de la menthone oxime, la trace du plan nodal qui coupe grossièrement le cycle en deux zones de déplacements opposés.

Dans le cas de l'oxime du camphre [(7), (8)], nous avons une seule forme syn par rapport au méthyle en 10. Compte tenu de la structure bloquée de ce composé, il est intéressant de noter une grande différence entre les protons *endo* et *exo* en 3.

TABLEAU.

COMPOSES	SOLVANT	CONFIGURATION	DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN cps							
			H_2	H_4	$Me_{9\,10}$					
	CD Cl_3	anti (a)	120	183	69					
	C_6D_6		132	195	69					
			H_3	H_4	H_6	Me_7	Me_9	H_{10}		
NOH	CD Cl_3	anti (b)	135	195	363	111	106	288		
	C_6D_6		120	200	342	117	91	283		
			endo H_3	exo H_3	H_4	H_5	H_6	Me_9	Me_{10}	Me_8
	CD Cl_3	syn (c)	123	158	74	108	96	57	62	50
	C_6D_6		125	161	64	93	84	39	62	39

(*a*) Par rapport à l'isopropyle en 4;
(*b*) » au méthyle en 1;
(*c*) » » en 1.

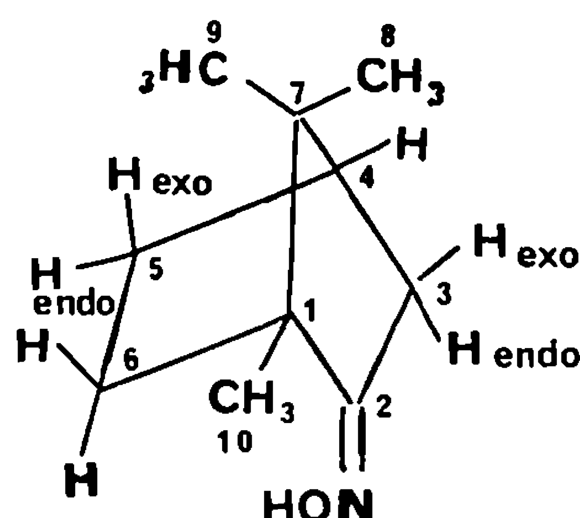
Ils sont couplés entre eux avec un couplage géminal de —17,5 c/s. Le couplage vicinal avec le proton 4 est stétéospécifique et peut être relié à la variation angulaire selon la courbe de Karplus (9). Le proton *endo* n'est pas couplé laissant ainsi déduire un angle de 90° entre les deux protons. Le proton *exo* est couplé avec une constante de 4,0 c/s, ce qui correspond à un angle entre 40-60°. En plus, ce proton *exo* est relié par un couplage lointain « en W » (10) avec le proton *exo* en 5; J — 2,5 c/s.

L'attribution se trouve confirmée par l'effet de solvant. Le plan nodal dans le benzène (5) traverse la molécule approximativement sur les car-

bones 1 et 3. Ainsi, le méthyle 9 est plus fortement déplacé vers les hauts champs que le méthyle 8, alors que le méthyle 10 est déplacé vers les bas champs. Il reste, néanmoins, une certaine ambiguïté dans l'attribution des méthyles 9 et 10.

Nous espérons levé ces ambiguïtés et confirmer notre analyse grâce à une étude en cours concernant l'effet du tris-dipivalométhanate d'europium, $Eu_3(DPM)_3$ en RMN ([11]) sur les oximes linéaires et cycliques ([12]).

Les oximes ont été préparées par addition du chlorhydrate d'hydroxylamine dans des conditions de pH différent. Les oximes ont été séparées du milieu par filtration et n'ont subi aucune variation de température au cours de la recristallisation.



Nous partons d'une molécule de cétone sur une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de $BaCO_3$ ([13]), de $NaHCO_3$, Na_2Co_3, NaOH [([14]), ([15])]. Pour deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de NaOH ([14]), acétate de sodium ([16]) et enfin avec le réactif de Crismer ([17]).

Les spectres ont été réalisés sur un appareil Varian HA.60.A.

Nous avons pu établir à partir des spectres des oximes préparées dans des conditions « variant » notamment par le pH du milieu oximant, que la constance d'un isomère est caractéristique de la molécule et non de la méthode d'oximation.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) J. Cassan, A. Cambon et M. Azzaro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3624.
(2) G. Slomp et W. J. Wetcher, *Chem. and Ind.*, 41, 1962.
(3) P. Laszlo, *Progress in NMR Spectroscopy*, 3, Pergamon Press, 1967.
(4) G. J. Karabatsos, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3347.
(5) Z. W. Wolkowski, N. Thoai et J. Wieman, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 93-96.
(6) C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 19, 1958, p. 1012.
(7) J. Meinwald, Y. Meinwald et T. N. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2513.

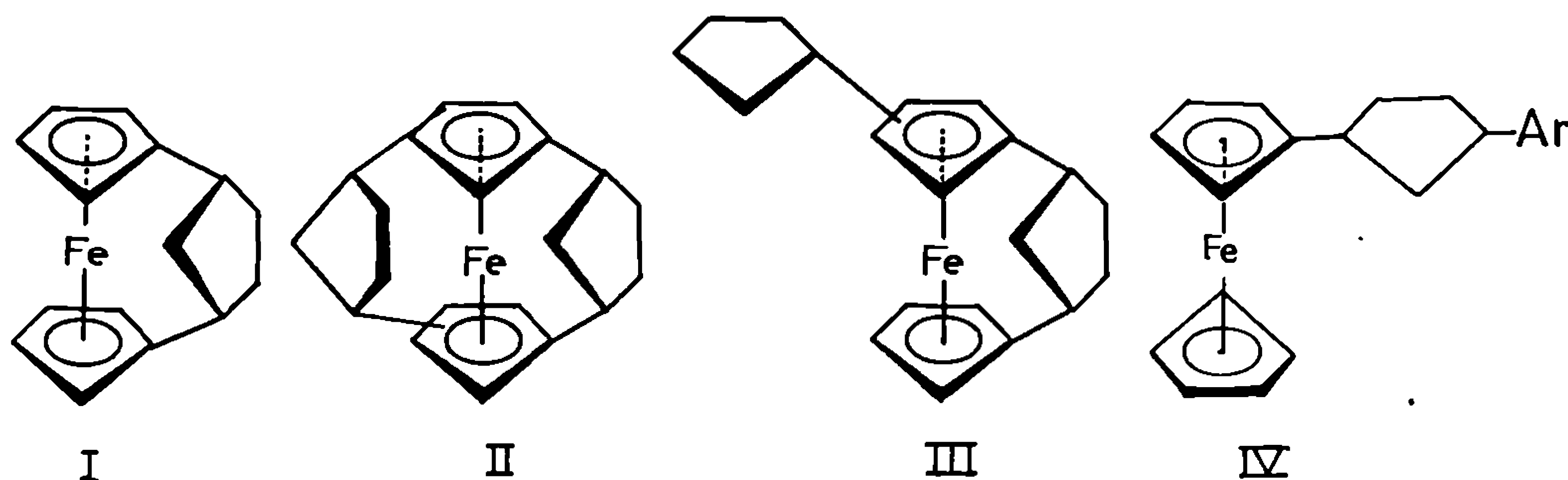
(8) P. Laszlo et P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1171.
(9) J. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.
(10) S. Sternhell, *Quart. Rev.*, 23, n° 2, 1969, p. 236-270.
(11) J. K. Sanders, *Chem. Com.*, 1970, p. 422.
(12) W. Wolkowski, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
(13) J. Schmidt et J. Soll, *Berl.*, 40, 1907, p. 2455-2458.
(14) K. V. Auwers, *Berl.*, 22, 1889, p. 605.
(15) P. Laurent et P. Montheard, *Traité de Grignard* (*oximes*), 1948, p. 653.
(16) G. Vavon et Anziani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1935, p. 2085.
(17) P. Billon, *Ann. Chim.*, 10, 1927, p. 7-318.

(Z. W. W. : *Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, 75-Paris,* 5e;
J. C., L. E. et M. A. : *Laboratoire de Chimie physique organique, Faculté des Sciences,* 06-*Nice, Alpes-Maritimes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la structure du [cyclopentylène-1".3"]-1.1' ferrocène et de quelques dérivés obtenus par action du benzène sur le ferrocène.* Note (*) de MM. **Didier Astruc** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

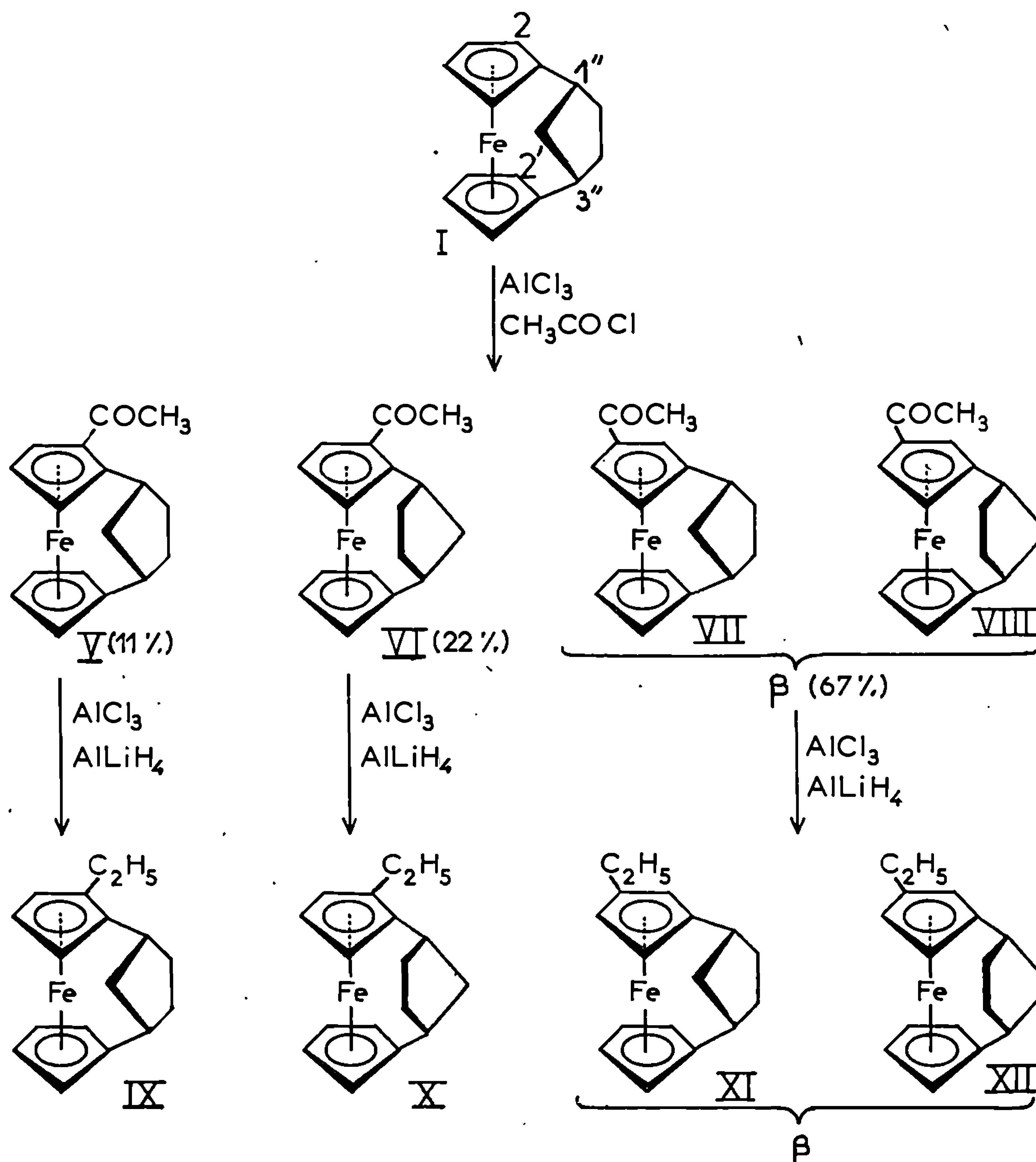
La structure du [cyclopentylène-1".3"]-1.1' ferrocène (I) est confirmée par voie chimique et par étude RMN. Les structures d'autres produits isolés par action de dérivés benzéniques sur le ferrocène en présence de $AlCl_3$ sont déduites de celle de (I) et des études de RMN.

Les sels de cyclopentadiényl-fer-benzène sont préparés par action du benzène sur le ferrocène en présence de $AlCl_3$ et de poudre d'aluminium [1]. Au cours de ces réactions, le cycle cyclopentadiényle libéré réagit sur le ferrocène et conduit à plusieurs composés. Les structures de certains de ces produits ont été étudiées, mais les résultats sont divergents [[2], [3], [4]]. Nous avons repris cette réaction et isolé, après chromatographie sur colonne d'acide silicique, quatre composés : (I) ($C_{15}H_{16}Fe$), F 140°C; (II) ($C_{20}H_{22}Fe$), F 190-193°C; (III) ($C_{20}H_{24}Fe$); (IV) (Ar = *m*-xylyl) ($C_{23}H_{26}Fe$), $É_{0,4}$ 230-232°C. Les produits (I) et (IV) (Ar = C_6H_5) ont déjà été signalés et leurs structures ont été proposées par Cottis et Rosenberg [4].



La structure avancée par ces auteurs pour (I) correspond au (cyclopentylène-1".3")-1.1' ferrocène. Le spectre infrarouge [4] et le spectre de masse sont en accord avec cette structure. Le spectre RMN est plus difficile à interpréter dans cette hypothèse. En effet, en utilisant $CDCl_3$ comme solvant, on observe deux massifs pour les protons ferrocéniques; l'un correspond à six protons ($\tau = 6,06$) et l'autre à deux protons ($\tau = 6,21$) Avec CCl_4 comme solvant, le spectre à même allure [4], mais avec le benzène on observe trois massifs : un correspondant à quatre protons ($\tau = 5,90$) et deux autres de même intensité pour les quatre autres protons ($\tau = 6,05$ et 6,20). Les signaux situés à 6,05 et 6,20 correspondent aux protons 2.2' et 5.5' situés en α du pont cyclopentylène, mais il est difficile d'attribuer le signal situé

à 6,20 aux protons 2.2′ plutôt qu'aux protons 5.5′. Aussi nous avons acétylé (I) selon la méthode de Friedel et Crafts et étudié les spectres RMN des cétones obtenues et des carbures résultant de leur réduction par $LiAlH_4$-$AlCl_3$. L'ensemble de ces réactions est schématisé dans le tableau.



La chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : éther-éther de pétrole 1-1) permet de séparer le mélange des cétones (V) et (VI) (33 %), du mélange des cétones (VII) et (VIII) (66 %). Par chromatographie sur plaque préparative de gel de silice (éluant : éther-éther de pétrole 100-5) nous avons séparé les cétones (V) et (VI), mais toutes nos tentatives de séparation de (VII) et (VIII) ont échoué.

Caractéristiques des cétones ($C_{17}H_{18}OFe$) : (V), F 162°C; (VI), F 101-102°C; mélange (VII) et (VIII), F 99-103°C.

Caractéristiques des carbures ($C_{17}H_{20}Fe$) : (IX), $É_{0,8}$ 132-134°C; n_D^{25} 1,607; (X), F 59°C; mélange (XI) et (XII), $É_{0,4}$ 150-151°C.

STRUCTURE DES CÉTONES ET DES CARBURES. — L'étude physicochimique de ces composés permet de leur attribuer les structures indiquées au tableau.

Tout d'abord la position de la fonction cétone en α ou en β du pont cyclopentylène se déduit des données RMN ([5]). Les spectres de (V) et (VI) montrent l'existence d'un seul proton fortement déblindé par rapport à l'ensemble des protons ferrocéniques (respectivement $\tau = 5,42$ et 5,37) alors que pour (VII) et (VIII) on observe un massif correspondant à deux protons déblindés ($\tau = 5,36$). La position du groupement éthyle sur les carbures et par voie de conséquence du groupement acétyle pour les cétones est ensuite attribuée par examen des spectres RMN des carbures. Seul le dérivé (IX) présente dans son spectre RMN, pour les protons méthyléniques du groupement éthyle, un système AB ($\tau = 7,64$; $\Delta\nu_{AB} = 9$ Hz, $J_{AB} = 12$ Hz, $J_{CH_2-CH_3} = 7,5$ à 8 Hz). L'examen des modèles moléculaires montre que pour ce dérivé l'encombrement du cyclopentylène est maximal.

La comparaison des spectres RMN des carbures (IX) et (X) avec celui de (I) permet, de plus, d'attribuer les différents signaux observés, pour les protons ferrocéniques dans le spectre de (I). Pour (X) où le groupement éthyle est en 5 on observe le signal d'un seul proton fortement déblindé ($\tau = 6,38$, solvant $CDCl_3$) alors que pour (IX), où le groupement éthyle est en 2, on note un massif correspondant à trois protons ($\tau = 6,25$). Ce résultat conduit à admettre que les protons de (I) donnant les signaux les plus fortement déblindés ($\tau = 6,20$) sont en position 5 et 5′.

Ce déplacement vers les champs forts, pour les signaux des protons situés en α du pont cyclopentylène, résulte vraisemblablement de l'inclinaison des cycles cyclopentadiényles due à l'hétéropontage. Dans le cas présent il vient, en outre, se superposer une seconde inclinaison orthogonale à la précédente, conséquence de la plus faible répulsion des protons 2″ sur les protons 5 et 5′.

Ces distorsions provoquent des modifications dans la distribution électronique entre les deux cycles et l'effet d'anisotropie est plus important pour 5 et 5′ plus proches l'un de l'autre que les autres protons ferrocéniques.

STRUCTURE DE (II), (III) ET (IV). — Ces trois dérivés se présentent sous forme de mélanges d'isomères. Leurs structures peuvent être déduites de (I). L'étude infrarouge montre que (II) et (III) ne possèdent pas de cycle cyclopentadiényle non substitué, alors que pour (IV), la présence des bandes de 9 et 10 μ est caractéristique d'un cycle libre. La comparaison de leurs spectres RMN avec celui de (I) permet de leur attribuer les structures représentées sur le schéma précédent. Pour (II) et (III), les substitutions résultant du deuxième cycle saturé sont en β par rapport

au pont cyclopentylène. Toutefois il ne nous est pas possible actuellement de préciser les structures exactes. Le détail de ces études sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) A. N. NESMEYANOV, N. A. VOL'KENAU et I. N. BOLESOVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 149, 1963, p. 615.

(2) A. N. NESMEYANOV, N. S. KOCHETKOVA, P. V. PETROVSKY et I. E. FEDIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 125, 1963, p. 875.

(3) S. J. GOLDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3022.

(4) S. G. COTTIS et H. ROSENBERG, *J. Polym. Sci.*, Part B-2, 1964, p. 295.

(5) K. L. RINEHART, D. E. BUBLITZ et D. H. GUSTAFSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 970.

(6) T. H. BARR et W. E. WATTS, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 6111.

(Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Reformatsky. Comportement vis-à-vis de la fonction imine des organozinciques issus des α-bromamides.* Note (*) de MM. **François Dardoize**, **Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les zinciques dérivés des α-bromamides, opposés à diverses imines, conduisent aux β-aminoamides normalement attendus.

Par contre, suivant la nature de l'imine, la réaction de Reformatsky menée au reflux du toluène donne, soit le β-aminoamide, soit un amide α-éthylénique.

La réaction de Reformatsky, étendue aux bases de Schiff par Gilman et Speeter, constitue une méthode de synthèse des β-lactames ([1]). Nous avons montré que l'arrêt au stade amidure ester intermédiaire, conduisant au β-aminoester après hydrolyse ([2]), confirmait le processus généralement admis pour cette réaction ([3]).

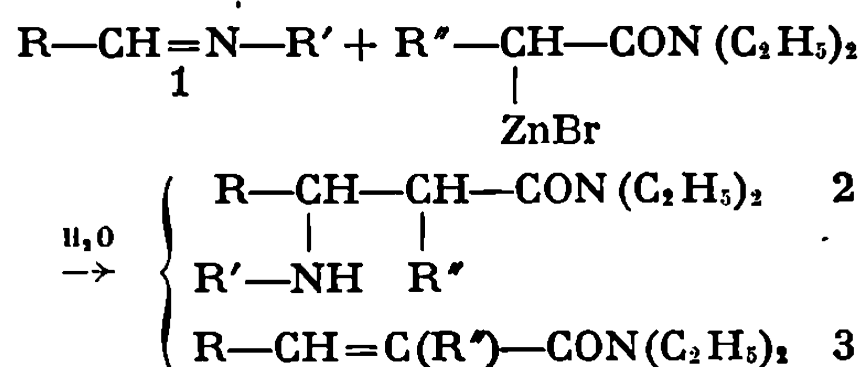
Un problème analogue se pose en ce qui concerne la condensation des imines avec les zinciques issus des α-bromamides, préparés depuis quelque temps dans notre laboratoire ([4]); à notre connaissance, il ne paraît pas avoir été abordé.

Dans tous les cas envisagés, la décomposition en deux temps de la synthèse de Reformatsky (préparation du métallique intermédiaire puis condensation de l'imine), conduit avec des rendements convenables au β-aminoamide normalement attendu. Nos principaux résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

R.	R'.	É (°C/mm Hg).	Rdt %.
	$R—CH(NH—R')—CH_2—CON(C_2H_5)_2$		
iso-C_3H_7	CH_3	88-91/0,2	52
C_3H_7	CH_3	91-93/0,2	31
iso-C_4H_9	CH_3	145/12	43
C_6H_5	CH_3	152/0,2	57
C_6H_5	C_6H_5	F 77°C	82
	$R—CH(NH—R')—CH(C_2H_5)—CON(C_2H_5)_2$		
C_6H_5	C_6H_5	190-192/0,2	70
C_6H_5	CH_3	127/0,15	64

Le passage à la β-lactame correspondante n'a jamais été observé.



Par contre, la réaction classique de Reformatsky, menée au reflux du toluène, nous a parfois donné des résultats inattendus : selon la nature de l'imine 1 (R′ aromatique ou aliphatique), on obtient, soit le β-amino-amide 2, soit l'amide α-éthylénique 3 (tableau II).

TABLEAU II.

α-bromamide de départ.	Imine condensée.	Produit obtenu.	Rdt (%).
$C_2H_5—CH(Br)—CON(C_2H_5)_2$	$C_6H_5—CH=N—C_6H_5$	2	59
$Br—CH_2—CON(C_2H_5)_2$	$C_6H_5—CH=N—CH_3$	3	34
»	$(CH_3)_2CH—CH=N—CH_3$	3	30

Les faibles rendements en amide α-éthylénique nous font penser que la désamination, dans sa phase primaire, pourrait résulter de l'arrachement par le métallique du proton en α de l'amidure-amide intermédiaire. La récupération de N-diéthylacétamide est en faveur de cette hypothèse.

De plus, notre protocole opératoire reflète mieux la stéréochimie de la réaction de Reformatsky que la technique classique conduite au reflux du solvant, comme nous l'avons montré sur un exemple voisin ([5]). Nous abordons donc l'étude de cette stéréochimie; c'est ainsi que la réaction de la benzalaniline avec le zincique issu du N-diéthyl α-bromobutyramide, préalablement préparé dans le méthylal, est très stéréosélective. Les deux diastéréoisomères sont obtenus dans les proportions de 85 et 15 %. Le seul examen des spectres infrarouge et de RMN ne nous permet pas d'attribuer avec certitude les configurations respectives; aussi nous essayons actuellement d'obtenir l'un ou l'autre de ces isomères par une autre voie.

(*) Séance du 8 mars 1971.

([1]) H. GILMAN et M. SPEETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2255.

([2]) F. DARDOIZE, J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2228.

([3]) H. B. KAGAN, J.-J. BASSELIER et J.-L. LUCHE, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 941.

([4]) J. CURE et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 97.

([5]) F. DARDOIZE, J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 233.

(Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.)

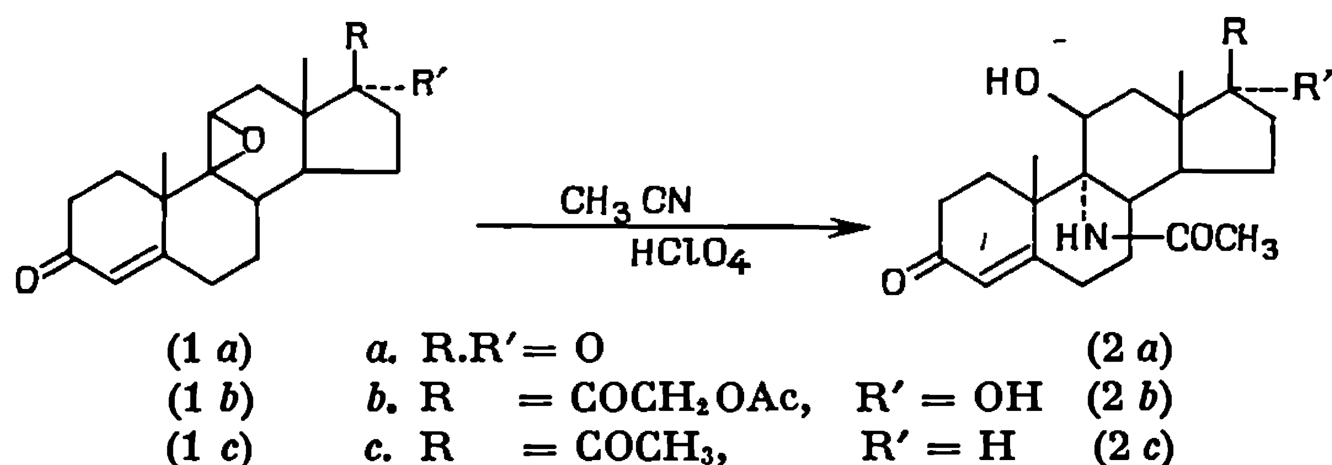
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux dérivés 9 α-azotés en série stéroïde.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Teulon**, **Ton That Thang** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

L'ouverture acidocatalysée des époxydes 9.11 β de la série androstène-4 dione-3.17, pregnène-4 dione-3.20 et acétoxy-21 hydroxy-17 pregnène-4 dione-3.20 par l'acétonitrile conduit aux dérivés acétamido-9 α hydroxy-11 β correspondants. L'isomérisation en oxazolines de ces amide-alcools a été observée en milieu acide.

L'action de l'acétonitrile sur les époxydes 5.6 (α et β) et 2.3 (β) du cholestane et de l'androstane a été étudiée par Julia et coll. ([1]) d'une manière approfondie. Ces auteurs ont pu montrer que la réaction acidocatalysée (ClO_4^-) conduit à des acétamidoalcools *trans* respectant les règles d'ouverture des époxydes.

Dans le cadre de nos recherches sur les voies d'accès aux dérivés azotés en 9 α, la réaction de l'acétonitrile sur des époxydes 9.11 β stéroïdes comportant le système céto-3 Δ-4 (1 *a*-1 *c*) a été effectuée en présence d'acide perchlorique. Elle a permis l'obtention des produits normaux d'ouverture axiale ([1]).

Ainsi, l'époxy-9.11 β androstène-4 dione-3.17 1 *a* ([2]) en solution dans le chlorure de méthylène, traitée à la température ambiante par l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique concentré pendant 70 h conduit à l'acétamido-9 α hydroxy-11 β androstène-4 dione-3.17 2 *a*.



(1 *a*) *a.* R.R' = O (2 *a*)
(1 *b*) *b.* R = $COCH_2OAc$, R' = OH (2 *b*)
(1 *c*) *c.* R = $COCH_3$, R' = H (2 *c*)

Le spectre infrarouge montre à 1527 cm^{-1} la bande caractéristique des amides secondaires. En spectre de RMN ($DMSd_6$) le méthyle du groupement acétyle donne un singulet à 109 Hz, le proton éthylénique en C_4 un singulet à 342 Hz. Le doublet à 286 Hz est attribué à l'hydroxyle 11 β, hydroxyle qui reste insensible à l'acétylation conventionnelle. Le spectre de masse de 2 *a* présente le pic moléculaire à *m/e* 359 avec une fragmentation principale (M^+-59) correspondant au départ de NH_2COCH_3.

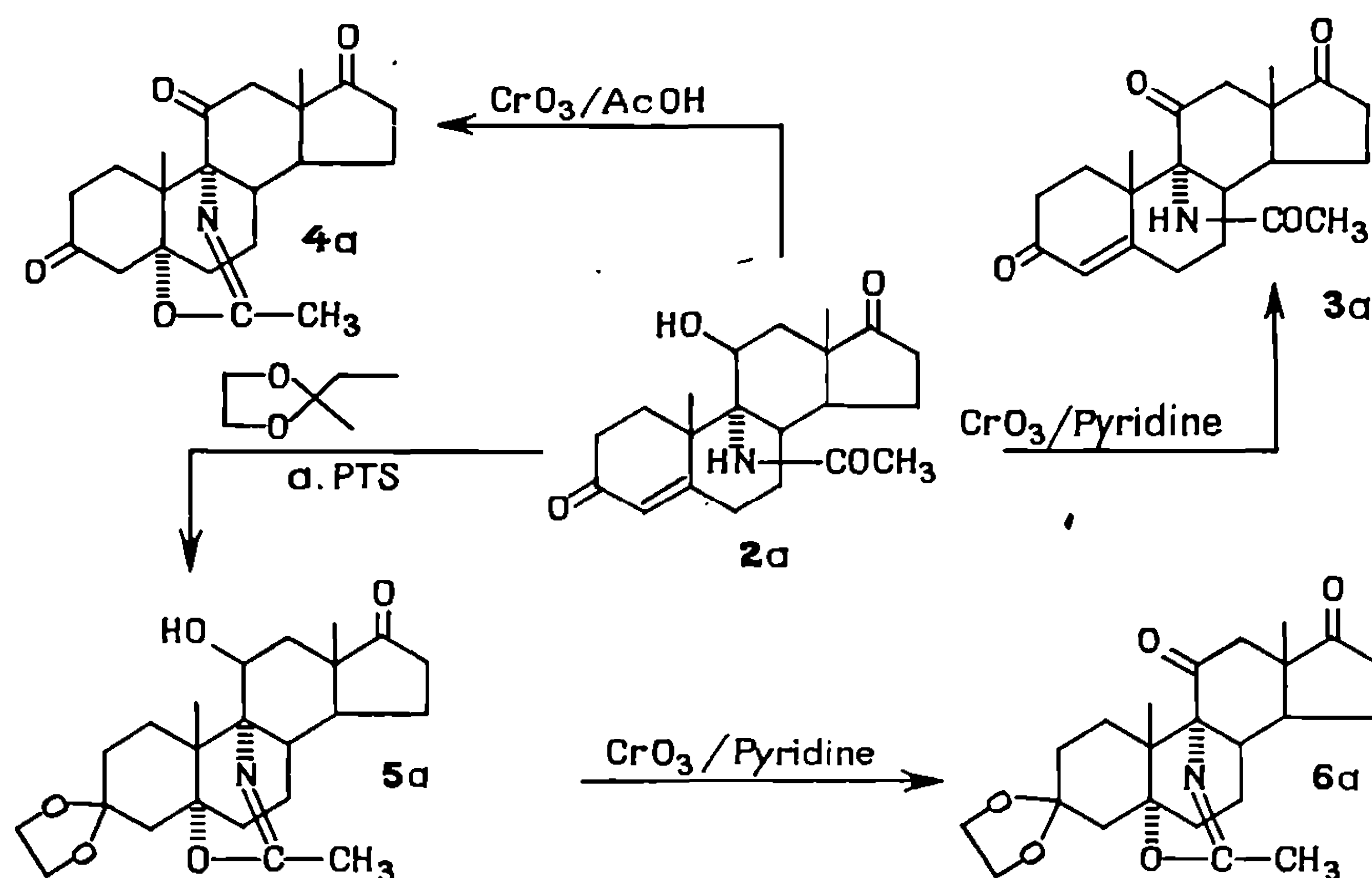
De la même façon, les époxydes 1 *b* ([3]) et 1 *c* ([4]) soumis à l'action de l'acétonitrile en milieu acide sont transformés en acétamido-9 α hydroxy-11 β stéroïdes avec des résultats comparables (*voir* tableau).

TABLEAU.

	2a	2b	2c
Rdt (%)...........	45	42	42
F (°C)..............	304-307	285-287	270-273
Ultraviolet (alc. 95)..	λ_m : 240 nm ε : 11400	λ_m : 240 nm ε : 13800	λ_m : 240 nm ε : 12500
Infrarouge (cm^{-1}) (KBr)...........	1527 1724 1667 3450 1680	1524 1724 1656 1754 1667 3450	1540 1701 1664 3450 1675
RMN (Hz) ($DMSd_6$)..	C_{18} : 64 OH : 286 C_{19} : 92 H_4 : 342 CH_3 : 109	C_{18} : 47 OH : 276 C_{19} : 91 H_4 : 341 CH_3 : 112 Ac : 125	C_{18} : 47 OH : 276 C_{19} : 91 H_4 : 341 CH_3 : 113 C_{21} : 122
$[\alpha]_D$ (dioxanne).....	+ 216° (c : 0,5)	+ 178° (c : 1)	+ 239° (c : 0,5)
Spectre de masse....	M^+ : 359 M-15 M-43 M-59 –	M^+ : 461 M-15 M-43 M-59 M-130	M^+ : 387 M-15 M-43 M-59 M-70

Comme il fallait s'y attendre (5) avec les époxydes 1 *a* et 1 *b* on isole également l'adrénostérone (20 %) et l'acétate de cortisone (29 %) ainsi que les dérivés 9 α, 11 β dihydroxylés correspondants (10 %).

L'amide-alcool 2 *a* soumis à l'oxydation chromique en présence de pyridine conduit à l'amide-cétone attendue 3 *a*, F 284-287°.



Le spectre infrarouge de 3 *a* montre la présence du carbonyle en C_{11} à 1715 cm^{-1}, dans le spectre de RMN on note la disparition du doublet à 286 Hz attribué à l'hydroxy-11 β. Effectuée en présence d'acide acétique,

l'oxydation de 2 *a* conduit à un produit 4 *a*, F 205-207°, $[\alpha]_D + 242°$ ($c = 0,5$ $CHCl_3$). Les caractéristiques spectrales de 4 *a*, traduisant la disparition de la fonction amide secondaire, de la double liaison en C_4, ainsi que l'apparition d'une bande à 1660 cm^{-1} en plus de celles des trois carbonyles en C_3, C_{11}, C_{17} (1706, 1724, 1740) nous font penser à une isomérisation acidocatalysée. En effet, elle est également observée lorsqu'on traite l'amide-alcool 2 *a* par le méthyl-2 éthyl-2 dioxolanne-1.3 en présence d'acide paratoluène-sulfonique pour former sélectivement le système éthylènedioxy-3.3 Δ-5. Le spectre du cétal obtenu 5 *a*, F 265-270° montre la disparition de la bande à 1527 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 1670 cm^{-1} caractéristique des *oxazolines*. Le spectre de RMN du même composé 5 *a* ne révèle la présence d'aucun proton éthylénique, le cétal en position C_3 donnant un singulet à 229 Hz correspondant à 4 protons et l'hydroxyle en 11 β un doublet centré à 269 Hz. L'oxydation de 5 *a* par le mélange CrO_3-pyridine conduit à la cétone correspondante 6 *a*, F 229-230°. Enfin, l'hydrolyse de 5 *a* par une solution de méthanol chlorhydrique redonne l'amide 2 *a*.

En conclusion, l'ouverture acidocatalysée des époxydes-9.11 β par l'acétonitrile conduit à des amides-alcools *trans*. Ces derniers sont transformés en oxazolines par isomérisation acidocatalysée avec participation de la double liaison en γ de l'azote, comme il a été observé récemment par Potier et ses collaborateurs [6].

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) S. Julia, G. Bourgery et J. J. Frankel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1861.
(2) E. J. Agnello, Brevet U. S. n° 2.883.325, 1959.
(3) J. Fried et E. F. Sabo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1130.
(4) J. Fried et E. F. Sabo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1068.
(5) H. B. Henbest et T. I. Wrigley, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4596.
(6) A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan et P. Potier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3624.

(*Laboratoire de Recherches associé n° 30 du C. N. R. S., E.N.S.C.M. 8, rue de l'École-Normale, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de divers acènes et d'alkylanthracènes par les métaux alcalins dans le mélange HMPT-THF.* Note (*) de

MM. **Pierre Labandibar, René Lapouyade** et **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Henri Normant.

L'anthracène, le benzanthracène, le tétracène et plusieurs monoalkyl-9 et dialkyl-9.10 anthracènes sont aisément réduits par le sodium, à température ordinaire, en milieu HMPT-THF (excès de HMPT) en dérivés mésodihydrogénés correspondants. Si on modifie les conditions (lithium, — 45°C, augmentation de la proportion de THF) la réduction peut se poursuivre : dans le cas des anthracènes, on obtient quantitativement les dérivés hexahydrogénés.

Dans une mise au point récente ([1]) Larchevêque indique que les métaux alcalins sont moins réducteurs en solution dans le HMPT que dans NH_3 liquide : en particulier, les hydrocarbures aromatiques mono ou polynucléaires seraient difficiles à réduire dans le HMPT.

Or, Whitesides ([2]) vient de signaler qu'il réduit des oléfines tétraalkylées par le sodium dans le HMPT mais en présence de tertiobutanol comme agent protonant.

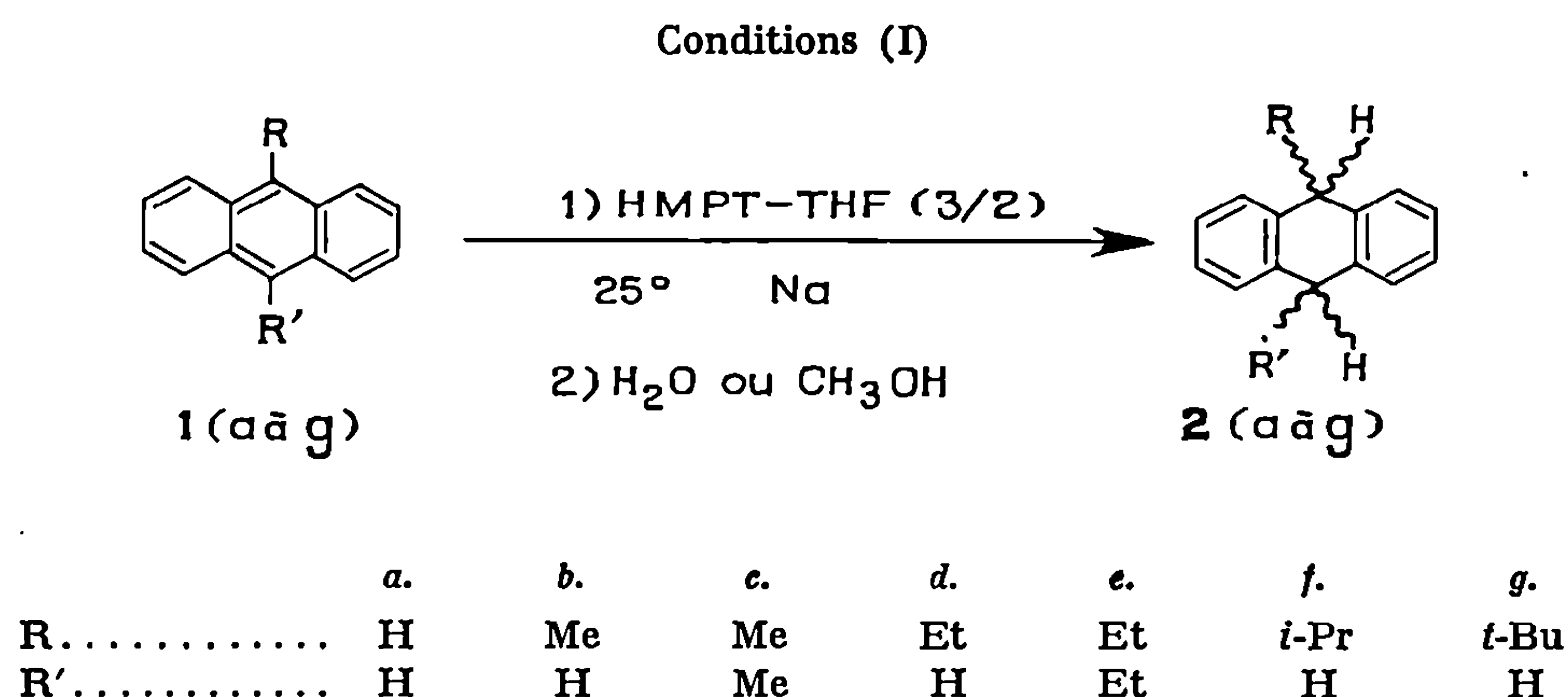
De notre côté, nous avions réussi à transformer quantitativement l'anthracène en dihydro-9.10 anthracène en utilisant le sodium dans le HMPT avec le THF comme cosolvant ([3]). Nous rapportons ici l'extension de cette réaction à une série de dérivés mono et dialkylés de l'anthracène ainsi qu'au benzanthracène et au tétracène et décrivons les conditions qui permettent de réduire les composés dihydrogénés (qui s'apparentent à des benzènes orthodisubstitués) en dérivés tétra et hexahydrogénés.

Résultats. — I. 1° A température ordinaire, en utilisant le sodium comme métal (2,5 at-g/mole d'aromatique) un mélange HMPT-THF (3/2 en volume) comme solvant et à condition d'ajouter très lentement l'agent protonant (H_2O ou CH_3OH) dilué dans le THF, les composés **1** conduisent aux dihydro-9.10 anthracènes correspondants **2** avec des rendements de 70 à 95 % en produits purs, même si on opère sur des quantités relativement importantes de dérivé anthracénique (par exemple, sur 10 g d'éthyl-9 anthracène).

La réduction stéréospécifique de **1** *e* en **2** *e cis* ou *trans* a fait l'objet d'une autre publication ([4]). Les diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracènes (**2** *c*) ont été obtenus avec une stéréosélectivité (*cis*/*trans* = 90/10) qui ne semble pas avoir été atteinte par les autres techniques ([5]).

2° Le tétracène conduit quantitativement au dihydro-7.12 tétracène dans les mêmes conditions.

Conditions (I)



	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
R............	H	Me	Me	Et	Et	*i*-Pr	*t*-Bu
R'............	H	H	Me	H	Et	H	H

Mode opératoire [*conditions* (I)]. — On forme, sous atmosphère d'azote, le complexe Na-HMPT-THF, ajoute le dérivé (1) et agite environ 2 h à température ordinaire. Puis on verse (1 goutte toutes les 6 s) l'eau ou le méthanol dilués dans le THF (1/10 en volume). Extraction habituelle, suivie éventuellement d'une chromatographie sur colonne d'alumine imprégnée d'acide picrique sur une partie de sa hauteur.

3° Le benzo-[*a*] anthracène (3) dont l'affinité électronique est plus faible ([6]) a été transformé en dihydro-7.12 benzo-[*a*] anthracène avec un rendement de 65 % ([7a]), dans les conditions suivantes : après avoir agité pendant 5 mn, à température ordinaire, le benzanthracène, le sodium (4 at-g pour 1 mole de 3) et le mélange THF-HMPT (3/2 en volume), on ajoute lentement une solution d'éthanol dans le THF ([7b]).

Notre technique présente les avantages suivants :

a. les dérivés dihydrogénés formés ne sont pas souillés par des produits de réduction plus poussée même si on utilise un excès de métal; *b.* on peut opérer sur des quantités relativement importantes de dérivés aromatiques sans que le rendement en soit affecté; *c.* enfin, ces réactions sont conduites à température ordinaire.

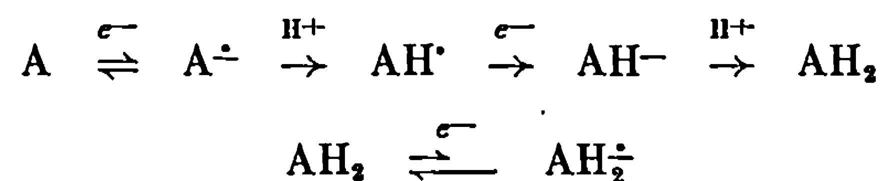
II. A basse température (— 45°C), avec le lithium en excès (12 at-g/mole de substrat), et en utilisant un mélange à volume égal de HMPT et THF, on réduit *quantitativement* l'anthracène et le diéthyl-9.10 anthracène en dérivés hexahydrogénés en -1.4.5.8.9.10 correspondants ([8]).

Mode opératoire [*conditions* (II)]. — A 0,890 g d'anthracène, 50 cm^3 de HMPT et 50 cm^3 de THF dans un ballon maintenu à — 45°C, on ajoute 0,4 g de lithium. On agite 1 h, puis verse en 5 h une solution de 0,7 g

de CH_3OH dans 100 cm³ de THF. La solution est enfin décolorée par du méthanol pur. Après extraction habituelle, on isole 0,900 g d'hexahydro-1.4.5.8.9.10 anthracène, F 149°C [littérature (9) : 150-151°]. Le spectre RMN est en accord avec cette structure.

Nous n'avons pas réussi à former le dérivé tétrahydrogéné en -1.4.9.10 seul : que nous partions de l'anthracène ou du dihydro-9.10 anthracène il se forme de l'hexahydroanthracène bien avant que tout le dihydro-9.10 anthracène ne soit transformé en tétrahydro-1.4.9.10 anthracène.

Discussion. — 1° Dans les conditions (I), il est facile d'obtenir les anions radicaux ($A^{\dot{-}}$) du tétracène, de l'anthracène et de ses dérivés (1 *a* à *g*), étant donné leur forte affinité électronique [(6), (10)]. Par protonations (avec l'eau ou le méthanol ajoutés lentement) et réductions successives, les anions-radicaux sont transformés en dérivés mésodihydrogénés (AH_2) :

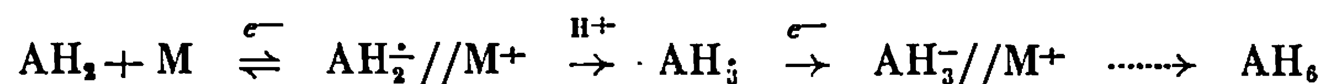


$$A \overset{e^-}{\rightleftharpoons} A^{\dot{-}} \overset{H^+}{\rightarrow} AH^{\cdot} \overset{e^-}{\rightarrow} AH^- \overset{H^+}{\rightarrow} AH_2$$

$$AH_2 \overset{e^-}{\rightleftharpoons} AH_2^{\dot{-}}$$

Mais les noyaux benzéniques latéraux ont une trop faible affinité électronique pour donner un anion radical stable ($AH_2^{\dot{-}}$) dans les conditions (I), de sorte que si $AH_2^{\dot{-}}$ se forme, ce n'est qu'en très faible concentration; en outre, les conditions (I) sont favorables à l'existence d'espèces anioniques libres, qui, selon nos observations, réagissent moins vite avec les agents protonants que les électrons solvatés (4). Même en présence de 8 at-g de sodium, l'anthracène ne conduit qu'au dihydro-9.10 anthracène.

2° En revanche, l'emploi du lithium, mieux solvaté que le sodium, et l'augmentation de la proportion de THF favorisent la formation de paires d'ions séparés par le solvant [(4), (6)] surtout à basse température. Ces espèces sont plus facilement protonées que les ions libres, comme nous l'avons montré par deutériation (4), ce qui permet de réduire progressivement les noyaux latéraux jusqu'au stade hexahydrogéné (AH_6).



$$AH_2 + M \overset{e^-}{\rightleftharpoons} AH_2^{\dot{-}}//M^+ \overset{H^+}{\rightarrow} AH_3^{\cdot} \overset{e^-}{\rightarrow} AH_3^-//M^+ \dashrightarrow AH_6$$

Conclusion. — Nous venons de montrer les avantages de l'utilisation du mélange HMPT-THF comme solvant dans la réduction de divers acènes par les métaux alcalins. Dans les conditions de formation d'ions libres, la réduction s'arrête aux dérivés mésodihydrogénés. Ces derniers composés, qui s'apparentent aux benzènes orthodisubstitués, sont réduits à leur tour dans des conditions favorisant l'existence de paires d'ions séparés par le solvant.

Les recherches en vue de l'extension de ces résultats à d'autres composés sont poursuivies.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) M. Larchevêque, *Ann. Chimie*, 5, 1970, p. 129.

(2) G. M. Whitesides et W. J. Ehmann, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3565.

(3) P. Labandibar, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 701.

(4) R. Lapouyade, P. Labandibar et H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron letters*, 1971 (à paraître).

(5) R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant et K. Urberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4535.

(6) M. Szwarc, *Carbanions, living Polymers and Electron transfer processes*, Interscience, 1968, J. Wiley, New-York.

(7) *a*. Le rendement peut vraisemblablement être amélioré;

b. Pour 0,557 g de 3, l'addition a duré 1 h 30 mn.

(8) H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender et D. M. Mohilner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4191. Ces auteurs avaient réussi à réduire le benzène dans le HMPT contenant de l'éthanol mais en formant les électrons solvatés électrochimiquement et ils obtenaient un mélange de cyclohexadiène, cyclohexène et cyclohexane.

(9) R. G. Harvey, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 238.

(10) M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall et N. Trinajstic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5555.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution des cations des cavités élémentaires à la polarisation électrique des zéolithes synthétiques* A. Note (*) de MM. **Alain Chapoton**, **Bernard Vandorpe** et **Michel Choquet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les spectres hertziens d'échantillons obtenus à partir de la zéolithe synthétique 4 A en échangeant les cations Na par des cations monovalents ou divalents, montrent tous un domaine II de relaxation diélectrique décomposable en domaines élémentaires. Nous donnons les caractéristiques de ces domaines et proposons une interprétation permettant de les relier aux divers types de cations existants dans les cavités.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les spectres hertziens de zéolithes 4 A ayant subi un échange partiel des cations Na. Nous avons interprété leur allure par une répartition non homogène des cations au niveau des cavités élémentaires, caractéristique de l'absence de migration des cations échangés après arrêt de la réaction. Ce comportement des cations est nettement différent de celui des molécules d'eau qui diffusent à travers l'ensemble du cristal et se répartissent, au bout de quelques jours, de façon homogène dans toutes les cavités [2].

L'interprétation proposée pour les échanges partiels peut difficilement expliquer la distribution des domaines II [[3], [4], [5]] observée pour des taux d'échange maximaux, en particulier lorsque, comme dans la zéolithe 4 A, il n'existe plus que des cations d'une seule et même nature chimique.

Pour préciser l'origine de la distribution, nous avons étudié plusieurs échantillons obtenus par échange limite des cations Na de la zéolithe commerciale 4 A par des cations monovalents (Li, K et Ag) ou divalents (Mg, Ca, Sr). Nous désignons les zéolithes ainsi préparées par M-A, M indiquant la nature du cation, A la structure de la zéolithe. L'échange terminé, la zéolithe est lavée de manière à éliminer la totalité des eaux mères sans entraîner la décationisation de la surface [6]. Le tableau I donne les taux d'échange limites atteints avec les divers cations étudiés. Les échantillons, desséchés à 400°C, sont réhydratés à des concentrations de l'ordre de 15 molécules/maille, et plongés dans l'huile de paraffine [3].

TABLEAU I.

M-A..........	Li-A.	K-A.	Ag-A.	Mg-A.	Ca-A.	Sr-A.
% d'échange.....	87,5	75	98	47,5	75	88

Les spectres hertziens correspondants [(5), (6)] montrent la succession des domaines I *bis*, II et III, caractéristiques des corps poreux (3). Pour tous les échantillons, l'allure des domaines II laisse penser qu'ils résultent de la superposition de plusieurs domaines élémentaires. A partir des graphes ε' fonction de $\varepsilon'' f$ ou ε''/f (7), nous avons décomposé les diagrammes de Cole et Cole correspondants. Deux exemples sont donnés sur les figures 1 et 2, l'un avec Ca-A, l'autre avec K-A. L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau II. Le bon accord entre les spectres expérimentaux et ceux déterminés sur ordinateur, par superposition des domaines élémentaires, montre la validité de ces décompositions.

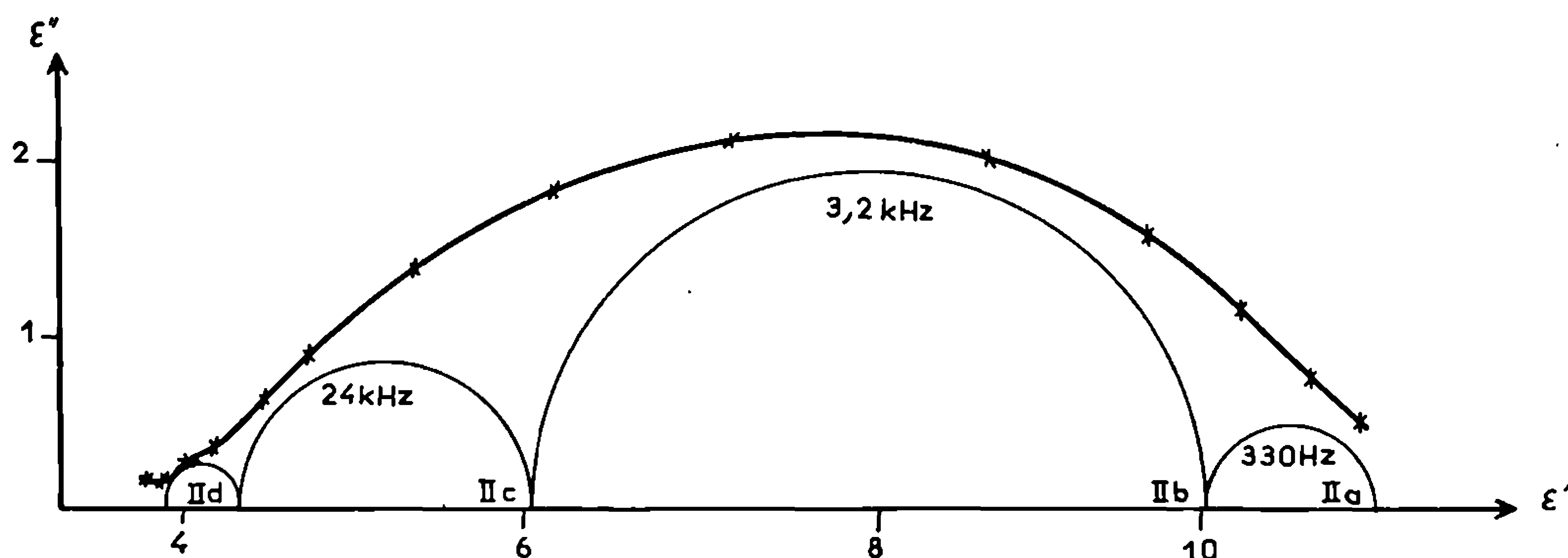


Fig. 1. — Décomposition du diagramme de Cole et Cole de l'échantillon Ca-A.

Nous avons ensuite relié les domaines élémentaires obtenus aux différents types de cations existants dans les cavités. Rappelons que la maille de la zéolithe commerciale 4 A (ou Na-A) possède 12 cations Na. Parmi ceux-ci, 8 désignés par Na_1 sont localisés sur les blocs élémentaires au centre d'anneaux à 6 oxygènes (sites S_{1A}) et doivent être assez peu mobiles (8). Les quatre autres, désignés par Na_2, sont situés au voisinage des canaux, au centre d'anneaux à 8 oxygènes (sites S_{2A}) et sont beaucoup plus mobiles (8). Dans un modèle simplifié, nous supposons que la polarisation électrique résulte du passage des cations d'une position à une autre dans chacun des sites. Les calculs théoriques de Howell (9) montrent en effet l'existence de telles positions.

Dans le cas de la zéolithe Na-A (tableau II), le domaine II *b* centré à 15 MHz, d'amplitude importante, est attribué aux 8 cations Na_1 tandis que le domaine II *c*, de fréquence plus élevée (78 MHz) et d'amplitude plus faible, aux 4 cations Na_2 plus mobiles.

Lors de l'échange Na → Ca, les cations les plus mobiles, c'est-à-dire les quatre cations Na_2 des canaux, sont tout d'abord remplacés, puis cinq des cations Na_1 des blocs élémentaires. Sur ces derniers, il reste alors des sites disponibles que viennent occuper les cations des canaux. En fin d'échange,

dans l'échantillon, il n'existe que des cations de type 1, comme l'indiquent les spectres de diffraction X [10] : Ca_1, responsables du domaine II *b* et Na_1 du domaine II *c* (tableau II). Le domaine II *d*, d'amplitude très faible et de fréquence plus élevée pourrait dû être à quelques protons résultant d'un début de décationisation de l'échantillon lors du lavage. Des expériences en cours doivent préciser son origine.

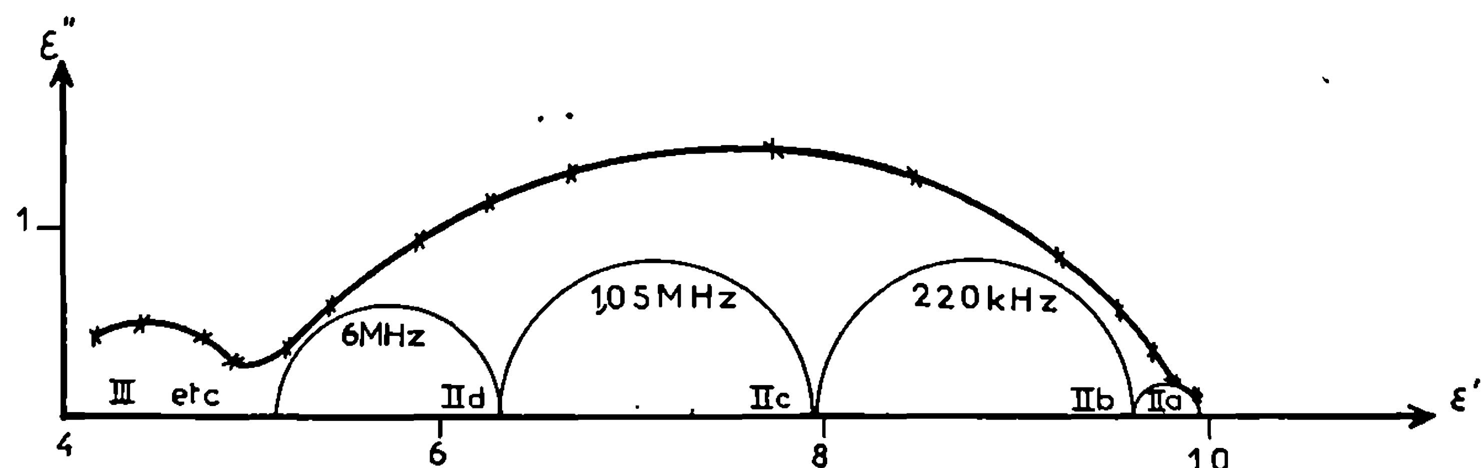


Fig. 2. — Décomposition du diagramme de Cole et Cole de l'échantillon K-A.

Pour la zéolithe K-A, un raisonnement analogue au précédent conduit à la répartition suivante des cations dans chacune des cavités (tableau II) :

— 5 K_1 et 3 Na_1 dans les sites S_{1A};

— 4 K_2 dans les sites S_{2A}.

Les cations K_1 et Na_1 sont respectivement responsables des domaines II *b* et II *d* et les K_2 du domaine II *c*.

Le domaine II *a* observé avec tous les échantillons est attribué aux quelques cavités périphériques des cristaux dans lesquelles l'huile de paraffine pénètre partiellement [11] et vient perturber le mouvement des cations [12].

TABLEAU II.

	Domaines élémentaires.			Cations responsables des domaines.	
Échantillons.	Désignation.	Fréquence critique.	Amplitude.	Type 1 (sites S_{1A}).	Type 2 (sites S_{2A}).
Na-A	Domaine II *a*	—	≃0,2	—	—
	» II *b*	15 MHz	3,5	8 Na_1	—
	» II *c*	78 »	1,5	—	4 Na_2
Ca-A	Domaine II *a*	330 Hz	1,0	—	—
	» II *b*	3,2 kHz	3,9	4,5 Ca_1	—
	» II *c*	24 »	1,75	3 Na_1	—
	» II *d*	600 »	0,5	Décationisation	
K-A	Domaine II *a*	—	≃0,3	—	—
	» II *b*	220 kHz	1,65	5 K_1	—
	» II *c*	1,05 MHz	1,65	—	4 K_2
	» II *d*	6 »	1,05	3 Na_1	—

A partir des résultats du tableau II, on remarque que, pour la zéolithe K-A, le remplacement des Na par des K modifie peu le comportement des Na_1 non échangés, d'où des fréquences du même ordre de grandeur pour les domaines II *b* de Na-A et II *d* de K-A. Par contre, pour l'échantillon Ca-A, le remplacement de 75 % des cations monovalents (Na) par des divalentes (Ca) transforme la carte des champs à l'intérieur des cavités, ce qui modifie les sites où sont fixés les quelques cations Na_1 restants et entraîne des variations de fréquence importantes : de 15 MHz (domaine II *b* de Na-A) à 24 kHz (domaine II *c* de Ca-A).

L'existence de champs si différents est confirmée par la valeur de la composante ε' de la permittivité, mesurée aux environs de 100 MHz (entre les domaines II et III du spectre hertzien). Elle passe de 3,9 pour l'échantillon Ca-A à 5,1 pour Na-A ou K-A. La polarisation aux hautes fréquences (domaines III et suivants) liée aux dipôles existants dans les cavités (hydroxyles et molécules d'eau) est par conséquent moins importante avec les cations divalents. Avec ces derniers, le nombre de liaisons « dipôles-cations » est plus faible et les interactions « dipôles-champs superficiels » sont plus fortes, ce qui a pour effet de diminuer la polarisabilité du milieu.

Dans cette étude, l'interprétation que nous proposons permet d'expliquer, pour la première fois à notre connaissance, l'allure du domaine II des spectres hertziens des zéolithes A. Elle indique que tous les cations participent à la polarisation électrique du matériau et précise leur répartition au sein des cavités élémentaires. Elle rend compte aussi des résultats obtenus avec les échantillons Ag-A, Li-A et Mg-A et semble, par conséquent, générale.

(*) Séance du 22 février 1971.

(1) A. Chapoton et B. Vandorpe, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 873.
(2) B. A. Glazun et coll., *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 5, 1967, p. 977.
(3) A. Chapoton, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Lille, 1966.
(4) B. A. Glazun et coll., *Izv. Aakd. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim, 6, 1967, p. 1193.
(5) B. Morris, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 73.
(6) M. Choquet, *D. E. A.*, Lille, 1970.
(7) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.
(8) T. B. Reed et D. W. Breck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5972..
(9) P. A. Howell, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 737.
(10) K. Seff et D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 162.
(11) I. V. Grinchenko et S. P. Gabuda, *Zh. Strukt. Khim.*, 11/3, 1970, p. 448.
(12) G. Ravalitera, *D. E. A.*, Lille, 1969.

(*Laboratoire de Spectrométrie des Solides,*
Bât. P 3,
Laboratoire de Chimie minérale III,
Bât. C. 8,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Orientation de la chlorophylle a dans un cristal liquide nématique.* Note (*) de Mme **Ambjörg Hochapfel**, MM. **Jean-Alain Hiver** et **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

La chlorophylle *a* peut être orientée dans un cristal liquide nématique. Le modèle permet d'étudier les transitions électroniques de la molécule.

Dans le cadre des recherches de modèles organisés de chlorophylle *in vitro*, nous avons étudié les solutions de chlorophylle *a* dans un cristal liquide nématique : la *p*-méthoxybenzylidène-*p'*-butylaniline (MBBA). Les formes agrégées des chloroplastes ont souvent été reproduites dans des modèles artificiels entre autres par Porter ([1]) et Litvin ([2]). Contrairement au cas d'un cristal liquide smectique ([3]), nous n'avons pas mis en évidence d'agrégats de chlorophylle *a* dans la MBBA. L'orientation de la chlorophylle et de ses dérivés dans les chloroplastes et dans des modèles a été étudiée par Menke ([4]), par Goedheer ([5]) dans des solutions d'oléate d'ammonium et par Oster ([6]) dans des films étirés.

Nous avons étudié le spectre d'absorption de la chlorophylle *a* en solution dans la MBBA, cristal liquide nématique de 21 à 44°, ce qui nous permet de travailler à la température ambiante. Les systèmes ont été orientés par frottement selon la technique de Chatelain ([7]), méthode souvent employée pour obtenir des molécules organisées dans des systèmes nématiques.

Une solution de chlorophylle *a*, préparée selon Vernon et Seely ([8]), à une concentration de 3 mM/kg dans de la MBBA synthétisée dans notre laboratoire, est introduite par capillarité entre deux lames de verre séparées par des cales de mylar de 20 μ. Les spectres d'absorption de 400 à 800 nm ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « Cary » 14. L'échantillon a été éclairé perpendiculairement aux lames de verre par de la lumière polarisée par un film « polaroïd » « Jobin-Yvon » en faisant varier l'angle θ du plan de polarisation de -90 à $+90°$. $\theta = 0$ correspond à la direction de frottement sur les parois des cuves, donc à l'orientation des molécules du cristal liquide. La solution a été introduite dans ce sens.

On constate des variations de l'absorption avec l'angle de polarisation déjà dans les cuves non orientées. Les angles θ, conduisant à des maximums et des minimums, et l'importance du phénomène varient d'une cuve à l'autre. Lorsqu'on oriente la préparation, on trouve toujours un maximum de variation pour une polarisation parallèle à la direction du frottement : $\theta = 0°$, et un minimum à $\theta = -90$ et $+90°$. La figure 1 donne le spectre d'absorption de la chlorophylle *a*, dans une cuve orientée en lumière naturelle et polarisée à $\theta = 0$ et $-90°$.

L'existence d'un milieu trouble dans la cuve se traduit par une absorption due à la diffusion de la MBBA qui présente une bande d'absorption entre 400

et 450 nm. Les phénomènes varient légèrement d'une cuve à l'autre et nous avons corrigé les spectres pour l'absorption de la MBBA par une valeur moyenne obtenue à partir de six cuves remplies de cristal liquide seul. Les corrections maximales et minimales portant sur les principaux maximums d'absorption : 437, 624 et 671 sont donnés sur la figure 2,

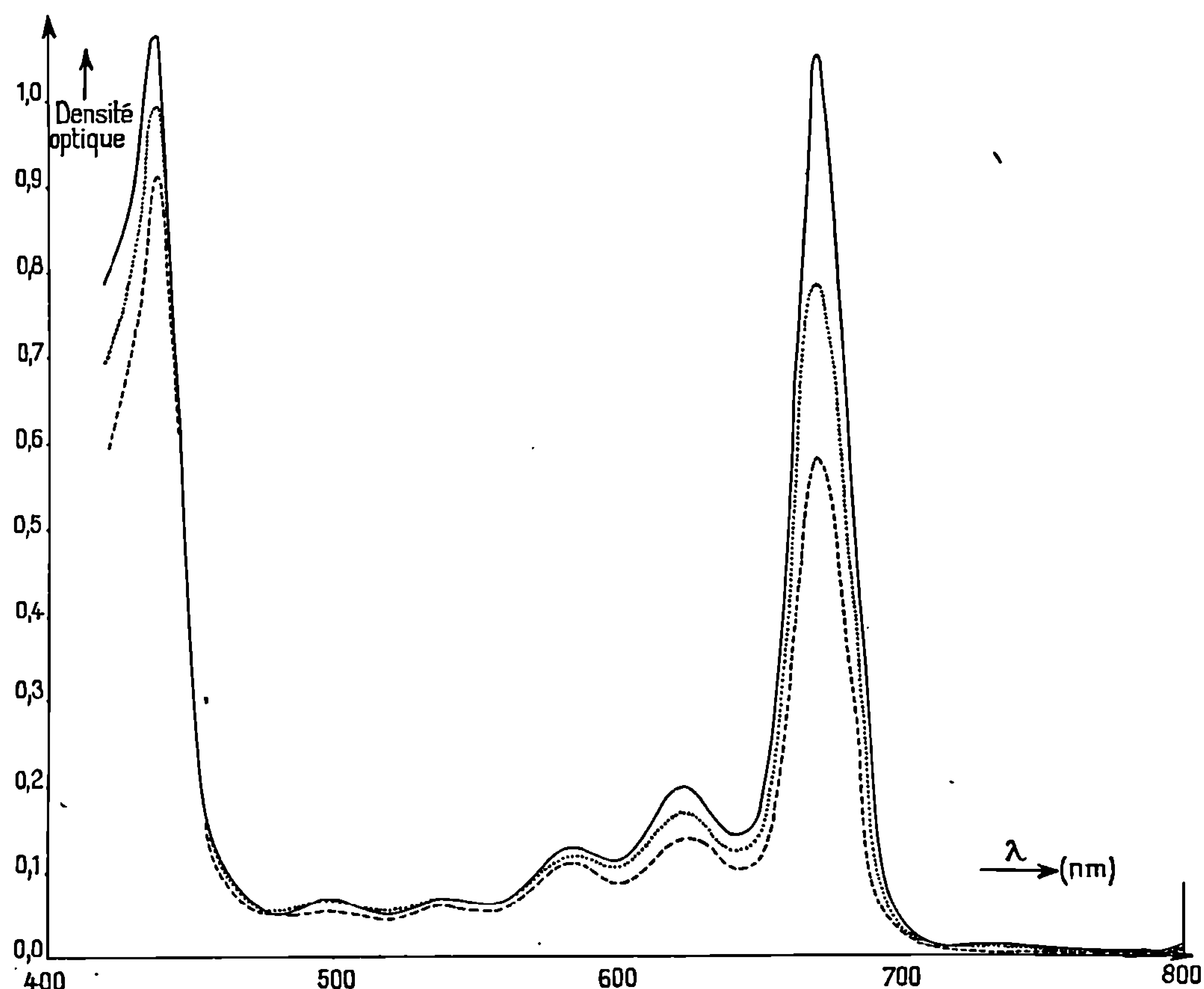


Fig. 1. — Spectre d'absorption de la chlorophylle *a* en solution dans un milieu nématique orienté de MBBA. $c = 3$ mM/kg.

——— En lumière polarisée, || à l'orientation de la MBBA.

- - - - - » » ⊥ » »

. . . . . . » naturelle.

en utilisant les valeurs les plus fortes et les plus faibles de l'absorption des divers échantillons. Les autres maximums du spectre ont une absorbance trop faible pour permettre une étude systématique.

Dans le tableau, nous donnons une évaluation quantitative des variations observées en comparant les valeurs obtenues avec et sans orientation. Certains spectres présentent après correction, une faible absorbance constante entre 700 et 800 nm. Il est probable que nous n'avons pas pu éliminer totalement certains phénomènes de diffusion, car la chlorophylle *a* n'absorbe pas dans cette région. Pour cette raison, nous avons calculé les valeurs

d'absorbance A en utilisant la valeur $A_{800\,nm}$ comme origine. La bande d'erreur expérimentale nous a donné les valeurs inférieures et supérieures de chaque mesure, qui sont reportées dans le tableau.

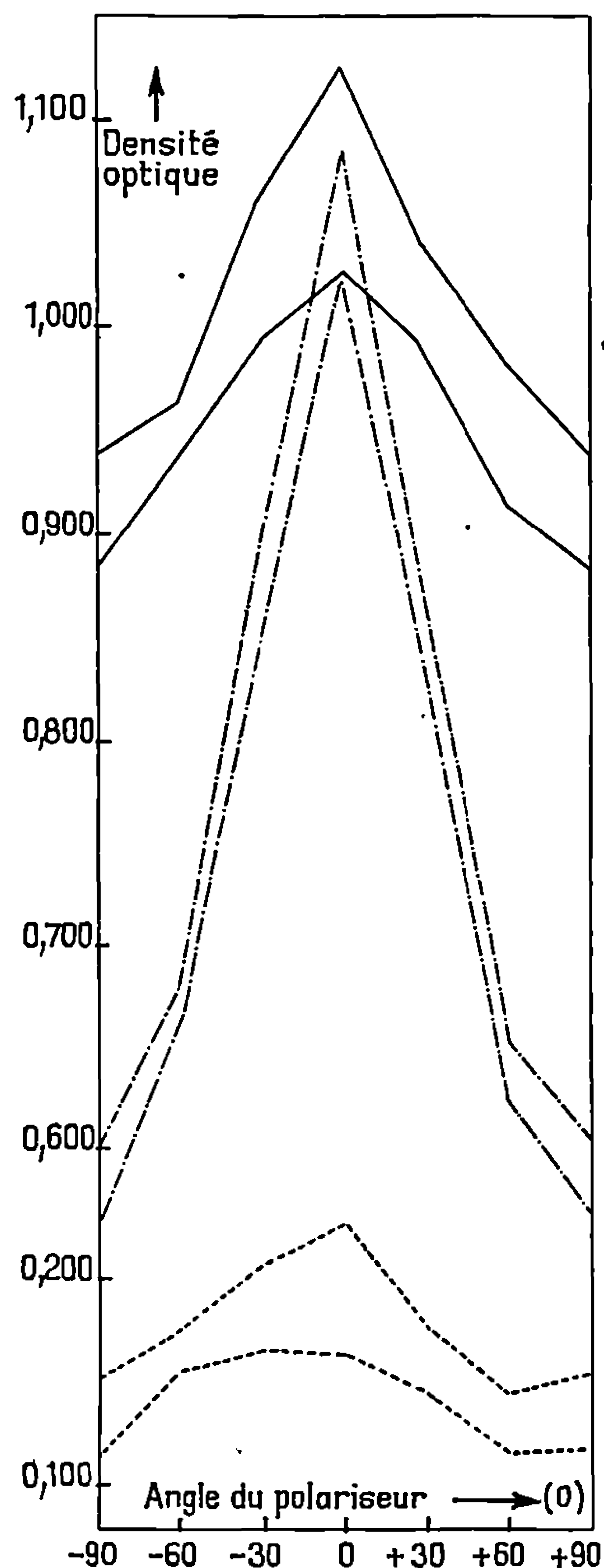


Fig. 2. — Variation de l'absorbance des maximums d'absorption de la chlorophylle *a* en solution dans un milieu nématique orienté de MBBA. $c = 3$ mM/kg. Les valeurs se situent entre les deux courbes obtenues à partir de la bande d'erreur due à l'absorption du milieu.

——— 437 nm; - - - - - 624 nm; —·—· 671 nm.

Les résultats obtenus en cuve orientée montrent que les transitions électroniques de la chlorophylle *a* correspondant aux principaux pics d'absorption, se placent parallèlement au sens d'orientation des molécules nématiques. Ces résultats confirment ceux obtenus par Oster ([6]) par étirement d'un film d'alcool polyvinylique contenant de la chlorophylline. Il observait, en effet, une absorption maximale du pigment parallèlement

TABLEAU.

Absorbance relative corrigée $A = A_\lambda - A_{800}$ (DO).

	λ = 437 nm.		λ = 624 nm.		λ = 671 nm.	
	Valeur inf.	Valeur sup.	Valeur inf.	Valeur sup.	Valeur inf.	Valeur sup.
I. *Orientation selon Chatelain :*						
A_{max} : θ = 0°	1,044	1,083	0,180	0,189	1,036	1,048
A_{min} : θ = — 90°	0,894	0,907	0,127	0,126	0,568	0,570
A_{max}/A_{min}	1,17	1,19	1,42	1,50	1,82	1,84
Valeur moyenne	1,18 ± 0,01		1,46 ± 0,04		1,83 ± 0,01	
II. *Sans orientation :*						
A_{max} : θ = + 60°	0,736	0,810	0,126	0,129	0,615	0,614
A_{min} : θ = — 30°	0,655	0,706	0,107	0,110	0,505	0,507
A_{max}/A_{min}	1,12	1,14	1,18	1,17	1,22	1,21
Valeur moyenne	1,13 ± 0,01		1,18 ± 0,01		1,22 ± 0,01	

à la direction d'étirement. Les observations faites en cuve non orientée montrent qu'il y a déjà une orientation en l'absence de frottement, sans doute par influence des parois de la cuve sur le composé nématique. L'orientation préférentielle dans chaque cuve est indiquée par l'angle donnant le maximum d'absorption.

La chlorophylle *a* présente une bonne stabilité dans la MBBA.

CONCLUSION. — Un tel modèle peut être utile pour l'étude des transitions électroniques de la molécule et pour obtenir des modèles organisés de molécules de pigments. On peut aussi obtenir une évaluation quantitative de l'ordre relatif dans le milieu nématique.

Des études d'orientation en champ électrique et magnétique sont en cours dans notre laboratoire.

Ce travail a été réalisé avec l'aide du contrat D.G.R.S.T. 69-01-944.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) G. PORTER et G. STRAUSS, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 295, 1966, p. 1.

(2) F. LITVIN et V. SINESHCHEKOV, *D. A. N. SSSR*, 154, 1964, p. 460 et 175, 1967, p. 1175; F. LITVIN et V. SINESHCHEKOV, *Biofizika*, 12, 1967, p. 433; F. LITVIN et B. GULYAEV, *D. A. N. SSSR*, 158, 1964, p. 460.

(3) A. HOCHAPFEL, R. JOURNEAUX et R. VIOVY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1792.

(4) W. MENKE, *Biol. Zentr.*, 63, 1943, p. 326.

(5) J. GOEDHEER, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 471.

(6) G. OSTER, S. BROYDE et J. BELLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1309.

(7) P. CHATELAIN, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 876.

(8) L. VERNON et G. SEELY, *The Chlorophylls*, Academic Press, 1966, p. 54.

(*Laboratoire de Physicochimie des Pigments végétaux et Substances modèles, École Normale Supérieure, 92-Saint-Cloud, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'origine de l'interaction quadrupolaire du fer 57 dans les composés semi-conducteurs III-V.* Note (*) de Mlle IDA ORTALLI (1), MM. VICENTE FANO (2) et JACQUES P. SUCHET [(2), (3)], présentée par M. Georges Champetier.

La possibilité d'un léger déplacement de l'atome Fe dans son tétraèdre est suggérée par une contribution à la longueur de liaison plus faible que celle de l'atome qu'il remplace. Le gradient de champ électrique au noyau, responsable de l'interaction quadrupolaire, dépend alors à la fois des charges effectives des voisins et de la perturbation, supposée faible, apportée à ces charges par le déplacement. Une corrélation entre la valeur de l'interaction et celle des charges effectives est suggérée par les résultats expérimentaux connus pour les composés III-V.

De faibles quantités de fer peuvent être dissoutes dans les composés semi-conducteurs III-V. Dans la majorité des cas, les atomes Fe se substituent à ceux du métal de la colonne III de la classification périodique et il est logique de penser qu'ils prennent sa valence 3, d'autant plus que la configuration électronique $3d^5$ a une stabilité particulière. L'observation de la résonance Mössbauer du fer 57 est possible après diffusion préalable de cobalt enrichi en isotope instable 57. La valeur du déplacement isomérique s'accorde alors avec l'hypothèse précédente, même en tenant compte du caractère covalent des liaisons Fe—V, qui tend à réduire cet effet par rapport à celui des composés ioniques.

L'observation, par plusieurs auteurs, d'une interaction quadrupolaire, indique l'existence d'un gradient de champ électrique au noyau du fer. Comme le nuage électronique de la configuration $3d^5$ a une symétrie sphérique, ce gradient a pour origine une distribution de charges non cubique à l'extérieur de l'atome de fer (4). Mais la structure cristallographique de la blende, dans laquelle cristallisent les composés semi-conducteurs III-V, assure normalement une distribution cubique. Pour écarter cette contradiction, nous devons supposer qu'une distorsion locale intervient autour des atomes de fer. Nous nous proposons dans cette Note d'expliquer l'origine de la distorsion ainsi que la nature des charges portées par les atomes d'éléments V.

TABLEAU I.

Al	1,26 Å	Zn	1,31 Å	Cu	1,35 Å
Ga	1,26	Cd	1,48	(Cu, Fe)	1,23
In	1,44	Hg	1,48		

Les liaisons interatomiques, purement covalentes dans la structure du diamant, deviennent partiellement ioniques dans celle de la blende. Pauling (5) a proposé, sous le terme impropre de « rayons covalents tétra-

édriques », un ensemble de contributions atomiques à la longueur de liaison dans les cristaux de coordination tétraédrique et quelques valeurs de cet ensemble sont mentionnées dans le tableau I. Nous y avons également indiqué la contribution moyenne des atomes de métal dans la chalcopyrite α-$CuFeS_2$, où Cu et Fe sont désordonnés, contribution calculée en assimilant la structure de ce composé à celle de la blende avec $a = 5{,}25$ Å. Comme la contribution du cuivre est évaluée à 1,35 Å par Pauling, celle du fer ne peut pas être très grande. Nous pouvons donc penser que l'atome Fe, lorsqu'il remplace Al, Ga ou In, se trouve placé dans un tétraèdre d'atomes de métalloïde trop grand pour lui. La situation, toutes proportions gardées, pourrait évoquer par exemple celle de l'atome Ti et de son octaèdre O_6 dans le composé $BaTiO_3$. Nous pouvons donc suggérer un petit déplacement de l'atome Fe par rapport à la position de l'atome de métal qu'il remplace. Une hypothèse analogue avait d'ailleurs été faite par Norem et coll. [6] dans le cas plus complexe de fer diffusé dans le germanium.

TABLEAU II.

Composé III-V.	Charge effective « chimique » [8].	Interaction quadrupolaire ΔE (mm/s).	Largeur de raie observée en cas de pic unique (absorbant acier inox) $\Gamma_{1/2}$ ou FWHM (mm/s).
InSb	0	Néant [[9], [10]]	0,5
GaAs	0,5	Néant [11]	0,6
		0,35 et 1,24 (*) [11]	1,0
InAs	0,7	0,45 [13]	–
		0,46 [14]	–
InP	1,4	Néant [11]	0,6
GaP	1,5	Néant [14]	0,6 (**)

(*) Formation de paires avec les lacunes As.
(**) Élargissement important au-dessous de 220°K.

Le gradient de champ électrique au noyau des atomes ^{57}Fe résulte alors de deux facteurs. *D'une part*, le caractère partiellement ionique des liaisons III-V entraîne l'existence de dipôles électriques et, par conséquent, de charges réparties, que l'on peut remplacer par des charges « effectives » ponctuelles ayant même effet, centrées sur les atomes III et V. L'un d'entre nous [[7], [8]] avait défini de telles charges et justifié le choix arbitraire qu'une telle définition entraîne par les bonnes corrélations obtenues avec certaines propriétés physiques. *D'autre part*, le déplacement de l'atome Fe entraîne une perturbation de la répartition des densités électroniques autour des atomes V voisins. Nous supposerons ici que cette perturbation est faible, c'est-à-dire qu'elle ne remet pas en cause l'ordre de grandeur des charges mentionnées précédemment.

La résonance Mössbauer de ^{57}Fe a été, jusqu'ici, observée dans In Sb [(9), (10)], Ga As [(11), (12)], In As [(13), (14)], InP (11) et GaP (14). Certains expérimentateurs ont pris comme absorbant l'acier inoxydable, qui ne permet pas d'obtenir des raies très fines (12). Il est donc utile de préciser qu'une largeur de raie de 0,5 mm/s [(9), (10)] indique la présence d'un pic unique de résonance, mais qu'une largeur de 0,6 mm/s (11) peut déjà être éventuellement résolue en deux pics distincts, indiquant une interaction quadrupolaire, par l'utilisation de $Na_4Fe(CN)_6$, 10 H_2O avec 0,1 mg $^{57}Fe/cm^2$ ou celle de $FeGe_3$ comme absorbant. Aucun auteur n'a envisagé d'atome Fe en position interstitielle. Pour Ga As (12), où deux sites différents ont été trouvés pour Fe, l'interaction quadrupolaire ne change pas à la température de l'azote liquide, ce qui exclut l'hypothèse que l'un des sites soit interstitiel. Les atomes Fe d'un des sites diffusant plus vite, la formation de paires avec des lacunes As a été suggérée.

Le tableau II donne la valeur de l'interaction quadrupolaire et, s'il est nécessaire, la largeur de raie pour les composés III-V étudiés. Il indique, en outre, la valeur de la charge effective « chimique » (charge supportée par les atomes au repos, non liée aux vibrations du réseau) (8). L'absence de telles charges dans In Sb a été confirmée par résonance paramagnétique électronique (15) et la faible dispersion polaire qui en résulte y est responsable de la mobilité élevée des porteurs. L'absence correspondante d'interaction quadrupolaire est tout à fait remarquable. Les interactions de 0,35 et 0,45 mm/s trouvées dans Ga As et InAs pourraient même indiquer une progression analogue à celle des charges (0,5 et 0,7) si la difficulté de telles mesures et la précision limitée des résultats n'incitaient à la prudence.

Les remarques faites ci-dessus pour les composés III-V ne peuvent pas être étendues aux composés II-VI, où le fer est divalent comme l'élément II qu'il remplace et où, par conséquent, le rôle joué par les charges effectives dans l'apparition d'une interaction quadrupolaire est probablement moins important que celui du sixième électron *d*. Quant aux éléments Si et Ge, il semble que la situation y soit très complexe et l'état exact du fer encore mal connu.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) Istituto di Fisica.

(2) Laboratorio MASPEC.

(3) En congé du C. N. R. S., adresse actuelle : Institut für anorganische Chemie, Universität Stuttgart, R. F. A.

(4) R. W. GRANT, *Mössbauer Effect Methodology*, 2, p. 23 (éd. I. J. Gruverman), Plenum Press, New York, 1966.

(5) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell, Ithaca, New York, 1939.

(6) P. C. NOREM et G. K. WERTHEIM, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1111.

(7) J. P. SUCHET, *Thèse d'État*, Paris, 1961.

(8) J. P. SUCHET et F. BAILLY, *Ann. Chim.* (Paris), 10, 1965, p. 517.

(9) G. N. Belozerskii, I. A. Gusev, A. N. Murin et Yu. A. Nemilov, *Fiz. tv. Tela*, 7, 1965, p. 1254; trad. angl. *Soviet Phys. Solid State*, 7, 1965, p. 1012.
(10) G. N. Belozerskii, Yu. A. Nemilov et S. S. Tolkachev, *Fiz. tv. Tela*, 8, 1966, p. 451; trad. angl. *Soviet Phys. Solid State*, 8, 1966, p. 358.
(11) G. N. Belozerskii, Yu. A. Nemilov, S. B. Tomilov et A. V. Shvedchikov, *Fiz. tv. Tela*, 7, 1965, p. 3607; trad. angl. *Soviet Phys. Solid State*, 7, 1966, p. 2908.
(12) G. Albanese, G. Fabbri, C. Lamborizio, M. Musci et I. Ortalli, *Nuovo Cimento*, 50, 1967, p. 149.
(13) G. Bemski et J. C. Fernandes, *Phys. Letters*, 6, 1963, p. 10.
(14) V. Ya. Basetskii, B. N. Veits, V. Ya. Grigalis, Yu. D. Lisin et I. M. Taksar, *Fiz. tv. Tela*, 10, 1968, p. 2852; trad. angl. *Soviet Phys. Solid State*, 10, 1969, p. 2252.
(15) M. Guéron, *Thèse d'État*, Paris, 1964.

(*Istituto di Fisica dell'Università,
Gruppo Nazionale Struttura della Materia,
et Laboratorio MASPEC del C. N. R.,
85, via Massimo D'Azeglio,
43100, Parma, Italie.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation d'un carbone vitreux sous basse pression : diminution de la surface à hautes températures.* Note (*) de MM. MICHEL OTTERBEIN, LUCIEN BONNETAIN et BERNARD LESPINASSE, présentée par M. Maurice Letort.

Les oxydations à hautes températures éliminent progressivement la couche externe à texture poreuse ouverte du carbone vitreux; la vitesse pseudo-stationnaire à 700°C décroît jusqu'à une valeur limite par suite de la diminution de la surface accessible. Il est alors possible de la faire croître par des oxydations prolongées à 700°C. Des variations de la vitesse initiale sont mises en évidence.

Dans une Note précédente sur l'oxydation du carbone vitreux (²), nous avons mentionné qu'après des combustions à hautes températures, la vitesse de réaction entre 600 et 700°C se trouve divisée par un facteur voisin de 10; cette variation a été imputée à une diminution de la surface B. E. T. On se propose d'approfondir ce phénomène en étudiant l'évolution de la vitesse d'oxydation à 700°C sous 6.10^{-3} Torr à l'issue de divers traitements. Le choix de cette méthode est justifié puisque, dans les conditions de référence retenues, les surfaces B. E. T. estimées par adsorption de krypton à 77°K et les vitesses stationnaires sont sensiblement proportionnelles [(²), (³)]; d'ailleurs, après les oxydations préliminaires (1, *fig.* 1) et à la fin de l'ensemble des manipulations, lorsque le taux d'usure de l'échantillon est voisin de 5 %, elles valent 600 et 450 $cm^2.g^{-1}$ alors que les vitesses correspondantes sont égales à 0,3 et 0,25 $\mu gC.mn^{-1}$.

L'appareillage et la méthode de mesure utilisés ont été décrits antérieurement (¹). L'échantillon brut (masse : 0,258 g; surface externe : 2 cm^2 environ) provient d'une plaque recuite à 2 500°C fournie par la Société « Le Carbone Lorraine ».

La figure 1 résume, dans l'ordre chronologique, les divers traitements effectués avant les combustions de référence; les quantités de carbone gazéifié sont indiquées. La détermination des vitesses stationnaires v_s à 700°C, nous a conduits à suivre d'une façon très précise l'évolution de la réactivité et, en particulier, à mesurer la vitesse initiale v_i (²); ces deux vitesses sont portées en ordonnées ($\mu gC.mn^{-1}$) sur la figure 1.

Après un traitement thermique sous vide à 1250°C (2, *fig.* 1) qui, notons le, n'a aucune influence sur la vitesse stationnaire, le rapport v_i/v_s mesuré dans les conditions de référence est égal à 1,3, en bon accord avec nos résultats antérieurs (²). On constate donc une diminution de la réactivité alors que X. Duval (⁴) observait une augmentation progressive de la vitesse après chauffage sous vide de l'échantillon à des températures supérieures

à 1000°C. Toutefois, dans notre expérience, la combustion préalable est effectuée à une température plus basse que celles utilisées par cet auteur : le carbone est alors recouvert d'oxydes de surface dont la décomposition lors du chauffage sous vide laisse une densité relativement grande d'atomes de carbone très réactifs; en raison même de cette densité, il est probable qu'ils ne disparaissent pas totalement par cicatrisation thermique à températures élevées provoquant ainsi une légère exaltation de la vitesse lors des premières expériences de combustion à 700°C.

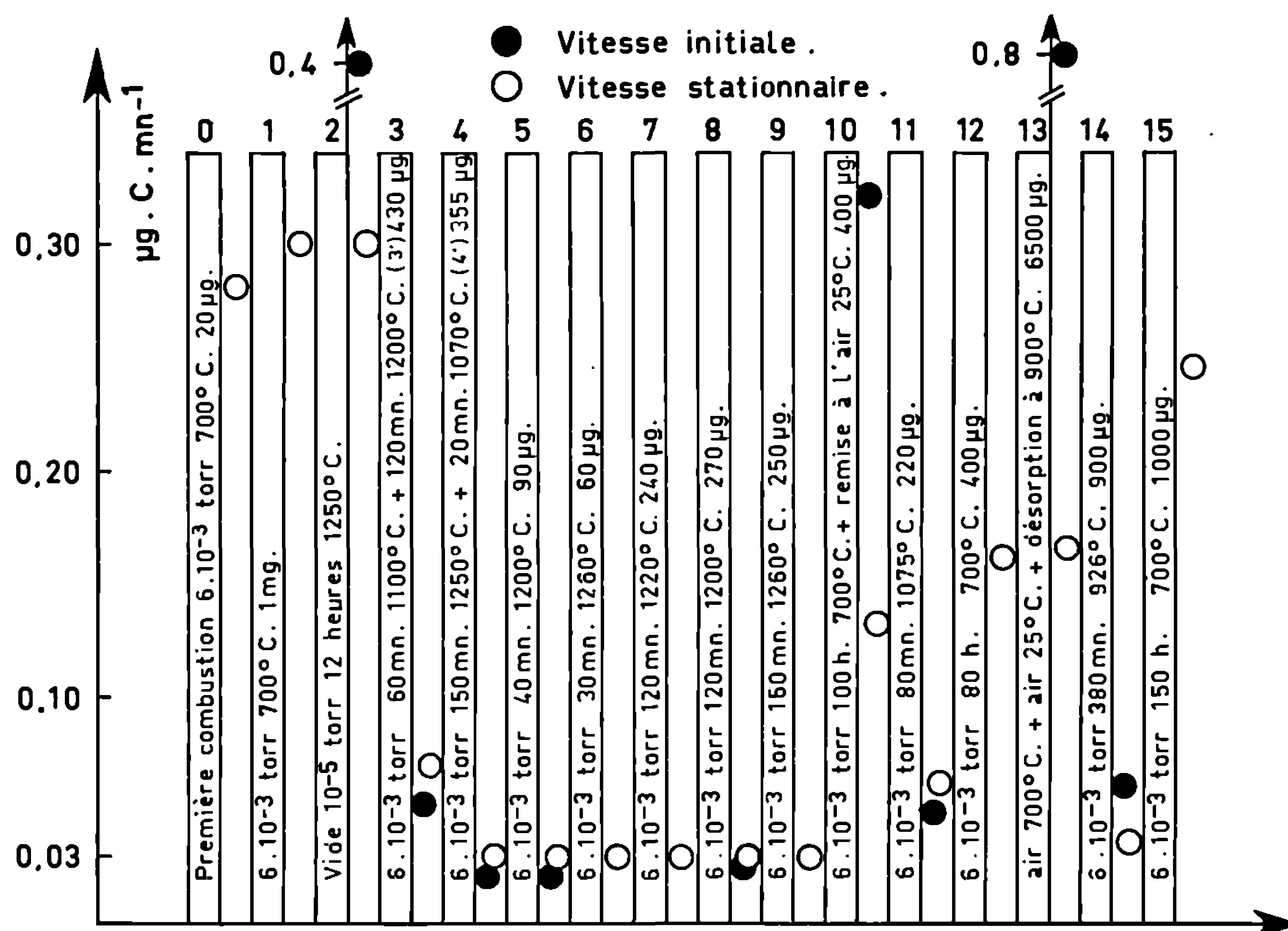
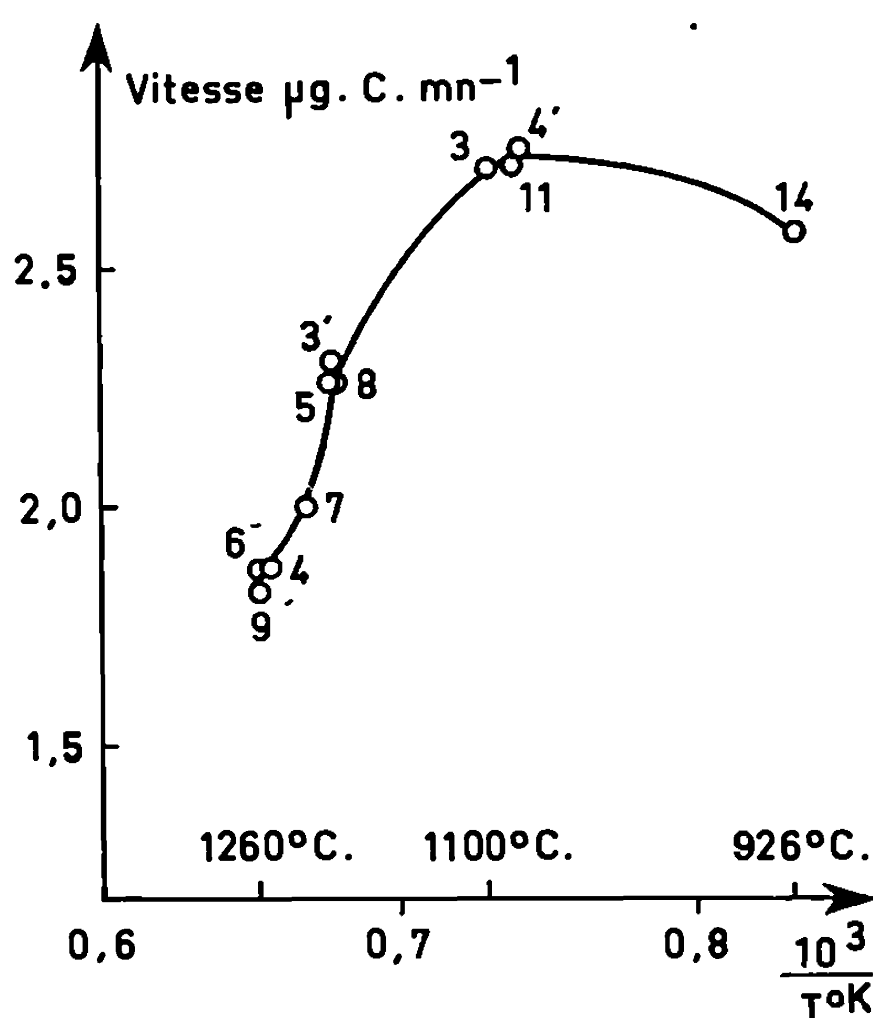


Fig. 1. — Vitesse de réaction à 700°C sous 6.10^{-3} Torr après divers traitements.

Après combustion à hautes températures (3, 4, 5, 8, 11, *fig.* 1), le rapport v_i/v_s est inférieur à l'unité, en accord ici avec d'autres observations de X. Duval ([4]). Dans ce cas, il n'existe plus d'atomes de carbone très réactifs après combustion à hautes températures puisqu'ils sont consommés par réaction avec l'oxygène ou plutôt avec CO_2 (présent en phase gazeuse comme produit de combustion) qui, en raison de sa moindre réactivité, peut diffuser jusqu'au fond des pores accessibles. Cet effet qui s'ajoute à la cicatrisation thermique, explique que la vitesse à 700°C reste anormalement faible tant que les couches superficielles cicatrisées n'ont pas été au moins partiellement gazéifiées.

Telles sont les explications de nos observations relatives à la décroissance et à la croissance de la vitesse à 700°C lors des premiers instants de combustion.

Reste à élucider la diminution progressive de la vitesse de combustion à 700°C après consommation notable de l'échantillon à hautes températures. L'examen de la figure 1 montre que la vitesse stationnaire mesurée dans les conditions de référence diminue de 0,3 à 0,03 μgC.mn^{-1} à la suite des oxydations 3 et 4 (*fig.* 1); sa variation en fonction de la masse brûlée apparaît sur la figure 3. Par contre, les oxydations ultérieures (5 à 9, *fig.* 1) la laissent inchangée. Cette évolution de la vitesse dans les conditions de référence qui traduit, en fait, une diminution importante



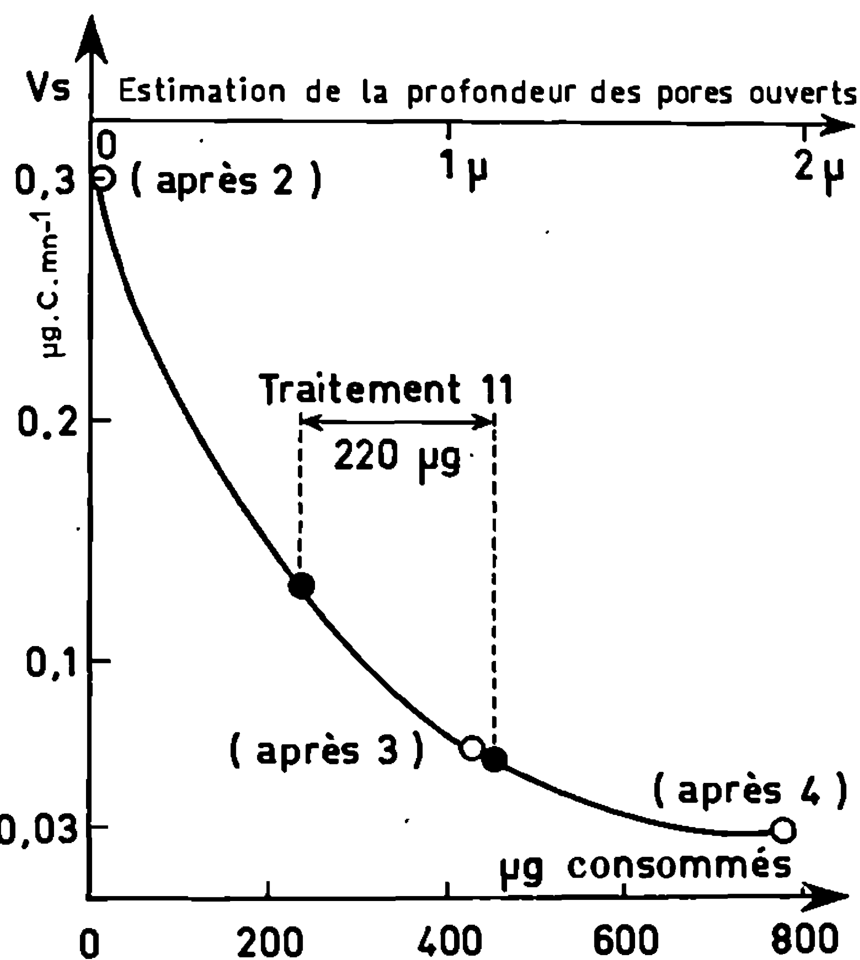


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Vitesses de réaction à hautes températures.

Fig. 3. — Vitesse à 700°C
en fonction de la quantité de carbone consommé à hautes températures.

de la surface accessible à 700°C s'explique en considérant la texture poreuse du carbone vitreux. En effet, à l'issue des oxydations préliminaires, les pores présents dans la couche externe de l'échantillon sur une certaine épaisseur sont ouverts, donc accessibles à l'oxygène à 700°C. Les combustions à hautes températures qui provoquent une corrosion limitée à la surface externe éliminent progressivement cette couche; il en résulte une diminution de la surface accessible à l'oxygène qui cesse dès que le front de corrosion atteint la porosité fermée du matériau.

Si cette interprétation est valable, on doit pouvoir faire évoluer à volonté la surface par un choix convenable des températures de combustion; en effet, il est possible de la faire croître par oxydation à 700°C sous 6.10^{-3} Torr (10, *fig.* 1), décroître par oxydation à haute température (11, *fig.* 1), puis croître à nouveau (12, *fig.* 1). L'oxydation à 700°C sous 6.10^{-3} Torr a été poursuivie en vue de retrouver une vitesse stationnaire voisine de 0,3 μgC.mn^{-1}; la vitesse croît lentement puis semble se stabiliser

à 0,25 μgC.mn^{-1} après gazéification de 1000 μg de carbone. Les oxydations à 700°C permettent donc d'ouvrir la porosité du carbone vitreux puis de la développer, recréant ainsi une couche poreuse superficielle.

L'échelle supérieure de la figure 3 établit la correspondance entre la quantité de carbone gazéifié et l'épaisseur enlevée si la masse spécifique de la couche poreuse est celle du carbone vitreux massif; elle permet d'estimer à 2 μ la profondeur des pores accessibles dans la couche entourant le matériau brut (0, *fig.* 1). La couche développée par oxydation prolongée dans les conditions de référence ne possède peut-être pas une texture analogue mais s'élimine de la même manière à haute température; en effet, en portant sur la figure 3, les vitesses stationnaires mesurées avant et après l'oxydation n° 11, on prédit que la diminution de surface engendrée par ce traitement à haute température correspond à la gazéification de 220 μg de carbone, valeur en excellent accord avec l'expérience (11, *fig.* 1).

Ces variations de la surface de l'échantillon de carbone vitreux n'entachent pas la validité de nos résultats antérieurs concernant le maximum de la vitesse stationnaire d'oxydation à 1100°C (*fig.* 2). En effet, à l'aide des numéros, il est aisé de replacer les points expérimentaux dans la suite des traitements résumés par la figure 1 et de constater que la vitesse d'oxydation est indépendante de la surface accessible à 700°C (v_s) car, à hautes températures, la réaction est limitée à la surface externe de l'échantillon.

En conclusion, cette étude relative à la combustion d'un carbone vitreux sous basses pressions d'oxygène a permis de bien distinguer, d'une part les variations instantanées de la vitesse dues à la présence ou à l'absence d'atomes de carbone ayant une réactivité différente de la moyenne, d'autre part, les variations des vitesses pseudo-stationnaires résultant d'une modification de l'accessibilité de la texture poreuse.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) L. BONNETAIN, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 266.
(2) M. OTTERBEIN, E. BROUSSE, L. BONNETAIN et B. LESPINASSE, *Comptes rendus*, 200, série C, 1970, p. 662.
(3) L. BONNETAIN et G. HOYNANT, *Les Carbones*, 2, Masson, Paris, 1965, p. 297.
(4) X. DUVAL, *Thèse*, Nancy, 1954; *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

L. B. :
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
LERCEM,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
39-41, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère;*
M. O. et B. L. :
Laboratoire de Génie chimique,
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Condensation progressive dans les solutions électrolytiques. Calcul de l'activité.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

La notion de condensation progressive, déjà appliquée avec succès aux gaz, est étendue aux solutions électrolytiques. Elle permet de calculer la pression osmotique (ou l'activité) par des formules simples jusqu'aux concentrations les plus élevées voisines de la saturation.

La notion de condensation progressive est un cas particulier de celle de liaison dénombrable. Appliquée aux gaz, elle consiste à admettre que les molécules forment, suivant la loi d'actions de masses, des amas de plus en plus nombreux et de plus en plus gros à mesure que la densité augmente. Tous ces amas sont indépendants les uns des autres, sans aucune interaction, et la pression totale est la somme des pressions partielles exercées par chacun d'eux, suivant la loi de compressibilité des gaz parfaits

$$P = \frac{RT}{V - b},$$

V étant le volume occupé par la molécule-gramme et b le covolume. Ce covolume joue un rôle essentiel, car dans un gaz fortement comprimé il peut dépasser la moitié du volume total.

Il a déjà été montré que la conception de condensation progressive donnait pour les gaz des résultats bien supérieurs à ceux qu'atteint l'hypothèse classique des actions à distance. En raison de l'identité, reconnue par Van't Hoff, entre la pression des gaz et la pression osmotique des solutions, il était à prévoir que la même conception serait applicable aussi aux solutions. Une tentative a déjà été faite dans ce sens ([1]) et a donné des résultats favorables; mais ce n'était qu'une première approche et nous n'en retenons que le principe.

Le problème consiste à obtenir, en partant de ce principe, des formules en accord numérique avec l'expérience; *jusqu'aux concentrations les plus élevées voisines de la saturation.* Ce problème n'est résolu par aucune des théories actuelles, dont la validité ne s'étend pas au-delà de la concentration décinormale, 50 fois plus faible.

Ce problème est difficile en raison du nombre élevé des inconnues.

1. Si nous appelons C_n la concentration moléculaire des amas de n molécules simples, la loi d'actions de masses s'écrira

$$C_1 C_n = K_n C_{n+1}$$

et nous ne savons rien des coefficients K. En particulier nous ne savons pas si K_n dépend de n, ni comment.

2. Les molécules simples et les amas sont ionisés. Nous devons prévoir un certain taux d'ionisation, variable avec la grosseur des amas, et dans tous les cas inconnu.

3. Nous devons tenir compte aussi de l'hydratation des molécules isolées non dissociées, de celle des ions et de celle des molécules groupées en amas. C'est en effet cette hydratation qui fixe le covolume, dont l'importance est plus grande encore pour les solutions que pour les gaz. Elle peut varier avec la concentration, de manière inconnue.

Ce problème presque indéterminé ne peut être résolu que par approximations successives, en imaginant des lois de condensation, d'ionisation et d'hydratation et comparant le résultat numérique du calcul avec celui de l'expérience. En raison du grand nombre des inconnues, il ne faut pas s'attendre à obtenir une solution parfaite : il faudra se contenter de montrer qu'il en existe au moins une, sans pouvoir affirmer qu'elle est la meilleure. Ce sera déjà un progrès appréciable, puisque nous élargirons 50 fois le domaine de validité des théories.

L'applicatioon de cette méthode empirique conduit effectivement à un résultat acceptable. J'ai admis qu'il était acceptable, si l'écart entre la pression osmotique calculée et la pression observée tombait au-dessous de 1 %; *jusqu'à la saturation.*

Il serait sans doute possible d'avoir mieux. Mais pour le premier électrolyte étudié, le chlorure de sodium, je ne suis parvenu à ce premier résultat qu'après 46 tentatives. J'ai pensé que la démonstration était suffisante.

TABLEAU.

C.	Calc.	Obs.	Diff. %.
0,10	0,929	0,932	0,3
0,21	0,931	0,927	0,4
0,32	0,934	0,925	1,0
0,58	0,941	0,933	0,9
1,23	0,975	0,972	0,3
2,08	1,035	1,042	0,7
3,12	1,141	1,148	0,6
4,44	1,325	1,315	0,8
4,72	1,368	1,355	1,0

La comparaison entre les chiffres calculés et observés est donnée par le tableau; ils représentent les valeurs de PV/2RT en fonction de la concentration moléculaire C pour NaCl.

Le même calcul a été fait pour quatre autres électrolytes :

— iodure de potassium;

— nitrate d'ammonium;

— chlorure d'ammonium;

— acide perchlorique.

L'approximation obtenue est la même. Tous ces électrolytes sont formés d'ions monovalents. La méthode est applicable aux ions plurivalents, mais je n'ai pas encore abordé cette extension.

Une communication précédente ([1]) suggérait la généralisation aux solutions électrolytiques de la loi des états correspondants, dont on connaît l'importance pour les gaz et les liquides. Cette généralisation était fondée sur un raisonnement incomplet et n'était pas interprétée. Nous pouvons maintenant aller plus loin. La loi des états correspondants est retrouvée avec une précision accrue et son interprétation est simple : tous les électrolytes suivent la même loi de condensation. L'analogie avec les gaz est ainsi complétée, puisque tous les gaz aussi suivent la même loi.

Mais l'étude du covolume complique les calculs. Je ne les ai poussés jusqu'au terme que dans un cas, la comparaison de NaCl et KI. Alors la loi est exacte à 2/1000 près, peut-être à 1/1000; limite de la précision expérimentale.

Les calculs n'ont pu être faits que moyennant quelques approximations : par exemple, une grandeur, probablement variable avec la concentration, a dû être confondue avec sa moyenne. Ainsi nous n'obtenons qu'une seconde approximation. D'autres sont à prévoir, sans que le principe soit remis en discussion.

La simplicité des moyens employés doit être soulignée. Nous ne faisons intervenir que la loi d'actions de masses et les lois des gaz parfaits. L'appareil mathématique est réduit au minimum, ce qui réduit les causes d'erreur, et il devient probable que la théorie des solutions peut prendre une forme très simple, si elle est fondée sur l'expérience et non sur des conceptions abstraites.

La discussion de la théorie et le détail des calculs seront donnés dans une autre publication.

(*) Séance du 29 mars 1971.

([1]) J. Duclaux, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1875.

(*École pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des déformations élastiques du réseau cristallin du platine sur la cinétique d'adsorption de l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Gilbert Peslerbe**, présentée par M. Georges Champetier.

Il a été montré dès 1967 [([1]), ([2])] que les modifications de l'arrangement cristallin ont une grande influence sur la cinétique d'une réaction électrocatalytique telle que l'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, le courant limite mesuré à l'état stationnaire sur une électrode de platine où les phénomènes de diffusion ne sont pas limitatifs est quadruplé en exerçant sur cette électrode une contrainte de traction dans le domaine des déformations élastiques. La forme générale de ces courbes de polarisation permet d'envisager que le processus élémentaire contrôlant la vitesse de la réaction est l'adsorption des espèces et non le transfert électronique intéressant l'adsorbat.

Comme il a été montré récemment [([3]), ([4])] que pour une faible pression partielle d'hydrogène, donc à de petits recouvrements, le phénomène principal était du type classique (adsorption dissociative), il a été tout d'abord analysé les courbes $\theta = f(t)$ pour une pression partielle d'hydrogène de l'ordre de 0,03. La répartition des plans cristallographiques principaux à la surface de l'électrode était connue et, compte tenu des hypothèses énoncées dans une Note précédente ([3]), on a pu déterminer le nombre n_0 de sites capables de fixer H, existant sur la surface. La solution électrolytique était H_2SO_4 N maintenu à 25°C. Pour des contraintes σ respectivement égales à 2,99, 1,81, 1,04 et 0 kg/mm², il a été tracé par la méthode décrite dans des publications antérieures ([5]), les courbes $Q_H = f(t)$ où Q_H représente une quantité d'électricité proportionnelle à la quantité d'hydrogène ayant pu se fixer en un temps t (*fig.*). Par ailleurs, la mesure de la quantité Q_N d'électricité correspondant à l'oxydation de la surface en PtO après que l'électrode ait été maintenue une longue durée à un potentiel relativement cathodique (+ 50 E. N. H.), permet de calculer le nombre d'atomes de platine existant à la surface de l'électrode. On peut en déduire le taux de rugosité de cette dernière qui a été trouvé très peu différent de 1. En revanche, cette même détermination effectuée sur une électrode soumise à une contrainte de $\sigma = 2,29$ kg/mm² fait apparaître un taux de rugosité de 1,2. Il en résulte que la contrainte provoque une modification de l'arrangement superficiel (rotation de plans), donc un accroissement réversible du nombre de sites de l'ordre de 20 %.

En supposant que la contrainte appliquée ait pour seul effet un accroissement de la surface réactionnelle, c'est-à-dire du nombre de sites, on devra

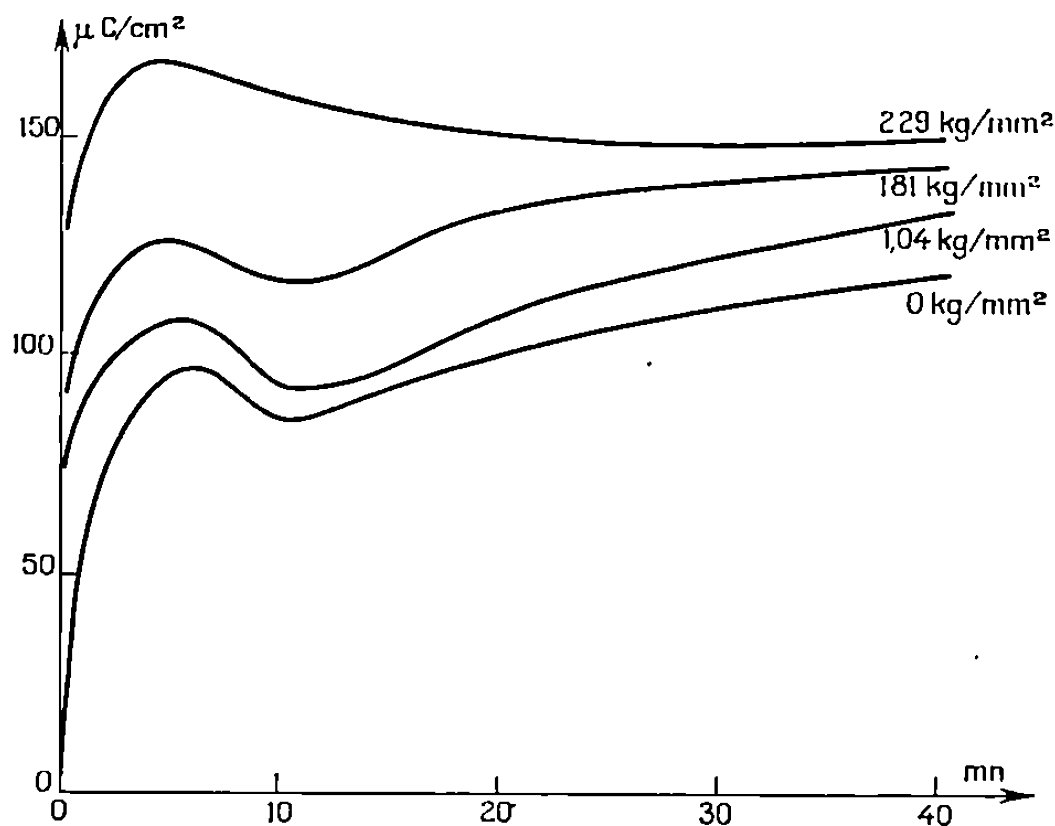
constater, en ce qui concerne les vitesses initiales, comme

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{0\to 0} = \vec{K}\,\frac{kT}{h}\,[P]\,\frac{n_0^2}{\mathcal{N}^2} = v^0, \tag{1}$$

que

$$\frac{v^0_{(\sigma=n)}}{v^0_{(\sigma=0)}} = \left(\frac{n^0_{(\sigma=n)}}{n^0_{(\sigma=0)}}\right)^2. \tag{2}$$

Comme il a été montré que $n^0_{(\sigma=n)}/n^0_{(\sigma=0)} = 1,2$, le rapport des pentes à l'origine des courbes dQ/dt ne devrait pas excéder 1,44. On constate que



Variation du recouvrement en hydrogène pour différentes contraintes de traction.

ce rapport est, en fait, de l'ordre de 5,7. Il en résulte que la variation de la vitesse initiale est due essentiellement à une variation de la constante $\vec{K}$, c'est-à-dire à une modification de l'énergie initiale d'adsorption $\vec{W}_0$. Dans ces conditions, il faut écrire :

$$\frac{v^0_{(\sigma=n)}}{v^0_{(\sigma=0)}} = \left(\frac{n^0_{(\sigma=n)}}{n^0_{(\sigma=0)}}\right)^2 \exp\left(\frac{\vec{W}^0_{(\sigma=0)} - \vec{W}^0_{(\sigma=n)}}{RT}\right). \tag{3}$$

$n^0_{(\sigma=n)}/n^0_{(\sigma=0)}$ étant connu et le rapport $v^0_{(\sigma=n)}/v^0_{(\sigma=0)} = 5,7$ étant déterminé expérimentalement, on peut en tirer

$$\Delta W^0 = \vec{W}^0_{(\sigma=0)} - \vec{W}^0_{(\sigma=n)} \tag{4}$$

qui a été trouvé égal à 800 cal/mol (à 10 % près).

Par ailleurs, on peut vérifier si une modification sensible de ΔH apparaît en soumettant l'électrode à une contrainte $\sigma = n$.

En effet, au palier ($dQ/dt = 0$) :

$$(5) \qquad Q_{(\sigma=0)} = \frac{ZF n^0_{(\sigma=0)}}{\mathfrak{N}\left(1 + \sqrt{\frac{1}{P}} \exp \frac{\Delta H_{(\sigma=0)}}{2RT}\right)}.$$

Donc, le rapport des quantités d'électricité correspondant au palier d'adsorption s'exprime par

$$(6) \qquad \frac{Q_{(\sigma=n)}}{Q_{(\sigma=0)}} = \frac{n^0_{(\sigma=n)}}{n^0_{(\sigma=0)}} \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{1}{P}} \exp \frac{\Delta H_{(\sigma=0)}}{2RT}\right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{1}{P}} \exp \frac{\Delta H_{(\sigma=n)}}{2RT}\right)}.$$

Comme on constate que $Q_{(\sigma=n)}/Q_{(\sigma=0)} \neq n^0_{(\sigma=n)}/n^0_{(\sigma=0)}$, il est probable que

$$\Delta H_{(\sigma=n)} \neq \Delta H_{(\sigma=0)}.$$

Si l'on considère la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'état stationnaire, pour des recouvrements faibles et pour une surtension relativement élevée, on peu écrire :

$$(7) \qquad \frac{d\theta}{dt} = 0 = \frac{kT}{h} P\left(\exp - \frac{W_0}{RT}\right) \frac{n_0^2}{\mathfrak{N}^2}(1 - 2\theta) - \frac{i}{ZF},$$

ce qui conduit à une expression du courant limite d'adsorption de la forme

$$(8) \qquad i_\infty = 2\frac{kT}{h} ZF \frac{n_0^2}{\mathfrak{N}^2} P \exp - \frac{\vec{W}_0}{RT}.$$

Il en résulte que le rapport des courants limites pour 2 contraintes $\sigma = 0$ et $\sigma = n$ est de la forme

$$(9) \qquad \frac{i_{(\sigma=n)}}{i_{(\sigma=0)}} = \left(\frac{n^0_{(\sigma=n)}}{n^0_{(\sigma=0)}}\right)^2 \exp \Delta W_0.$$

On constate que le ΔW_0 calculé à l'aide de (9) a une valeur très voisine (3 % d'écart) de celle calculée précédemment à l'aide de ([3]).

Par ailleurs, la mesure de la densité de courant pour $i_{(\sigma=0)}$ permet à l'aide de l'équation (8) la détermination de $\vec{W}_0$. Cette énergie de l'ordre de 1,3 kcal/mol (à 5 % près) est compatible avec les mesures d'effet de température sur la pente des courbes $dQ/dt = f(t)$ et sur la valeur des courants limites de polarisation.

A faible pression partielle d'hydrogène, les modifications de la forme des courbes sous l'action des contraites s'interprètent bien en admettant une augmentation de la vitesse initiale d'adsorption en fonction de σ. En revanche, il semble qu'à fortes pression d'autres effets se superposent à ceux observables à faible taux de recouvrement.

En définitive, on a montré qu'une faible augmentation de la distance interatomique provoque un abaissement de l'énergie initiale d'activation d'adsorption de l'ordre de 800 cal/mol, soit compte tenu de la faible valeur de $\vec{W}_0$ (1800 cal/mol) une variation de l'ordre de 45 % de cette énergie. De plus, l'invariance de ΔH en fonction de σ implique en effet symétrique d'abaissement de la barrière de désorption.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart et G. Peslerbe, *Nouvelles perspectives en électrocatalyse*, S.E.R.A.I., Bruxelles, 19 juin 1967.

(2) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1807.

(3) M. Bonnemay, G. Bronoël et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 724.

(4) M. Bonnemay, G. Bronoël et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 983.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Effets électroniques dans la série des bicyclo-*(3.1.1) *heptènes*. Note (*) de MM. **Henri-Pierre Gervais** et **Claude Jozefczak**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude de la structure électronique de bicyclo-(3.1.1) heptènes substitués permet de mettre en évidence l'influence toute particulière qu'exercent les substituants sur la distribution des électrons π et d'établir une corrélation avec les données expérimentales de la réaction d'hydroboration.

Les bicyclo-(3.1.1) heptènes présentent, du point de vue chimique, un intérêt tout particulier, car :

— deux d'entre eux sont des substances naturelles (pinènes);

— la présence d'un cycle butanique, tendu et susceptible de conjugaison, en position α par rapport à la double liaison, provoque une délocalisation du système d'électrons π de cette dernière et une sensibilité extrême à l'influence des substituants;

— la présence fréquente d'un groupe gem-diméthyle substituant au sommet du point cyclobutanique crée, pour des raisons purement géométriques, un encombrement stérique partiel de la double liaison.

Des deux derniers aspects il résulte que les substances de cette série présentent, vis-à-vis des réactifs électrophiles, un comportement fort inusité, dans lequel il est difficile de démêler la part des gênes stériques et des influences électroniques; c'est ainsi, par exemple, qu'il n'a pas encore été possible d'interpréter complètement les résultats donnés par la réaction d'hydroboration [([1]) à ([6])], ni les raisons pour lesquelles l'attaque du réactif se porte préférentiellement vers les carbones 2 ou 3 (numérotation conforme à la figure).

Il est actuellement très difficile de résoudre quantitativement le problème de l'approche d'un réactif vers une molécule d'un type aussi complexe, car les méthodes adéquates restent encore mal développées et la nature de l'entité réactionnelle mal connue dans l'hydroboration.

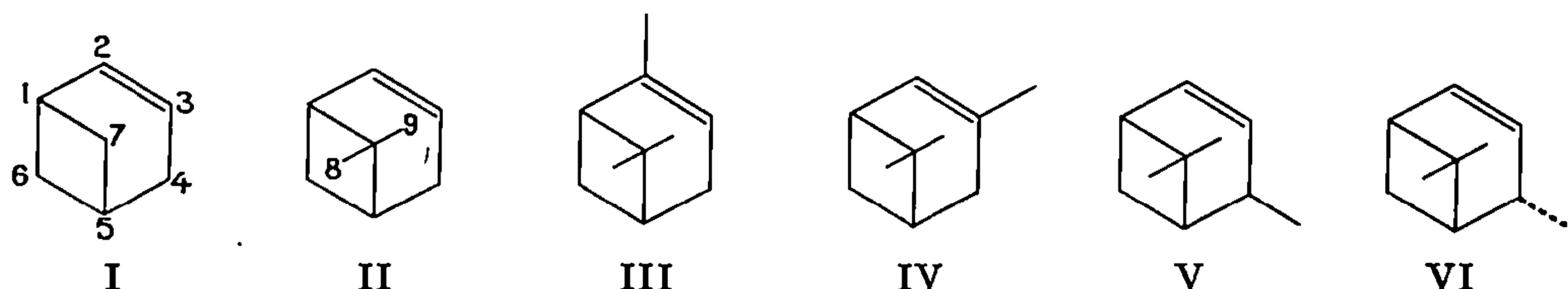
Aussi, dans une première étape, pour clarifier la part de chaque effet, avons-nous tenté de déterminer les fluctuations de la densité électronique π en fonction du mode de substitution du squelette, pour rechercher une éventuelle corrélation avec les données expérimentales.

Les méthodes de calcul adéquates, disponibles actuellement, étant fort lourdes dans le cas de molécules formées de nombreux atomes, nous avons choisi :

— d'étudier complètement par l'une d'entre elles un squelette de base commun [schéma (I)]; le procédé de Hückel étendu développé par Hoffmann ([7]), puis perfectionné par de Jeu ([8]) avec introduction d'une itération, convenait bien à cette première étape;

— d'évaluer ensuite par une méthode de perturbation les modifications qu'apporte à la distribution des électrons π l'introduction de tel ou tel substituant; le potentiel nécessaire à cette opération est celui de Kauzmann, Walter et Eyring ([9]) que nous avions utilisé antérieurement pour l'étude de l'activité optique des cétones ([10]) et qui rend très bien compte de l'influence exercée par les atomes de carbone et d'hydrogène d'un substituant hydrocarboné saturé.

Les substances examinées sont les suivantes :



et les populations électroniques π obtenues pour les atomes de carbone 2 et 3 de la double liaison sont comparées ci-dessous aux pourcentages respectifs observés dans la réaction d'hydroboration :

		(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).
Population électronique	2.......	1,026	0,987	0,973	0,984	0,973	0,973
	3.......	1,067	1,164	1,175	1,141	1,151	1,151
Charge brute	2.......	—0,026	+0,023	+0,037	+0,016	+0,027	+0,027
	3.......	—0,067	—0,154	—0,165	—0,141	—0,151	—0,151
Rendements (%)	2.......	-	~5	< 5	> 95	~5	25
	3.......	-	~95	> 95	< 5	~95	75

Il est aisé de remarquer sur ce tableau :

— la corrélation entre les variations des charges respectives portées par les carbones 2 et 3 et les pourcentages d'hydroboration. L'introduction d'un méthyle en 2 déplace vers le carbone 3 la charge π, la présence d'un méthyle en 3 provoquant l'effet inverse. En outre, l'introduction d'un méthyle en 4, qu'il soit *cis* ou *trans* par rapport au pont gem-diméthyle [formules (V) et (VI)], n'affecte que faiblement la répartition de la densité π par rapport au composé (II); ceci explique pourquoi la balance des rendements observés est si peu modifiée par cette substitution dans le cas du composé (V) (méthyle *cis*), mais laisse supposer une influence étrangère, d'ordre stérique sans doute, dans le cas du composé (VI) (méthyle *trans*);

— l'influence considérable du méthyle 9, au sommet du pont, sur le carbone 3; elle s'exerce directement à travers l'espace, par suite de leur disposition géométrique respective, car l'accumulation de densité π que

le méthyle 9 semble introduire sur le carbone 3 [tableau ci-dessus, colonnes (I) et (II)] disparaît lorsque, sans modifier l'influence du méthyle 9 sur le reste du squelette, on supprime dans le calcul les termes qui traduisent son effet perturbateur sur le carbone 3. Il ne s'agit donc pas simplement, comme on pourrait l'imaginer à première vue, d'un effet inductif s'exerçant à travers le système conjugué constitué par le cyclobutane et la double liaison.

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(2) Y. Chrétien-Bessière, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 943.
(3) Y. Chrétien-Bessière et M. Barthélemy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 710.
(4) J. P. Bras, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1969.
(5) E. Klein et W. Rojahn, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1902.
(6) Y. Bessière-Chrétien et C. Grison, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(7) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1964, p. 1397; 40, 1964, p. 3247.
(8) W. H. de Jeu, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 822.
(9) W. J. Kauzmann, J. E. Walter et H. Eyring, *Chem. Rev.*, 26, 1940, p. 339.
(10) H. P. Gervais, *Thèse d'Etat*, Paris, 1966.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure
et Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de certains traitements thermiques sur la précipitation de l'azote dans le fer pur nitruré.* Note (*) de Mmes **Colette Bertrand**, **Françoise Faudot**, M. **Jean Bigot** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures du rapport des résistivités à basses températures, ainsi que des observations en microscopie électronique, ont été effectuées sur un alliage fer-azote de haute pureté. Elles ont permis de mettre en évidence l'évolution de l'état de l'azote au cours de recuits isochrones et isothermes. La précipitation de l'azote est totale à 160°C.

Possédant un fer particulièrement pur, il nous a paru intéressant de préciser l'évolution de l'état de l'azote dans ce métal. Sur un alliage fer-azote, préparé à partir d'un fer de zone fondue, nous avons suivi l'évolution de l'azote, initialement en solution solide, au cours de recuits isochrones et isothermes.

La nitruration est obtenue par maintien du métal en fusion, par chauffage haute fréquence, sous atmosphère d'azote purifié. Les mesures sont ensuite effectuées sur des fils, recristallisés, puis trempés à partir de 590°C, sous vide, dans du mercure, à 0°C.

La teneur en azote, après ces traitements, est de 32.10^{-6} pour le fer de fusion de zone, et de 390.10^{-6} pour le fer nitruré. Les teneurs en carbone et oxygène sont respectivement de 9.10^{-6} et 5.10^{-6} pour les deux sortes de fer. L'évolution de l'azote dans le métal est suivie par la mesure du rapport des résistivités à la température de l'hydrogène liquide et à celle de la glace fondante, l'échantillon étant soumis à un champ magnétique longitudinal, de 1000 Oe ([1]).

Dans une première série d'expériences, les échantillons sont soumis à des revenus de 2 h, à des températures croissantes de 20 à 860°C, suivis de trempe.

La courbe isochrone I (*fig.* 1) est relative au fer de zone fondue. La valeur du rapport des résistivités varie très faiblement en fonction de la température de revenu.

La courbe II (*fig.* 1), relative au fer nitruré peut être divisée en trois domaines dont la microscopie électronique par transmission a permis de préciser la signification.

Entre 0 et 160°C, la résistivité électrique décroît rapidement, ce qui correspond à la précipitation de l'azote. Vers 80°C, il y a un changement de pente de la courbe. Les observations par microscopie électronique, montrent dans ce domaine, une coalescence des précipités existants (*fig.* 2).

A 160°C, la précipitation est totale et les nitrures présentent deux orientations définies (*fig.* 3). Ces précipités seraient constitués de nitrure $Fe_{16}N_2$ ([2]).

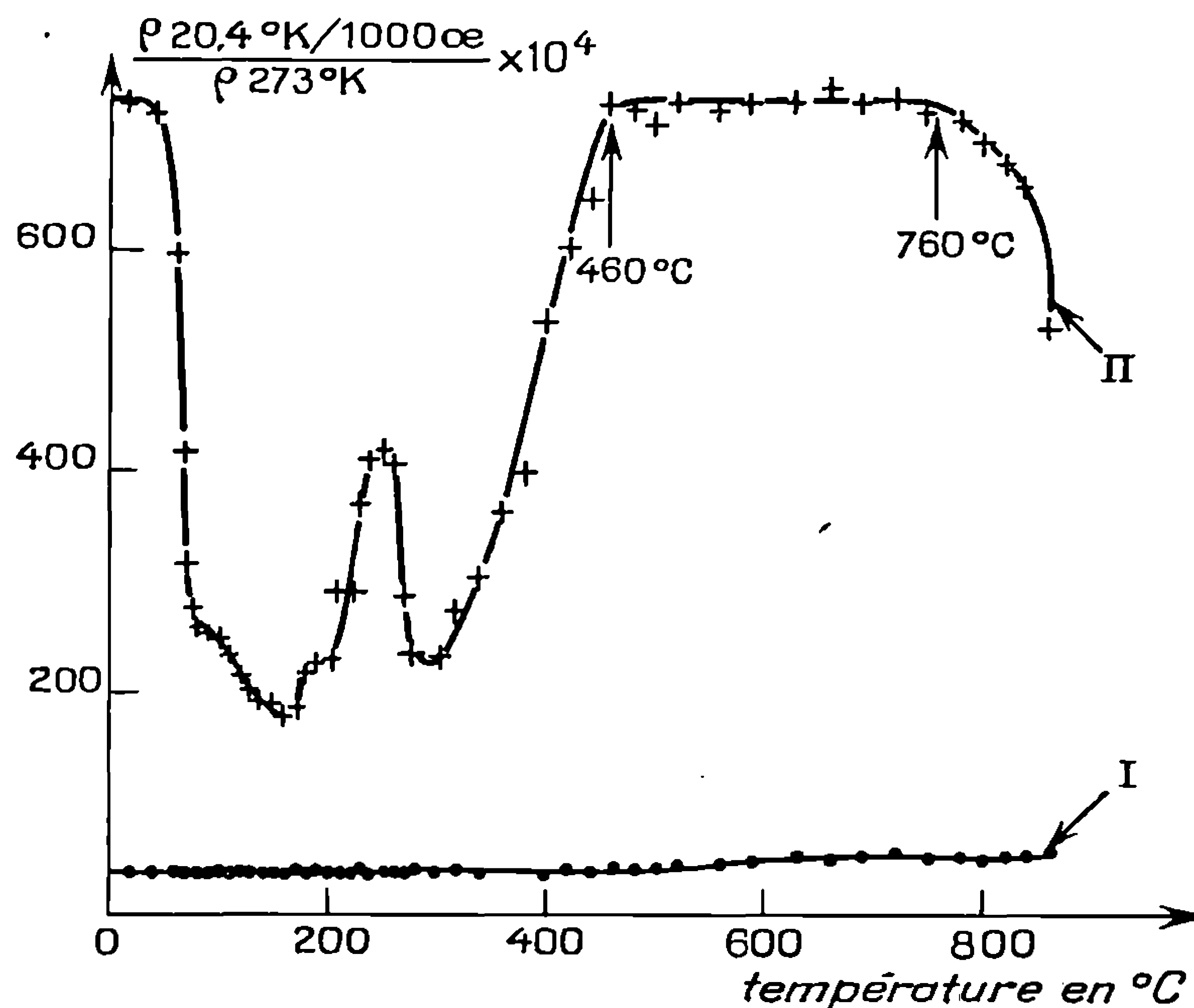


Fig. 1. — Influence de la température de revenu sur le rapport des résistivités à la température de l'hydrogène liquide et à celle de la glace fondante, pour des revenus isochrones de 2 h :

I : fer de zone fondue;

II : fer de zone fondue nitruré.

Entre 160 et 300°C, le rapport des résistivités passe par un maximum. Ce pic correspondrait à la transformation du nitrure $Fe_{16}N_2$ en nitrure Fe_4N, car son sommet se trouve à 250°C, température limite de stabilité du nitrure $Fe_{16}N_2$ [(2), (3), (4)].

A 300°C, la microscopie électronique (*fig.* 4) révèle la disparition des précipités observés précédemment (*fig.* 3). Seuls apparaissent des dislocations et des précipités ponctuels éparpillés sur toute la plage.

Entre 300 et 860°C la courbe de résistivité s'interprète facilement à l'aide du diagramme fer-azote (5), pour un alliage ayant une teneur

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 2 (G × 9 000). — Fer de fusion de zone nitruré ayant subi, après trempe, des revenus jusqu'à 80°C.

Fig. 3 (G × 7 200). — Échantillon nitruré ayant subi, après trempe, des revenus jusqu'à 160°C.

Fig. 4 (G × 9 000). — Fer de zone fondue nitruré ayant subi, après trempe, des revenus jusqu'à 300°C.



Fig. 2.

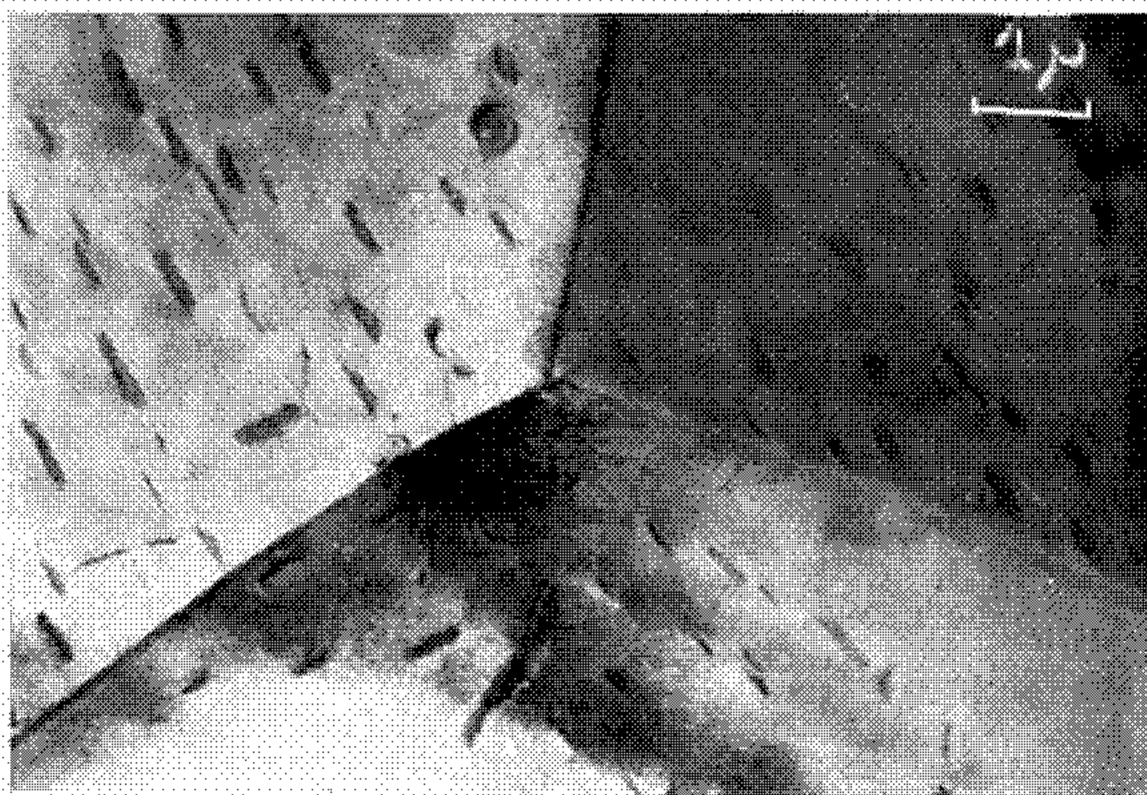


Fig. 3.

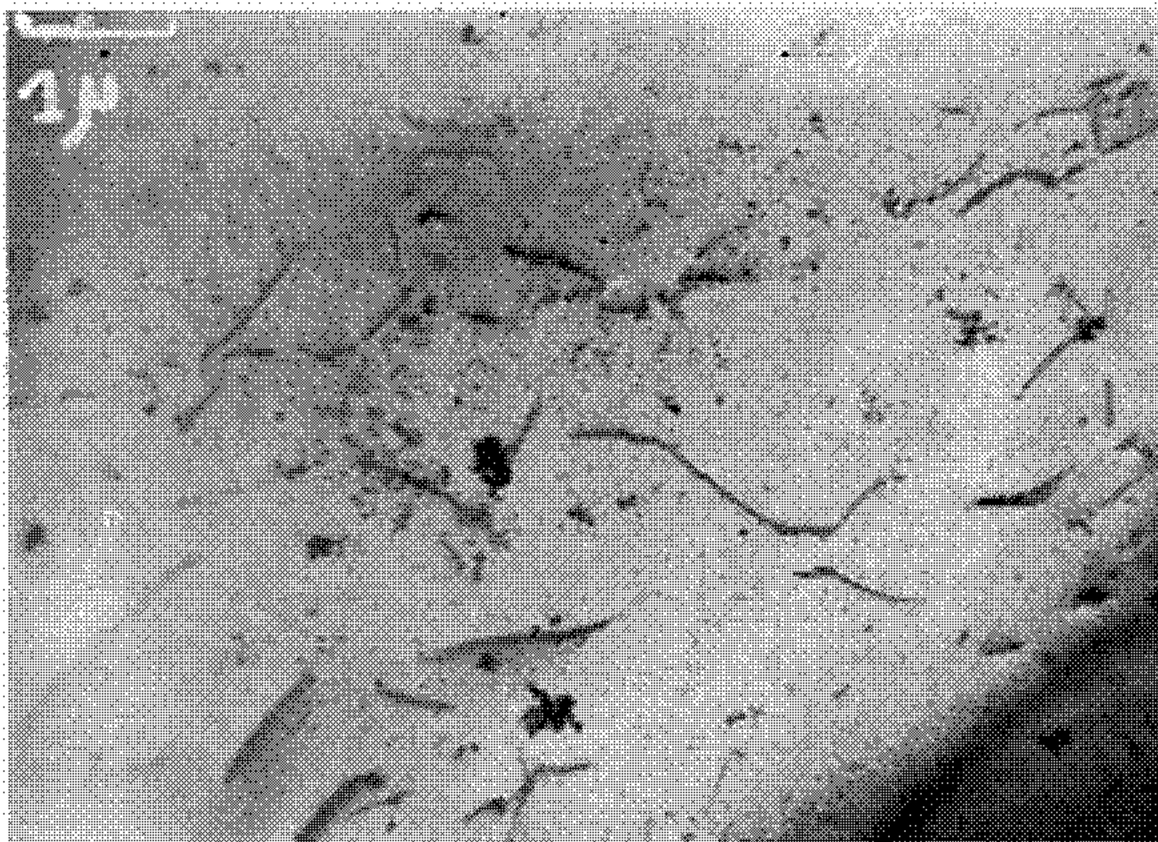


Fig. 4.

de 390.10^{-6}. La solubilité augmente jusqu'à 460°C et ceci se traduit par une augmentation du rapport des résistivités. Entre 460 et 760°C, tout l'azote de l'alliage étant en solution solide, on observe un palier. Puis la solubilité de l'azote diminue tant que l'on reste dans le domaine α du fer, il s'ensuit un abaissement du rapport des résistivités.

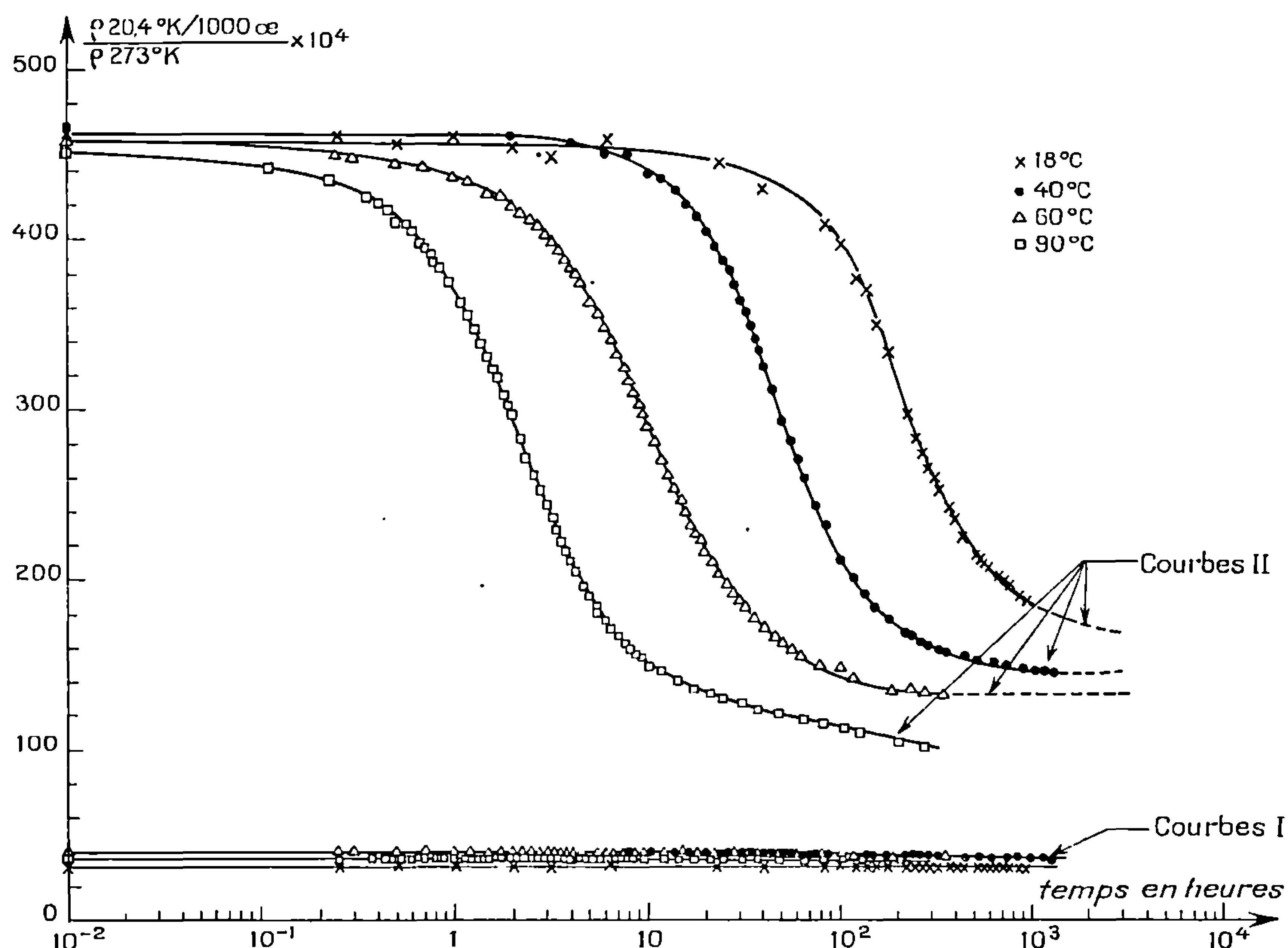


Fig. 5. — Influence du temps de recuit sur la mesure du rapport des résistivités à la température de l'hydrogène liquide et à celle de la glace fondante pour des recuits isothermes à 18, 40, 60 et 90°C, après trempe :

I : fer de zone fondue;

II : fer de zone fondue nitruré.

Une seconde série d'expériences a permis de suivre la cinétique de précipitation dans le premier domaine de températures. Nous avons tracé les courbes isothermes à 18, 40, 60 et 90°C (*fig.* 5).

Les courbes I, relatives au fer de zone fondue, n'indiquent aucune évolution de la mesure du rapport des résistivités en fonction du temps. Ceci s'explique par les faibles teneurs en carbone et azote présents dans le métal.

Les courbes II, relatives au fer nitruré, montrent par contre une évolution importante de la résistivité :

Un certain temps d'incubation existe pour les quatre isothermes. Ce temps diminue quand la température augmente. Il est de 15 h à 18°C, 6 h à 40°C, 15 mn à 60°C, 5 mn à 90°C.

La précipitation a lieu en un seul stade, ce qui est en accord avec les résultats de Dijkstra ([3]). Les différents niveaux des paliers traduisent l'état plus ou moins dispersé des précipités selon la température de vieillissement.

A 18°C, il faut attendre 5 000 h pour atteindre le palier. A 40°C, 1500 h suffisent; à 60°C, 300 h.

A 90°C, après 20 h, on note un changement de cinétique qui traduirait la coalescence des précipités. Le temps nécessaire pour atteindre le palier est alors supérieur à 300 h.

Les temps observés pour l'obtention des paliers, sont beaucoup plus longs que ceux déterminés auparavant, par d'autres auteurs. Ceci pourrait s'expliquer, par l'emploi, dans nos expériences, d'un matériau particulièrement pur.

On a ici la certitude que la variation des propriétés observée est due uniquement à l'azote présent dans le fer.

(*) Séance du 1er mars 1971.

([1]) P. MERKLEN et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 160.
([2]) K. H. JACK, *Acta Cryst.*, 1950, p. 392.
([3]) L. J. DIJKSTRA, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 252.
([4]) L. M. GENIN, *Thèse*, Orsay, 1970.
([5]) V. G. PARANJPE, M. COHEN, M. B. BEVER et C. F. FLOE, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 261-267.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Relation entre la contrainte, la déformation, la vitesse de déformation et la structure de l'alliage eutectique* PbSn *à comportement superplastique*. Note (*) de MM. **Bernard Baudelet** et **Michel Suery**, présentée par M. André Guinier.

Au cours d'essais de déformation uniaxiale dans le domaine superplastique à 25°C, nous avons montré que la structure de l'alliage eutectique PbSn n'évolue pas et que la contrainte dépend uniquement de la vitesse de déformation.

Certains alliages à grains fins, de l'ordre du micron, présentent un comportement superplastique caractérisé par des allongements importants sans formation de striction [1]. Lorsque la déformation est uniforme, la contrainte σ peut être considérée comme fonction de la déformation vraie ε, de la vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}$ et de la structure de l'alliage ou plus simplement de la taille moyenne $\overline{L}$ des grains :

$$\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \overline{L}), \quad (1)$$

sous forme différentielle cette relation peut s'écrire :

$$d \ln \sigma = \gamma\, d\varepsilon + m\, d \ln \dot{\varepsilon} + \alpha\, d\overline{L}. \quad (2)$$

Les coefficients γ, m et α sont, d'une manière générale, fonction de ε, $\dot{\varepsilon}$ et $\overline{L}$.

Le coefficient γ est positif lorsque l'alliage se durcit par écrouissage, nul lorsqu'il ne se durcit pas et il n'est jamais négatif dans un matériau superplastique. Le coefficient m mesure la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation : pour tous les matériaux il est compris entre 0 et 1 [1]. Le coefficient α est positif, la contrainte étant d'autant plus grande que la taille des grains est plus élevée dans un matériau superplastique. Les éléments différentiels $d\varepsilon$ et $d \ln \dot{\varepsilon}$ sont positifs, négatifs ou nuls suivant le mode de déformation imposé; dans le domaine superplastique, l'élément $d\overline{L}$ ne peut être que positif [2] ou nul.

La connaissance de ces coefficients et du degré de stabilité de la taille des grains est importante pour aborder d'un point de vue théorique les mécanismes de déformation dans le domaine superplastique. Nous nous proposons de rapporter les résultats d'essais de fluage à contrainte constante qui nous ont permis d'étudier les coefficients m et γ et la stabilité de la taille des grains dans le cas d'un alliage à comportement superplastique PbSn préparé par extrusion et recristallisation [3].

Nous avons réalisé une machine de fluage qui permet, lorsque la déformation est uniforme, d'appliquer une contrainte constante à ± 1 % jusqu'à des valeurs de la déformation ε égales à 120 % (déformation nominale $e = 230$ %).

Sur la figure 1 sont représentées les variations de la déformation ε en fonction du temps t pour des éprouvettes déformées sous des contraintes constantes égales à 310, 284, 186, 142, 86 et 71 kg.cm^{-2}. Un régime permanent s'établit après une déformation de 20 % environ; au cours de ce régime, la déformation ε varie linéairement avec le temps t, la vitesse de

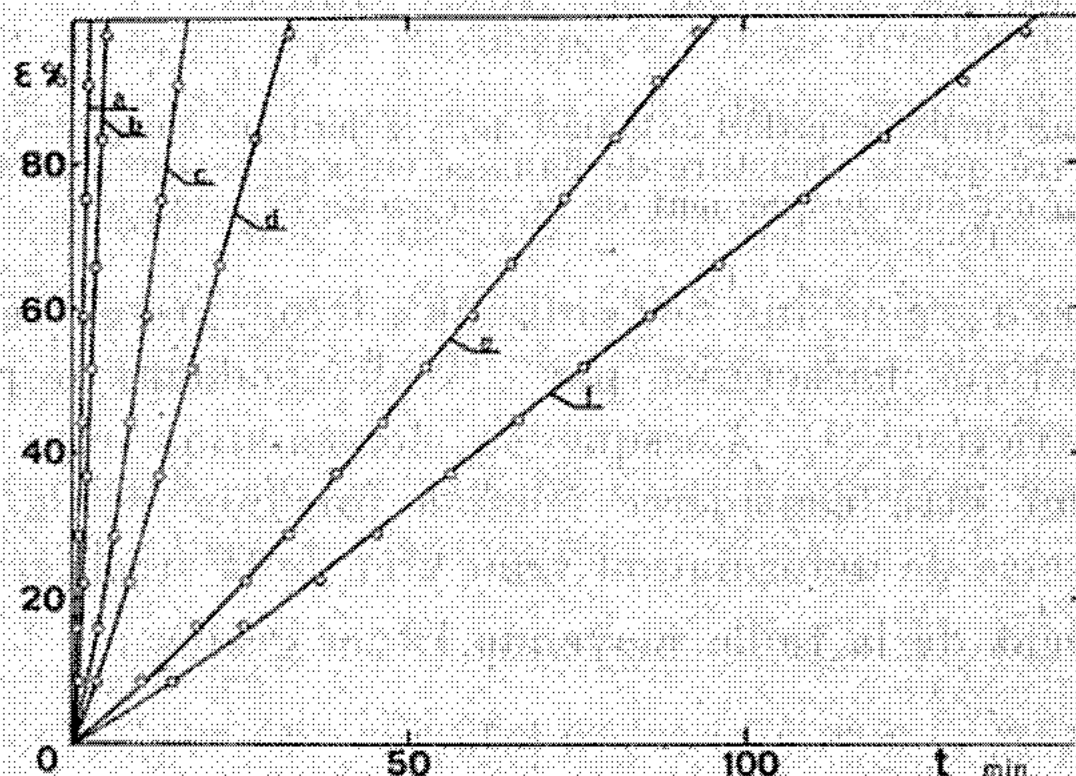


Fig. 1. — Variations de la déformation ε en fonction du temps t pour des essais de fluage à contraintes constantes égales à : (*a*) 310, (*b*) 284, (*c*) 186, (*d*) 142, (*e*) 86 et (*f*) 71 kg.cm^{-2}.



Fig. 2. — Éprouvette de l'alliage eutectique PbSn à comportement superplastique déformé de 120 % ($\varepsilon = 230$ %).

déformation $\dot{\varepsilon}$ étant constante. La vitesse $\dot{\varepsilon}$ ne dépend que de la contrainte appliquée σ. Sur la figure 3, les valeurs correspondantes de σ et de $\dot{\varepsilon}$ sont indiquées par des cercles. Pour satisfaire la relation (2), le coefficient d'écrouissage γ doit être nul et la structure doit rester constante au cours de la déformation ($d\bar{L} = 0$). Il en résulte que le coefficient m, comme la contrainte σ, est uniquement fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ pour des éprouvettes de même structure initiale.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Newbury et Joy (⁴). Sur le même alliage déformé à vitesse $\dot{\varepsilon}$ constante, ils ont observé une augmentation de la contrainte. D'après la relation (2), ce résultat implique que le coefficient γ est non nul et (ou) que la taille des grains augmente ($d\bar{L} > 0$)

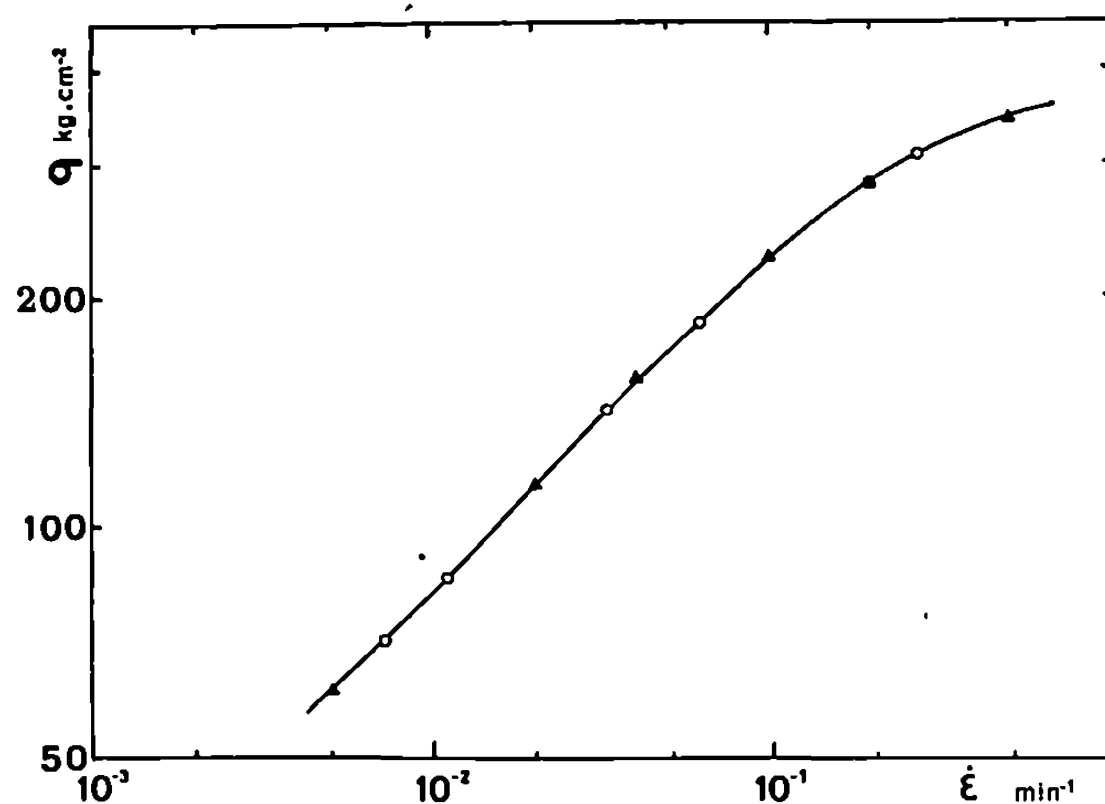


Fig. 3. — Variation de la contrainte σ en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ pour des essais de fluage à contrainte constante (O) et de traction à vitesse d'extension constante (▲).

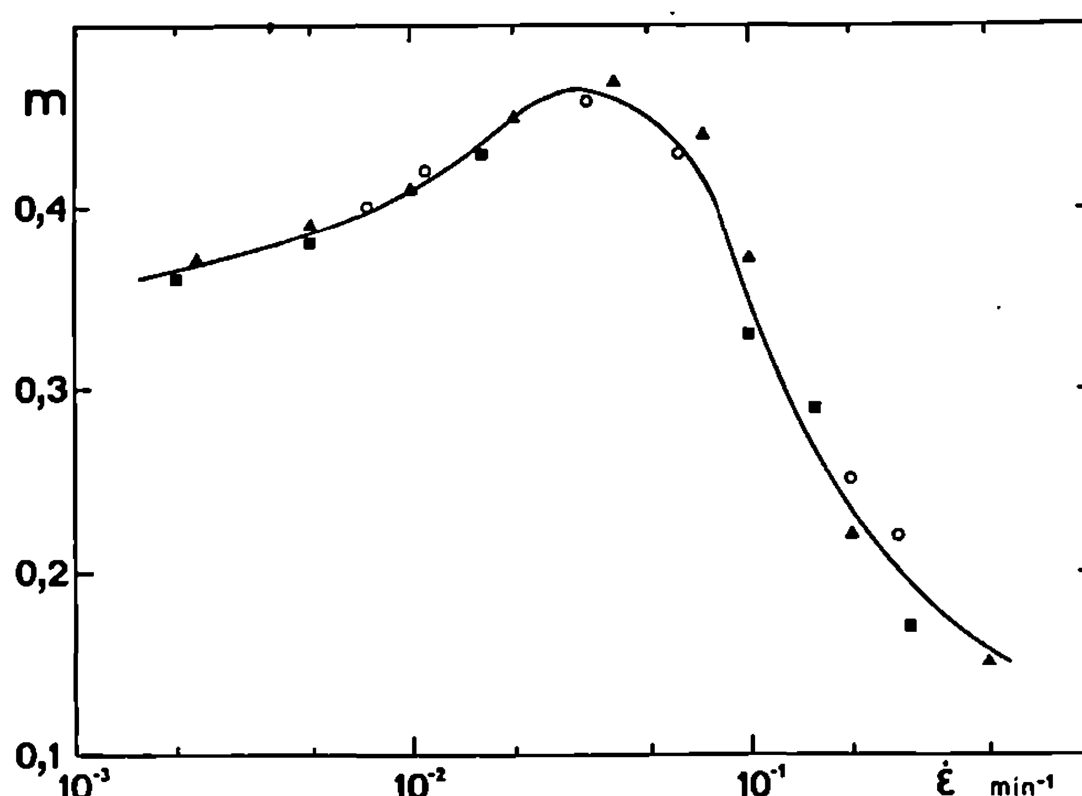


Fig. 4. — Variation du coefficient m en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$, déterminé à partir d'essais de fluage à contrainte constante (O), de traction à vitesse d'extension constante (▲) et de traction avec sauts de vitesse (■).

au cours de la déformation. Cette discordance pourrait avoir comme origine : soit des impuretés différentes dans l'alliage (elles modifieraient le comportement superplastique en bloquant la croissance des grains dans un cas et en les laissant libres dans l'autre), soit un allongement non uniforme des éprouvettes qui pourrait fausser les résultats. Ce dernier point est important car nous avons constaté dans nos essais qu'une variation non linéaire de la déformation ε avec le temps est toujours associée à un allongement non homogène. Pour toutes les expériences que nous rapportons, après une déformation de 120 %, les éprouvettes ont un diamètre constant à ± 2 % (*fig.* 2).

Afin de confirmer nos résultats, nous avons effectué sur le même alliage des essais de traction continue et des essais avec sauts de vitesse.

Au cours d'essais de traction à vitesse d'extension v constante, la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est égale, soit à $v/(l_0 + vt)$ en fonction du temps, soit à $(v/l_0) \exp(-\varepsilon)$ en fonction de la déformation, l_0 étant la longueur initiale de l'éprouvette. En faisant varier le rapport v/l_0, il est possible de déformer à la même vitesse $\dot{\varepsilon}$ des éprouvettes qui ont subi des déformations ε différentes, durant des temps t différents. Dans ces conditions, nous avons vérifié que la contrainte σ dépend uniquement de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et est indépendante de la déformation et du temps, confirmant ainsi les études de fluage. De plus, les valeurs de σ et de $\dot{\varepsilon}$ déduites des expériences de fluage et de traction obéissent à la même loi de variation (*fig.* 3).

Au cours d'essais de traction avec sauts de vitesse, les valeurs du coefficient m peuvent être déterminées essentiellement par deux méthodes : la méthode de Backofen ([5]) à déformation constante et la méthode de Stowell ([6]) à déformation et à temps constants. Ces deux méthodes nous ont donné les mêmes valeurs de m. Dans l'alliage AlCu qui présente une croissance des grains au cours de la déformation ([2]), on obtient des valeurs différentes ([6]). On constate, de plus, que ce coefficient ne dépend que de la vitesse de déformation et qu'il suit, en fonction de $\dot{\varepsilon}$, la même loi de variation que les valeurs de m déduites de la courbe précédente contrainte-vitesse de déformation (*fig.* 4). Cette variation est en accord avec les résultats que d'autres auteurs [([3]) et ([7]) à ([9])] ont obtenus par la méthode de Backofen uniquement.

Dans l'alliage eutectique PbSn à comportement superplastique, nous avons montré que la contrainte dépend uniquement de la vitesse de déformation, le coefficient d'écrouissage étant nul et la taille des grains constante.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) B. Baudelet (à paraître dans la *Revue de Métallurgie*).
([2]) B. M. Watts et M. J. Stowell (à paraître).
([3]) D. H. Avery et W. A. Backofen, *Trans. A. S. M.*, 58, 1965, p. 551.
([4]) D. E. Newbury et D. C. Joy, *Scripta Met.*, 4, 1970, p. 825.
([5]) W. A. Backofen, I. R. Turner et D. H. Avery, *Trans. A. S. M.* Quart. 57, 1964, p. 980.
([6]) J. Hedworth et M. J. Stowell (à paraître).
([7]) H. E. Cline et T. H. Alden, *Trans A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 710.
([8]) P. J. Martin et W. A. Backofen, *Trans. A. S. M.*, 60, 1967, p. 352.
([9]) W. B. Morrison, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2221.

(*Laboratoire de Physique du Solide,*
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 155,
E. N. S. M. I. M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude dilatométrique de la polymérisation en suspension.* Note (*) de MM. **Mihailo S. Jaćović** et **Milutin Govedarica** présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode dilatométrique, simple et précise, pour l'étude cinétique de la polymérisation en suspension est mise au point. Elle est vérifiée sur l'exemple de la polymérisation en suspension du méthacrylate de méthyle en présence du peroxyde de benzoyle. Elle se révèle identique à la polymérisation du même monomère en masse.

La polymérisation en suspension est considérée comme un cas particulier de la polymérisation en masse, dans lequel le refroidissement assuré par la phase aqueuse réduit au minimum la variation de la température (1) : c'est-à-dire comme s'effectuant avec un mécanisme et une cinétique identiques.

Il a paru intéressant de le vérifier en recourant à la méthode dilatométrique convenablement modifiée, car la méthode dilatométrique couramment appliquée à l'étude de la polymérisation en masse est limitée à de faibles taux de conversion en polymère. Modifiée à l'étude du cours total de la polymérisation, la méthode devient alors assez compliquée (2). L'apparition de produits réticulés la rend même impraticable.

Malgré ce double intérêt pour l'étude cinétique de la polymérisation en suspension, très peu de données sont indiquées dans la littérature. La méthode classique est laborieuse et peu précise (3). La méthode calorimétrique récemment proposée (4) exige à chaque fois un étalonnage par la méthode classique, et sa précision est trop influencée par des facteurs difficilement contrôlables.

Pour l'élaboration et la vérification de la nouvelle méthode dilatométrique proposée nous avons choisi la polymérisation en suspension du méthacrylate de méthyle dont la polymérisation en masse fut, dans le passé, soignement étudiée (5).

Description du dilatomère. — La figure 1 représente le dilatomère en verre « pyrex ». Son enceinte réactionnelle cylindrique d'un diamètre de 50 mm environ et d'une hauteur de 80 mm environ est muni d'un barreau aimanté servant à maintenir le mélange réactionnel en suspension.

Le tube latéral gradué de haut en bas en 1 mm sur une longueur de 20 mm, d'un volume total d'environ 2,5 ml, est destiné à la mesure de contraction du mélange réactionnel. Il porte à son extrémité supérieure un robinet à travers lequel est établie sa communication avec l'atmosphère provoquant la sortie de la phase continue dont il est rempli dans l'enceinte réactionnelle; son extrémité inférieure toujours en rapport avec l'enceinte réactionnelle est conçu de manière à empêcher l'accès de la phase en suspension en son intérieur.

Le tube central est prévu pour permettre l'échappement de gaz du mélange réactionnel. Sa partie inférieure est, sur une longueur de 30 mm, identique au tube latéral gradué et sert à déterminer le niveau du mélange réactionnel.

Mode opératoire. — Le dilatomètre est d'abord complètement rempli de la phase aqueuse (solution d'alcool polyvinylique à 0,05 %), immergé jusqu'en dessous du robinet dans l'eau maintenue à 70° et abandonné pour une demi-heure sous agitation.

Au bout de ce temps l'agitateur est arrêté, le niveau dans le tube latéral gradué, ajusté à zéro, et l'enceinte réactionnelle est vidée à l'aide d'une seringue à travers l'ouverture centrale pour laisser la place au monomère. Le méthyerylate de méthyle pesé est ensuite versé par le tube central (sauf 2 ml environ retenus pour introduction ultérieure de l'amorceur), l'agitateur est remis en marche et la suspension maintenue à température constante les 15 mn suivantes.

L'agitateur est à nouveau arrêté, le reste du monomère additionné de peroxyde de benzoyle est ajouté à la suspension et le niveau dans le tube central est ajusté à la division inférieure, avec de la phase aqueuse de même température. Le temps de polymérisation est compté à partir de la mise en marche de l'agitateur.

Au cours de la polymérisation le niveau dans le tube central est ajusté à la division inférieure par ouverture du robinet. La lecture du niveau dans le tube latéral gradué a lieu toutes les 5 ou 10 mn, après avoir arrêté l'agitateur pour quelques secondes nécessaires à l'échappement des bulles de gaz. De cette façon, la contraction du mélange réactionnel, due à la conversion du monomère en polymère, est compensée à tout moment par introduction de la phase aqueuse du tube latéral et est mesurée par abaissement du niveau dans ce tube.

Représentation des résultats. — Le résultat fondamental de cette mesure est une courbe conversion-temps de polymérisation qui permet de calculer la constante de vitesse de polymérisation, les paramètres d'auto-accélération et les autres caractéristiques d'une polymérisation.

Les valeurs expérimentales d'abaissement du niveau dans le tube latéral (Δh, mm) sont d'abord portées sur un graphique en fonction du temps de polymérisation (t, mn). La courbe comporte habituellement une partie initiale non linéaire peu marquée; elle correspond au chauffage du reste de monomère et de la phase continue à la température de réaction durant les 10 premières minutes environ. L'erreur qui en résulterait est éliminée en faisant passer le prolongement de la partie linéaire suivante par l'origine; cette correction est d'ailleurs inférieure à 3 % de conversion et sans influence sur la détermination de la vitesse initiale de polymérisation.

Les valeurs ainsi corrigées d'abaissement de niveau sont ramenées en taux de conversion (C, %) d'après la relation suivante :

$$\Delta v = \frac{\Delta h}{200} v_T = \frac{C}{100}\left(\frac{m_M}{d_M} - \frac{m_P}{d_P}\right),$$

Δv (ml), contraction de volume du mélange réactionnel;

v_T (ml), volume du tube latéral gradué;

m_M (g), masse du monomère;

m_P (g), masse du polymère;

d_M (g/ml), densité du monomère;

d_P (g/ml), densité du polymère.

La figure 2 représente les courbes conversion-temps obtenues pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée avec respectivement 0,25, 0,50, 1 et 2 g/100 ml de peroxyde de benzoyle.

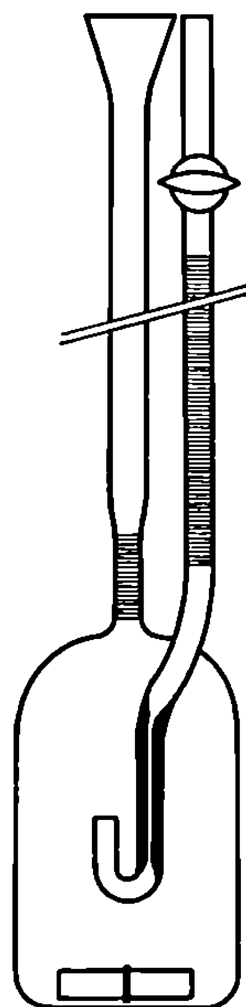


Fig. 1.

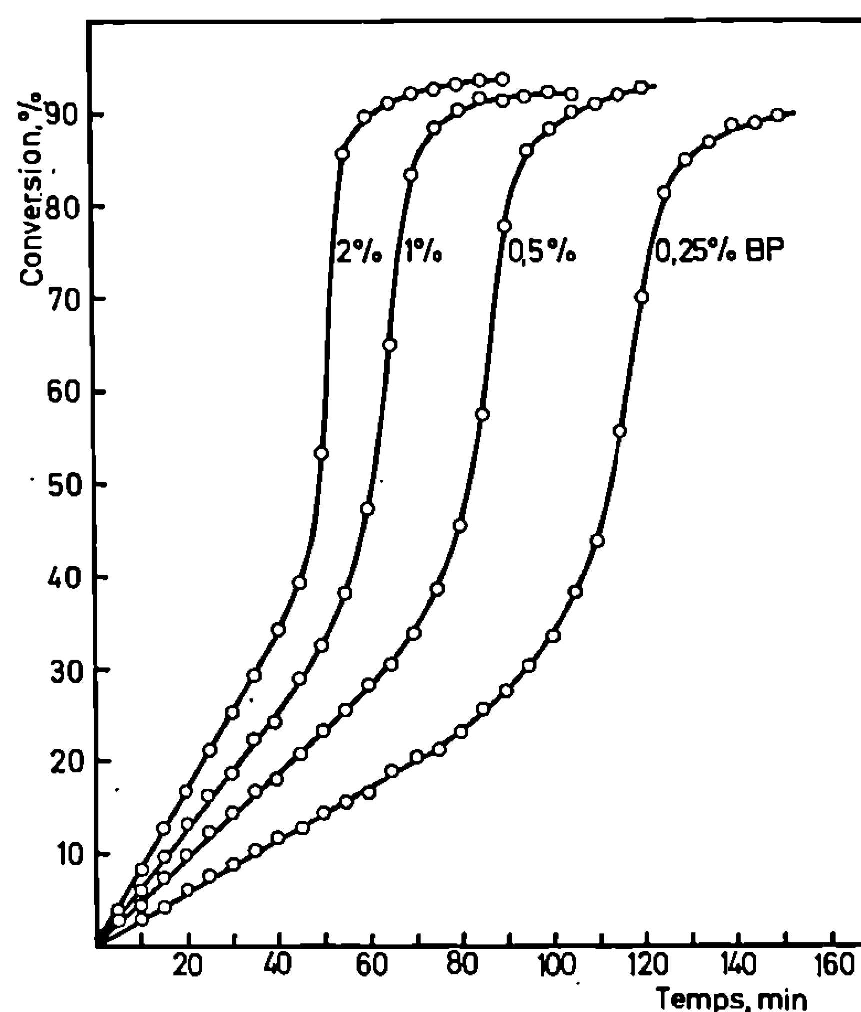


Fig. 2.

La vitesse initiale de polymérisation est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire ($\Delta C/\Delta t$, %/mn) et de la concentration en monomère ([M], mole/l) :

$$v_p = \frac{\Delta C}{\Delta t}\,\frac{[M]}{6.10^3} \quad \text{mole/(l/s)}.$$

Connaissant ensuite la concentration en initiateur ([IN], mole/l), il est possible de calculer la constante globale de vitesse initiale de polymérisation :

$$\frac{k_p k_d^{\frac{1}{2}}}{k_t^{\frac{1}{2}}} = \frac{v_p}{[IN]^{\frac{1}{2}}[M]}.$$

Dans le tableau suivant sont rassemblées les données pour une série d'essais de polymérisation en suspension du méthacrylate de méthyle à 70°, avec diverses concentrations en peroxyde de benzoyle et pour diverses dilutions du monomère avec du benzène.

Discussion des résultats. — Les essais ont montré que le dilatomètre et le mode opératoire utilisés assurent un très bon maintien du mélange réactionnel en suspension. La stabilité de la température au début et durant la polymérisation est supérieure à celle de la polymérisation en masse.

Aucune limite n'est imposée à l'étude du cours complet d'une polymérisation en suspension par cette méthode, malgré l'apparition d'une autoaccélération, de la solidification ou de la réticulation des produits polymérisés.

La méthode ne nécessite aucun étalonnage par d'autres méthodes. Les mesures du taux de conversion de l'ordre de 25 % sont facilement reproductibles à 2 % près.

TABLEAU.

[MMA] mole/l	[BP] mole/l	ΔC/Δt %/min	$v_p \cdot 10^4$ mole/l sec	$\frac{k_p k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} \cdot 10^4$
9,44	0,08360	0.769	12,10	4,43
9,44	0,08061	0,833	13,11	4,89
9,44	0,04057	0,555	8,73	4,59
9,44	0,04087	0,633	9,96	5,22
9,44	0,04030	0,617	9,71	5,12
9,44	0,02027	0,460	7,24	5,38
9,44	0,02007	0,460	7,24	5,41
9,44	0,01006	0,286	4,50	4,74
9,44	0,00999	0,286	4,50	4,77
7,52	0,04059	0,526	6,59	4,36
7,54	0,04066	0,543	6,82	4,49
5,64	0,04030	0,588	5,53	4,88
5,69	0,04037	0,555	5,26	4,60
3,78	0,04054	0,526	3,31	4,36

La polymérisation du méthacrylate de méthyle en suspension se révèle identique à la polymérisation du même monomère en masse décrite auparavant ([5]). La valeur de la constante globale à partir de la vitesse initiale de polymérisation est $4{,}80 \cdot 10^{-4}$, comparable à la valeur $4{,}85 \cdot 10^{-4}$ pour la polymérisation en masse. L'autoaccélération est ici aussi bien marquée et commence à se faire sentir lorsque le taux de conversion atteint 25 % environ. Finalement, la conversion du monomère non dilué dans la polymérisation se trouve en suspension également limité à 90 % environ.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) W. P. HOHENSTEIN, F. VINGIELLO et H. MARK, *India Rubber World*, 110, 1944, p. 291.
([2]) G. V. SCHULZ et G. HARBORTH, *Angew. Chem.*, 59, 1947, p. 90.
([3]) W. S. KAGHAN et R. N. SHREVE, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 292.
([4]) H. GUNESCH et I. A. SCHNEIDER, *Makromolekulare Chem.*, 125, 1969, p. 213.
([5]) G. V. SCHULZ et G. HARBORTH, *Markromolekulare Chem.*, 1, 1947, p. 106.

(Institut de Chimie, Technologie
et Métallurgie,
Njegoševa, 12, Beograd,
et Faculté de Technologie et Métallurgie,
Karnegijeva, 4,
Beograd, Yougoslavie.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Stéréochimie du complexe synthétique « cobalt (imidazole)$_2$ (acétate)$_2$ » déterminée par la diffraction des rayons X.* Note (*) de M. **Alain Gadet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude structurale du complexe « cobalt (imidazole)$_2$ (acétate)$_2$ » montre que l'atome de cobalt occupe un site tétraédrique.

La structure du complexe synthétique « cobalt (imidazole)$_2$ (acétate)$_2$ » présente un intérêt particulier, par les informations qu'elle peut apporter sur la conformation du centre actif de la carboxypeptidase.

L'analyse aux rayons X de cette enzyme par Lipscomb [1] (résolution à 2 Å) et les travaux de Neurath [2], ont montré que le métal y est chélaté par deux restes imidazoles histidiniques et par un groupe carboxyle glutamique. La similitude du spectre d'absorption du complexe Co $(Im)_2$ $(Ac)_2$ dissout dans un solvant organique, avec celui de la carboxypeptidase, a été mise en évidence par Mme Dobry-Duclaux [3], qui en a déduit une certaine analogie entre la structure de ce complexe et celle du centre actif de l'enzyme. La valeur de la susceptibilité magnétique du cobalt l'a conduite également à émettre l'hypothèse que ce complexe serait tétraédrique. Ayant pu préparer des cristaux uniques, Mme Dobry-Duclaux a suggéré leur étude structurale par les rayons X, afin de déterminer avec précision la disposition spatiale des ligandes.

Les cristaux obtenus à partir d'une solution alcoolique se présentent sous la forme de plaquettes rectangulaires. Deux d'entre elles, de dimensions $0,5 \times 0,3 \times 0,1$ mm, ont été prélevées et montées suivant deux directions sur un goniomètre de Weissenberg. Ce complexe cristallise dans le système triclinique; son groupe spatial est $P\bar{1}$.

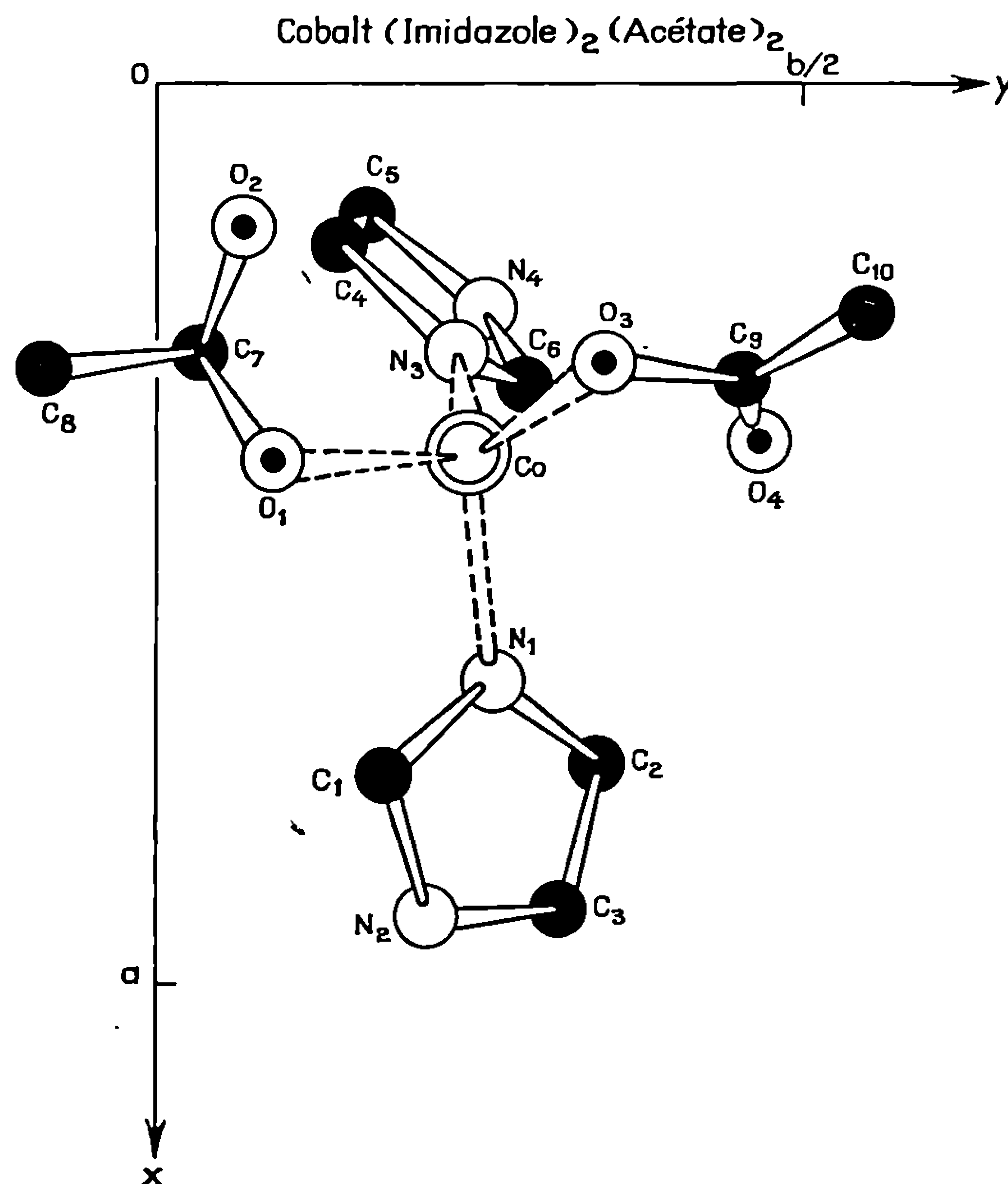
$$a = 8,05 \pm 0,06 \text{ Å}, \quad b = 11,3 \pm 0,1 \text{ Å}, \quad c = 7,80 \pm 0,06 \text{ Å}, \quad V = 685 \text{ Å}^3;$$
$$\alpha = 101 \pm 1°, \quad \beta = 96 \pm 1°, \quad \gamma = 92 \pm 1°.$$

La densité mesurée est de 1,51. Avec deux molécules par maille, la densité calculée est de 1,52. Il s'ensuit que l'unité asymétrique contient une molécule.

1500 taches de diffraction, enregistrées par la méthode photographique des films superposés, en utilisant la radiation K_α du cobalt, ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Huet. Huit strates du réseau réciproque ont été explorées en équi-inclinaison, par rotation du cristal autour de l'axe $\vec{b}$. Trois types de correction ont été apportés aux mesures; les corrections de Lorentz-polarisation, de Phillips, et de dédoublement de

taches. Aucune correction d'absorption n'a été faite, les cristaux étant peu absorbants pour la radiation utilisée. La méthode de Wilson a permis d'évaluer les différents facteurs d'échelle et le coefficient d'agitation thermique isotrope (B = 3 Å²).

La structure a été résolue par la méthode classique dite « méthode de l'atome lourd ». Tous les calculs ont été effectués par les ordinateurs



« CDC 3 600 » et « IBM 360 » du C. N. R. S., à l'aide de programmes appropriés. Quatre cycles d'affinement des facteurs d'échelle, des coordonnées atomiques, et des coefficients d'agitation thermique isotrope, effectués par la méthode des moindres carrés, ont conduit à une valeur du facteur d'accord R = 0,104.

Le tableau ci-joint donne, au stade actuel, les coordonnées atomiques; l'erreur statistique sur ces coordonnées est de 0,002 Å pour l'atome de cobalt, et de 0,01 à 0,015 Å pour les autres atomes.

La figure représente en perspective la molécule telle qu'elle apparaît sur les sections de densité électronique. Le cobalt se place au voisinage du centre d'un tétraèdre, constitué par les 4 atomes O(1), O(3) (groupes acétyles) et N(1) et N(3) (groupes imidazoles). Un calcul des distances

interatomiques indique que les arêtes de ce tétraèdre sont comprises entre 2,95 et 3,44 Å, et que les distances du cobalt aux quatre sommets sont de l'ordre de 2 Å.

Les complexes tétraédriques peuvent présenter des distorsions; il est encore impossible de préciser si celles qui apparaissent sont significatives.

TABLEAU.

Coordonnées atomiques.

Atomes.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
Co	0,416	0,245	0,661
O (1)	0,43	0,09	0,73
O (2)	0,16	0,06	0,73
O (3)	0,31	0,35	0,85
O (4)	0,40	0,47	0,68
N (1)	0,66	0,27	0,65
N (2)	0,93	0,22	0,67
N (3)	0,30	0,23	0,42
N (4)	0,25	0,26	0,16
C (1)	0,77	0,19	0,70
C (2)	0,76	0,36	0,59
C (3)	0,92	0,33	0,60
C (4)	0,18	0,14	0,33
C (5)	0,14	0,16	0,16
C (6)	0,34	0,30	0,30
C (7)	0,30	0,03	0,76
C (8)	0,32	—0,09	0,81
C (9)	0,33	0,45	0,81
C (10)	0,26	0,56	0,92

L'affinement des paramètres anisotropes, la mise en place des atomes d'hydrogène, le calcul précis des distances interatomiques et des angles de valence feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) W. N. LIPSCOMB et coll., *Brookhaven Symposia in Biology*, 21, 1968, p. 24.
(2) H. NEURATH et coll., *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 63, 1969, p. 1389.
(3) A. DOBRY-DUCLAUX et A. MAY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 52, 1970, p. 1447.

(Laboratoire de Cristallochimie,
E. R. n° 63,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Caractérisation cristallographique des chlorures doubles anhydres de cuivre II et des métaux alcalins.* Note (*) de M[lle] **Elisabeth Joly**, présentée par M. Georges Chaudron.

Si le chlorure double de cuivre II et de césium, de formule Cs_2CuCl_4, cristallise sous forme de dihydrate à une température inférieure à 0°C, il peut être obtenu anhydre, à la température ambiante, par évaporation lente d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique et de chlorure de césium, en proportion stoechiométrique (1); ces cristaux jaune orangé appartiennent au système orthorhombique (groupe spatial D_{2h}^{16}, n° 62 des *Tables internationales*) et les valeurs des paramètres que nous avons déterminées, sont très proches des valeurs données antérieurement [(2), (3)].

	Joly.	Mellor (2).	Helmolz et Kruh (3).
a	9,69 Å	9,69 Å	9,70 Å
b	12,36	12,33	12,35
c	7,58	7,58	7,60
v	908 Å³	906 Å³	910 Å³
Z	4	4	4

Préparés selon la même méthode, les chlorures doubles de cuivre et de potassium, de rubidium et d'ammonium sont obtenus sous forme de dihydrates. Une étude thermogravimétrique, toutefois, a montré que ces trois sels doubles peuvent être déshydratés sans décomposition par chauffage à une température inférieure à 80°C, ou plus facilement par mise sous vide à 60°C. Anhydres, ces composés sont hygroscopiques et, à l'air libre, la réhydratation est d'autant plus rapide qu'ils sont finement pulvérisés. D'autre part, aucune forme monocristalline anhydre n'a pu être préparée jusqu'ici.

Pour éviter tout risque de réhydratation des sels anhydres, nous avons dû utiliser un dispositif expérimental annexe, permettant de déshydrater les échantillons et de les maintenir en atmosphère rigoureusement sèche. Dans ces conditions, les diffractogrammes sont parfaitement reproductibles et correspondent aux sels anhydres, bien cristallisés. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux suivants :

K_2CuCl_4.

I.	d_{obs}.	d_{calc}.	*h k l*.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	*h k l*.
ttf	8,85	8,87₅	1 0 0	ttf	3,34	3,33	1 3 0
tf	7,37	7,34	0 0 1	F	3,13	3,10₅	2 2 1
tf	6,82₅	6,85	1 1 0	M	3,04₅	3,03	1 3 1
ttf	5,36	5,38₅	0 2 0	M	2,84	2,85	3 1 0
ttf	5,02	5,01	1 1 1	f	2,70	2,69	0 4 0
ttf	4,11	4,10₅	2 1 0	M	2,56	2,56₅	0 3 2
M	3,66	3,67	0 0 2				

$(NH_4)_2CuCl_4$.

I.	d_{obs}.	d_{calc}.	h k l.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	h k l.
F......	7,65	7,65$_5$	0 0 1	M......	2,63	2,62	2 2 2
TF.....	4,83	4,82	2 0 0	F......	2,56	2,55	0 0 3
M......	3,60	3,60$_5$	0 1 2	TF.....	2,55	2,54$_5$	0 4 1
tf......	3,25$_5$	3,25$_5$	2 2 1	f.......	2,25$_5$	2,25$_5$	2 0 3
ttf.....	3,11$_5$	3,12	0 2 2	f.......	2,08$_5$	2,08	2 2 3
ttf.....	2,74	2,76	3 2 0				

Rb_2CuCl_4.

I.	d_{obs}.	d_{calc}.	h k l.	I.	d_{obs}.	d_{calc}.	h k l.
M......	7,71	7,72$_5$	1 1 0	f.......	2,75$_5$	2,76$_5$	3 2 1
ttf.....	4,28	4,27	2 0 1	TF.....	2,63	2,63$_5$	2 2 2
f.......	3,86$_5$	3,86$_5$	2 2 0	M......	2,58	2,58	4 1 0
TF.....	3,60	3,60$_5$	0 0 2	F......	2,54	2,53	1 3 2
f.......	3,26	3,26$_5$	1 1 2	f.......	2,41	2,40	4 2 0
f.......	3,08	3,07	2 3 0	f.......	2,12$_5$	2,13$_5$	4 0 2
f.......	2,82$_5$	2,82$_5$	0 4 0	f.......	2,09$_5$	2,09$_5$	3 3 2

Comme les chlorures doubles dihydratés appartiennent tous au système quadratique [(4), (5)], il paraît plausible de retrouver une analogie similaire dans la série correspondante des sels anhydres et de supposer qu'ils appartiennent au système orthorhombique comme Cs_2CuCl_4. En utilisant la méthode de Lipson (6), nous avons effectivement pu indexer dans le système orthorhombique tous les pics observés sur les diffractogrammes; les valeurs des paramètres, obtenues après affinement, sont données dans le tableau suivant :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	V (Å³).
K_2CuCl_4.............	8,88	10,77	7,34	701,7
$(NH_4)_2CuCl_4$.........	9,64	10,79	7,65$_5$	796,2
Rb_2CuCl_4............	10,59	11,29	7,21	863,1
Cs_2CuCl_4............	9,69	12,36	7,58	908

Les chlorures anhydres de cuivre II et des métaux alcalins appartiennent tous au système orthorhombique et l'encombrement de la maille croît avec le rayon ionique du métal alcalin.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) H. L. WELLS et L. C. DUPEE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 5, 1898, p. 300; *Amer. J. Sc.*, 47, 1894, p. 91.
(2) D. P. MELLOR, *Z. Kist.*, 101, 1939, p. 60.
(3) L. HELMOLZ et R. F. KRUH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1176.
(4) R. PERRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1390.
(5) S. B. HENDRICKS et R. G. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2149.
(6) N. F. M. HENRY, M. LIPSON et W. A. WOOSTER, *The interpretation of X ray diffraction photographs*, Mac Millan and Co Ltd, Londres, 1960. p. 181.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène, structure cristalline du composé : diéthylstilboestrol, éthanol.* Note (*) de M. **Bernard Busetta**, Mme **Françoise Leroy**, MM. **Christian Courseille** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le cadre de l'étude des solvates du diéthylstilboestrol (DES), la structure du cristal : diéthylstilboestrol-eau-méthanol a déjà fait l'objet d'une publication (1). Nous présentons ici la structure du composé cristallin diéthylstilboestrol-éthanol.

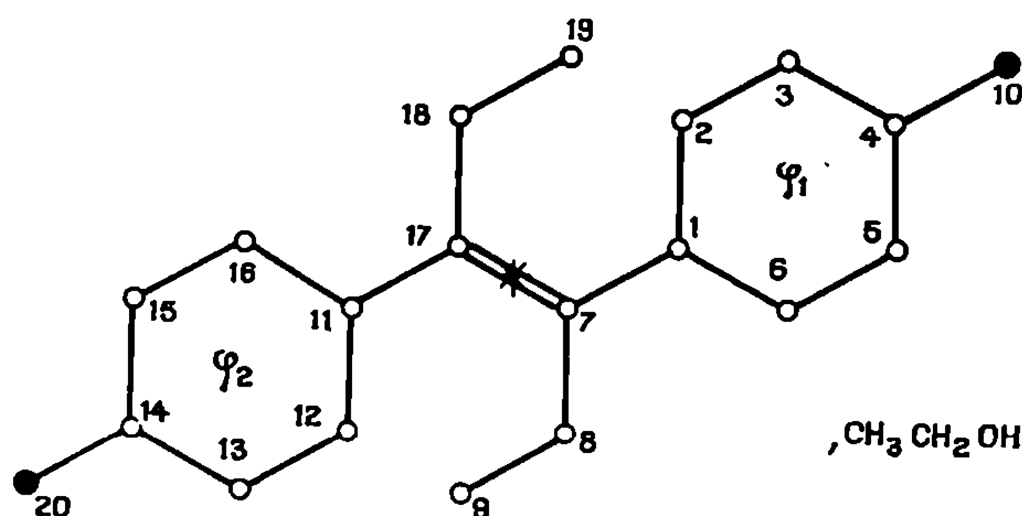


Fig. 1. — Diéthylstilboestrol-éthanol.

Le cristal a été obtenu par refroidissement très lent d'une solution de DES dans un mélange d'éthanol et d'eau (1/1). Les cristaux sont très instables et nous avons été obligés de les introduire dans un capillaire de Lindeman en présence de liqueur-mère pour les conserver le temps nécessaire à la mesure des intensités. Le cristal est presque isomorphe du précédent, le système est triclinique et le groupe $P\bar{1}$.

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 9{,}294\ \text{Å}, \quad b = 13{,}841, \quad c = 7{,}713;$$
$$\alpha = 71{,}95^\circ, \quad \beta = 80{,}26^\circ, \quad \gamma = 98{,}60^\circ.$$

La maille et les intensités de 3 417 taches de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » en utilisant la radiation K_α du cuivre.

Les sections tridimensionnelles de la fonction de Patterson nous ont permis de placer la molécule de diéthylstilboestrol. Des sections de densité électronique faites alors que le facteur résiduel était de 0,45 nous ont permis de placer l'éthanol. Nous nous attendions à trouver une molécule d'eau dans cette structure, par analogie avec le composé DES-1 H_2O-1 CH_3OH

dont la maille cristalline est très voisine : elle n'est pas apparue dans les sections différence, du moins jusqu'au degré d'affinement où nous sommes arrivés (R = 0,14). En fait, il n'y a pas de place pour elle.

La molécule d'alcool montre une très forte agitation thermique anisotrope. La molécule de DES est symétrique dans le cristal de DES anhydre; elle ne l'est plus ni dans le composé DES-éthanol, ni dans le composé DES, H_2O, CH_3OH:

— les cycles phénoliques ne sont plus parallèles (angle dièdre $\varphi_1 - \varphi_2 = 118^o$);

— le plan moyen $C_7C_8C_{17}C_{18}$ fait un dièdre de 55° avec φ_1 et de 63° avec φ_2;

— les groupements éthyle sont en position *cis* par rapport à ce plan;

— enfin les hydroxyles terminaux, ne jouent pas le même rôle dans la cohésion [liaison hydrogène de O (20); 2,84 et 2,98 Å; de O (10), 2,84 et 2,73 Å].

Cette dissemblance des hydroxyles paraît liée à la dissymétrie de la molécule de DES, car elle se retrouve dans le composé DES-H_2O-CH_3OH.

TABLEAU.

Coordonnées atomiques et coefficient d'agitation thermique isotrope.

	x.	*y*.	*z*.	B (Å²).
O (10)	0,0914	—0,4125	0,7104	5,5
C (1)	0,1667	—0,1188	0,2982	2,9
C (2)	0,2701	—0,1487	0,4017	3,9
C (3)	0,2455	—0,2454	0,5392	4,3
C (4)	0,1125	—0,3155	0,5759	3,0
C (5)	0,0065	—0,2893	0,4738	4,1
C (6)	0,0342	—0,1922	0,3371	3,6
C (7)	0,1928	—0,0159	0,1453	2,6
C (8)	0,1890	—0,0239	—0,0433	3,7
C (9)	0,3119	—0,0697	—0,1172	5,5
C (11)	0,2375	0,1772	0,0304	3,1
C (12)	0,3538	0,2111	—0,1268	4,3
C (13)	0,3751	0,3101	—0,2644	5,4
C (14)	0,2752	0,3736	—0,2377	5,6
C (15)	0,1619	0,3431	—0,0838	5,2
C (16)	0,1435	0,2444	0,0497	4,7
C (17)	0,2117	0,0736	0,1808	2,7
C (18)	0,2000	0,0788	0,3753	3,7
C (19)	0,3437	0,1389	0,3986	4,8
O (20)	0,3018	0,4710	—0,3762	6,7
O (21)	0,1744	0,5293	0,2855	9,8
C (22)	0,2631	0,6074	0,1374	12,9
C (23)	0,3708	0,5997	—0,0016	13,0

Nous poursuivons actuellement la recherche des atomes d'hydrogène et l'affinement anisotrope de tous les atomes.

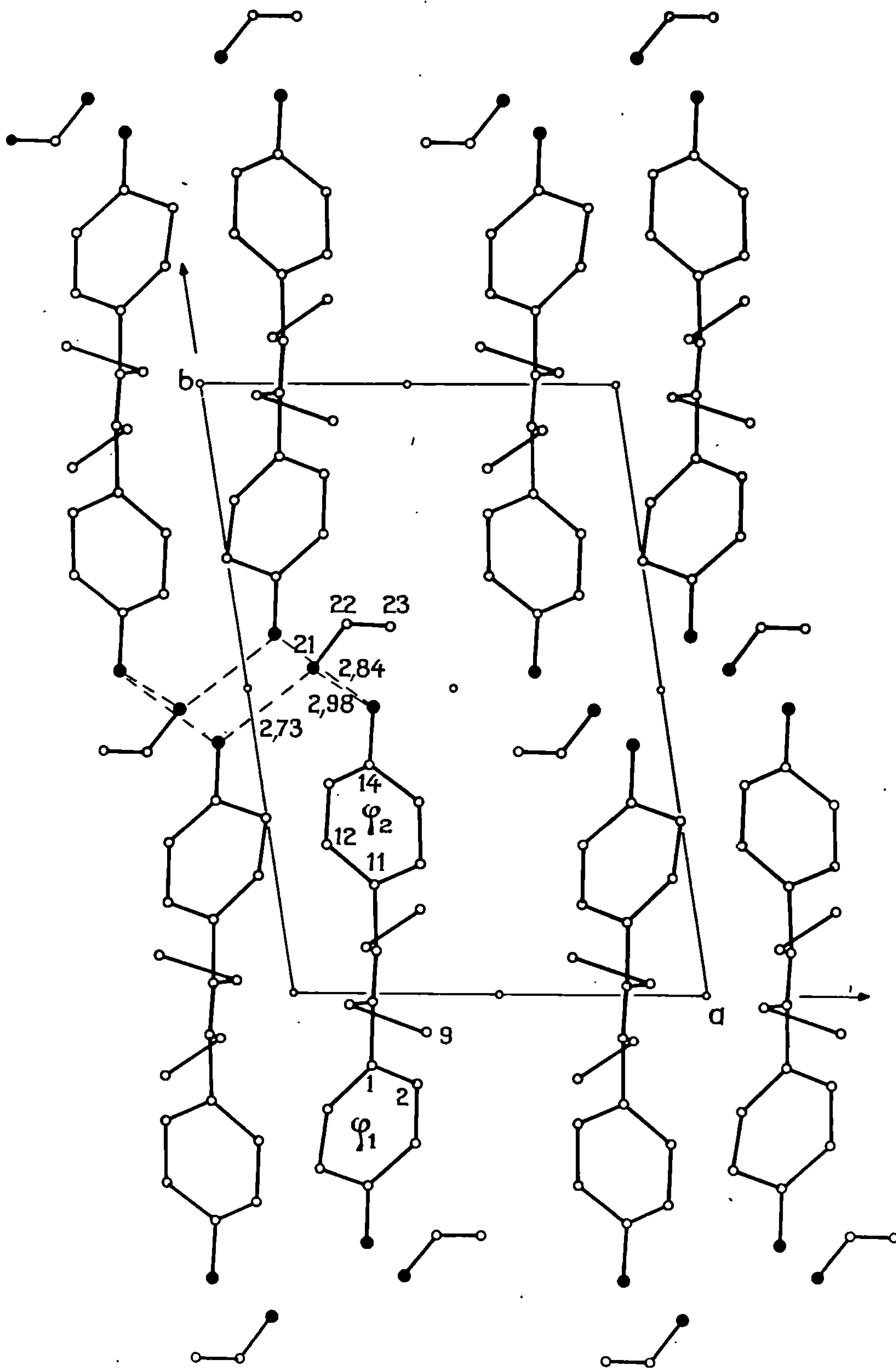


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe *c*.

Pour pouvoir préciser l'évolution de la conformation du DES en fonction de la nature du solvate nous avons en cours l'étude d'autres systèmes analogues, notamment le système : DES-propanol qui donne une forme cristalline totalement différente (orthorhombique) et qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 1er mars 1971.

(1) B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1521.

(2) B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2011; I. E. Smiley et M. G. Rossman, *Chem. Comm.*, 1969, p. 198; C. M. Weeks, A. Cooper et D. A. Norton, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 429.

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude comparative des structures cristallines des phases hexagonales des acides* $H_3Fe(CN)_6$ *et* $H_3Co(CN)_6$. Note (*) de MM. **Richard Haser**, **Charles-Édouard de Broin** et **Marcel Pierrot**, présentée par M. Jean Wyart.

La centrosymétrie apparente des cristaux de $H_3[Co(CN)_6]$ et la non-centrosymétrie observée pour $H_3[Fe(CN)_6]$ sont discutées à partir de données structurales et de mesures de dispersion anomale.

1. Cette Note entre dans le cadre (1) de l'étude des acides minéraux du type $H_y[M^z(CN)_{y+z}]$ où M est un métal de valence z (fer, cobalt, etc.). Nous décrivons et comparons les structures cristallines des phases II hexagonales $H_3[Fe(CN)_6]$ et $H_3[Co(CN)_6]$ (2).

L'intérêt de cette étude comparative réside dans les faits suivants : bien que ces cristaux soient isotypes, l'un $H_3[Fe(CN)_6]$, présente une morphologie non centrée (hémiédrie pyramidale) et un effet piézoélectrique important; l'autre $H_3[Co(CN)_6]$, cristallise avec une morphologie centrée (prisme hexagonal) et ne donne aucun effet piézoélectrique. Pour expliquer cette centro ou non-centrosymétrie, on peut proposer deux modèles :

— Modèle *a* : constitué par un réseau de complexes octaédriques centrés pour le cobalt, non centrés pour le fer;

— Modèle *b* : fondé sur un réseau de liaisons H symétriques pour le cobalt, dissymétriques pour le fer, les complexes octaédriques $Co(CN)_6$ et $Fe(CN)_6$ étant centrés. Cet aspect du problème, qui nécessite une étude très fine effectuée sur monocristaux, n'a pas été entrevu dans des travaux publiés récemment [(3), (4), (5)], relatifs à $H_3[Co(CN)_6]$ et $D_3[Co(CN)_6]$, et fondés sur des données issues de spectres de poudres.

2. Pour $H_3[Fe(CN)_6]$ les intensités diffractées ont été enregistrées sur des clichés de rétigraphe et mesurées par microdensitométrie; nous avons retenu 310 intensités de réflexions indépendantes.

Pour $H_3[Co(CN)_6]$ les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre automatique « Pailred »; elles ont donné 380 intensités de réflexions indépendantes.

Dans les deux cas, la radiation MoK_α a été utilisée. Les structures ont été résolues par l'étude de la fonction de Patterson et par analyse de Fourier. L'affinement tridimensionnel par moindres carrés a été effectué à la fois dans le groupe centré $P\bar{3}1m$ et non centré $P31m$. Nous résumons, dans le tableau I, quelques résultats de ces affinements : facteur de reliabilité $\left(R=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|\right)$ et distances intra-octaédriques.

TABLEAU I.

Groupe.	$H_3[Fe(CN)_6]$.	$H_3[Co(CN)_6]$.
P $\bar{3}$1 *m*.....	R = 0,066	R = 0,034
	Fe—C = 1,912 (5) Å	Co—C = 1,884 (3) Å
	C—N = 1,141 (8)	C—N = 1,153 (5)
	Fe—N = 3,052 (7)	Co—N = 3,037 (4)
P 31 *m*.....	R = 0,065	R = 0,039
	Fe—C (1) = 1,81 (3) Å	Co—C(1) = 1,83 (2)
	Fe—C (2) = 2,01 (3)	Co—C (2) = 1,95 (2)
	C (1)—N (1) = 1,21 (4)	C (1)—N (1) = 1,21 (4)
	C (2)—N (2) = 1,06 (4)	C (2)—N (2) = 1,08 (4)
	Fe—N (1) = 3,03 (3)	Co—N (1) = 3,04 (3)
	Fe—N (2) = 3,08 (3)	Co—N (2) = 3,03 (3)

Ce tableau suggère deux remarques :

— le passage d'un groupe centré à un groupe non centré entraîne des déformations importantes dans la géométrie des complexes $Fe(CN)_6$ et $Co(CN)_6$;

— cependant, ces déformations sont tout à fait comparables dans les deux cas, et ne sont pas imputables aux techniques expérimentales, d'ailleurs différentes.

3. A ce niveau, on ne peut pas écarter, *a priori*, l'un ou l'autre des modèles *a* ou *b*, et pour lever l'ambiguïté, nous avons effectué des mesures précises de dispersion anomale à l'aide de la radiation K_α du cuivre, sur un diffractomètre. En effet, le calcul des intensités des réflexions (*hkl*) et ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) pour les modèles non centrés montre (tableau II) que certaines réflexions sont particulièrement affectées par l'effet de dispersion anomale des éléments fer ou cobalt.

Pour chaque réflexion, plusieurs mesures ont été faites : 3 pour (*hhl*), 6 pour les autres; elles correspondent aux réflexions, symétriques par rapport à l'axe ternaire ou aux plans de symétrie, pour lesquelles l'effet de dispersion anomale n'intervient pas. Nous avons reporté dans le tableau II, les moyennes de ces mesures et les erreurs correspondantes; la réflexion (300), insensible à la dispersion anomale, sert de référence.

TABLEAU II.

	$Fe(CN)_6$. — $I(hkl)/I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.		$Co(CN)_6$. — $I(hkl)/I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.	
h k l.	Calculé.	Mesuré.	Calculé.	Mesuré.
3 0 0.......	1,00	1,03 ± 0,05	1,00	1,02 ± 0,05
3 3 4.......	36,0	1,1 ± 0,2	–	–
$\bar{1}$ 4 3.......	2,7	1,20 ± 0,06	–	–
1 1 1.......	1,32	1,1 ± 0,1	–	–
1 3 0.......	–	–	1,30	1,00 ± 0,04
1 4 0.......	–	–	0,80	1,01 ± 0,04

Ces mesures ne mettent en évidence aucune différence significative entre les intensités (*hkl*) et ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$). On peut donc conclure de manière indubitable que la seule géométrie à retenir, aussi bien pour le fer que pour le cobalt, est celle d'un complexe octaédrique $Fe(CN)_6$ et $Co(CN)_6$ centré autour du métal. Nous donnons dans le tableau III les coordonnées atomiques correspondant à ces deux structures, ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope B; les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

TABLEAU III.

	$H_3Fe(CN)_6$ ($a = 6,51$ Å; $c = 5,78$ Å).					$H_3Co(CN)_6$ ($a = 6,43$ Å; $c = 5,70$ Å).			
	x.	*y*.	*z*.	B (Å²).		*x*.	*y*.	*z*.	B (Å²).
Fer.	0,0	0,0	0,0	1,85 (8)	Co.	0,0	0,0	0,0	0,61 (6)
C...	0,2374 (6)	0,0	0,1948 (7)	2,43 (5)	C..	0,2375 (5)	0,0	0,1938 (5)	1,22 (4)
N...	0,3743 (6)	0,0	0,3181 (8)	3,50 (8)	N..	0,3770 (5)	0,0	0,3204 (5)	1,89 (5)

Dans ces deux structures, la cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène inter-octaédriques :

N—H—N = 2,665 (8) Å dans $H_3[Fe(CN)_6]$;

N—H—N = 2,582 (5) Å dans $H_3[Co(CN)_6]$.

Ces distances extrêmement courtes ont été envisagées dans un modèle discuté par Pauling [6].

4. La localisation des protons, dans les deux cas, doit vérifier le modèle *b* proposé plus haut. Les positions des protons trouvées sur les sections de Fourier et de Fourier différence seront confirmées et précisées par l'interprétation des mesures de diffraction des neutrons effectuées sur $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$ et $D_3[Co(CN)_6]$. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 22 mars 1971.

[1] M. PIERROT, R. HASER, C. E. DE BROIN et R. KERN, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 91, 1968, p. 535.

[2] R. HASER, M. PIERROT et C. E. DE BROIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 51.

[3] A. LUDI, H. U. GÜDEL et V. DVORAK, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 2035.

[4] H. U. GÜDEL, A. LUDI et H. BURK, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1383.

[5] H. U. GÜDEL, A. LUDI, P. FISCHER et W. HALG, *J. Chem. Phys.*, 53, n° 5, 1970, p. 1917.

[6] L. PAULING et P. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 60, 1968, p. 362.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences Saint-Jérôme,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Oxydation de quelques acide-alcools linéaires par le pentoxyde de vanadium.* Note (*) de MM. **Vinh-Chon-Thanh, Michel Guernet** et **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation des monoacide-alcools linéaires est fonction de la longueur de la chaîne. L'attaque débute par rupture de la liaison entre les atomes de carbone 1 et 2 avec formation d'un radical libre transitoire. La fonction acide et les différentes fonctions alcool donnent naissance à de l'anhydride carbonique, l'autre extrémité de la molécule formant l'acide correspondant.

En milieu sulfurique de concentration supérieure à 2 N, le vanadium pentavalent se présente sous forme d'ion vanadate $V(OH)_3^{2+}$ [1] ou de complexe anionique avec l'ion SO_4^{2-} [2]. Il est susceptible d'oxyder les alcools et les dérivés carbonylés [[1] à [9]]. La vitesse de réaction qui augmente avec l'acidité du milieu [10] est faible pour les mono- et les polyalcools, mais elle est rapide pour les acide-alcools ou les cétone-alcools.

Cette oxydation, mettant en jeu un électron par atome de vanadium, nécessite la formation de complexes intermédiaires, linéaires dans le cas de composés monofonctionnels ou cycliques pour les dérivés polyfonctionnels.

Les résultats qui font l'objet de cette Note se rapportent à quelques monoacide-alcools linéaires : acides glycolique, lactique, glycérique et gluconique.

Technique expérimentale. — Ces acide-alcools sont oxydés à la température de 20°C par un excès de solution de pentoxyde de vanadium 0,2 N en milieu sulfurique de concentration variable : 5 ou 10 N. La quantité d'oxydant utilisée correspond au double de celle qui est théoriquement nécessaire pour transformer totalement l'acide étudié à l'état d'anhydride carbonique et d'acide monofonctionnel.

L'oxydation est suivie en fonction du temps selon plusieurs méthodes :

— par spectrophotométrie du vanadium tétravalent formé (V^{4+}) à 700 nm;

— par oxydoréductimétrie du vanadium pentavalent (V^{5+}) en excès à l'aide d'une solution ferreuse avec indication potentiographique du point d'équivalence;

— par gazométrie, en mesurant le volume d'anhydride carbonique dégagé suivant la technique de M. Chaigneau [11].

En lin de réaction, l'acide formique est dosé, après extraction à l'éther, par mercurimétrie selon la technique de P. Fleury et coll. [12]; et l'acide acétique, après distillation, par alcalimétrie.

L'absence de formaldéhyde est vérifiée, après entraînement à la vapeur, par la réaction à l'acide chromotropique.

RÉSULTATS. — Dans le tableau I sont réunis les résultats de l'oxydation en fonction du temps, en milieu sulfurique 5 N. La quantité d'oxydant consommé, exprimée en équivalent, et celle d'anhydride carbonique formé, figurée en mole, sont rapportées à 1 mole d'acide-alcool. De plus, la quantité relative d'anhydride carbonique dégagé par mole d'oxygène consommé est calculée et le rapport ainsi obtenu permet d'interpréter le mécanisme de la réaction.

TABLEAU I.

Oxydation des différents acides par V^{5+} *en milieu sulfurique* 5 N.

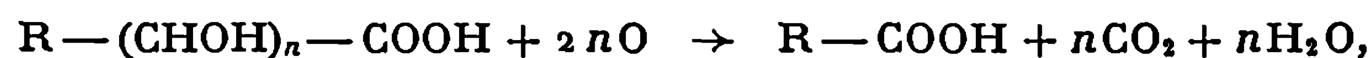
Durée de l'oxydation.	Acide glycolique.			Acide glycérique.		
	$\frac{\text{éq. d'}O_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{O_2}$.	$\frac{\text{éq. d'}O_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{O_2}$.
15 mn	1,69	0,35	0,85	1,41	0,43	1,22
30	2,08	0,48	0,92	2,29	0,53	0,93
1 h..........	2,82	0,79	1,12	3,81	0,72	0,76
2	3,38	0,99	1,17	4,96	1,01	0,81
4	3,76	0,99	1,05	6,48	1,38	0,85
5	3,86	0,99	1,03	6,66	1,50	0,90
24	3,86	0,99	1,03	7,04	1,85	1,05
72	3,86	0,99	1,03	7,72	1,97	1,02
Théorie.......	4	1	1	8	2	1

Durée de l'oxydation.	Acide lactique.			Acide gluconique.		
	$\frac{\text{éq. d'}O_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{O_2}$.	$\frac{\text{éq. d'}O_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{\text{Mole}}$.	$\frac{CO_2}{O_2}$.
15 mn	0,97	0,42	1,73	2,18	1,38	2,53
30	1,62	0,61	1,50	3,26	1,41	1,73
1 h..........	2,66	0,82	1,23	4,90	1,80	1,47
2	3,14	0,99	1,26	6,40	2,06	1,29
4	3,62	0,99	1,09	10,0	2,57	1,03
5	3,72	0,99	1,06	–	–	–
24	4,00	0,99	0,99	17,4	4,54	1,04
72	4,00	0,99	0,99	17,9	4,62	1,03
Théorie.......	4	1	1	20	5	1

L'oxydation totale de l'acide gluconique en milieu sulfurique 5 N n'est totale qu'après 15 jours, si bien que les valeurs indiquées dans le tableau I pour une durée de 72 h ne représentent pas le stade final de la réaction.

Dans le tableau II, nous avons mentionné la quantité d'oxydant consommé, exprimée en équivalent par mole d'acide-alcool, et la durée de réaction nécessaire pour obtenir l'oxydation totale en milieu sulfurique 10 N.

Interprétation. — L'oxydation complète des différents acides-alcools peut être schématisée de façon globale par l'équation générale



$$R-(CHOH)_n-COOH + 2nO \rightarrow R-COOH + nCO_2 + nH_2O,$$

en admettant :

	R.	n.
Acide lactique	CH_3	1
» glycolique	H	1
» glycérique	H	2
» gluconique	H	5

La mesure de la vitesse de réaction observée pour les acides glycolique, glycérique et gluconique atteste qu'elle est en raison inverse de l'allongement de la chaîne.

L'acide lactique est plus réactif. Il s'oxyde en donnant de l'acide acétique mais, à aucun moment, l'acétaldéhyde n'a pu être mis en évidence. Ceci exclut, dans nos conditions opératoires, d'envisager le schéma réactionnel proposé par J. R. Jones et coll. ([3]) et U. S. Manhot et coll. ([13]). Au contraire, nos résultats sont en accord avec les conclusions de D. M. West et coll. ([14]). Cette absence d'acétaldéhyde ne peut être interprétée que par la formation d'un radical libre intermédiaire.

Tableau II.

Oxydation des acides par V^{5+} *en milieu sulfurique* 10 N.

	Équivalent d'oxygène consommé par mole d'acide.	Durée de l'oxydation totale.
Acide glycolique	3,90	1 h
» lactique	4,0	30 mn
» glycérique	7,73	1 h
» gluconique	19,32	4 h

Les résultats obtenus pour les acides glycolique et glycérique mettent en évidence trois phases successives :

1° Pour des temps de réaction variables suivant l'acide envisagé, de l'ordre de quelques minutes, le rapport moléculaire CO_2/O_2 est inférieur à 1. Cette période correspondrait à la formation d'un complexe intermédiaire, la vitesse de formation de ce complexe étant plus grande que sa vitesse de décomposition.

2° Pour des temps de réaction de l'ordre de 2 h, ce rapport est supérieur à 1. La consommation d'oxydant décroît et la totalité de l'anhydride carbonique est pratiquement dégagée. Il y aurait décomposition du complexe intermédiaire avec libération d'anhydride carbonique et formation d'un radical libre.

3° Pendant la dernière période, le dégagement d'anhydride carbonique est terminé alors que l'oxydation se poursuit. Le radical libre serait alors oxydé sans dégagement gazeux. Cette interprétation peut être appliquée aux acides lactique et gluconique. Pour le premier, il faut admettre que le complexe intermédiaire est instable. Pour le second, la grande longueur de la chaîne entraîne la formation d'intermédiaires à nombre de carbone variable. L'oxydation de ceux-ci se poursuit simultanément.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. S. LITTLER et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1299-1307.
(2) J. S. LITTLER et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 4046-4052.
(3) J. R. JONES, W. A. WATERS et J. S. LITTLER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 630-633.
(4) J. R. JONES et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1629-1631.
(5) J. R. JONES et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 352-356.
(6) T. J. KEMPT et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1610-1614.
(7) T. J. KEMPT et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3101-3106.
(8) J. S. LITTLER et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3014-3019.
(9) A. MORETTE et G. GAUDEFROY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 956-964.
(10) R. M. RANDRIANJOHANY, *Thèse Doctorat État* (mention Pharmacie), Paris, 1969.
(11) M. CHAIGNEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4133-4143.
(12) P. FLEURY, R. PERLES et Mme L. LE DIZET, *Ann. Pharm. Fr.*, 11, 1953, p. 581-588.
(13) U. S. MANHOT, R. SHANKER et S. N. SWAMI, *Z. Phys. Chem.*, 222, 1963, p. 240-248.
(14) D. M. WEST et D. A. SKOOG, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 583-586.

*(Laboratoire de Chimie analytique,
et Équipe de Recherche n° 42 du C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des paramètres cristallins du fer hexagonal.* Note (*) de Mme **Françoise Grassat**, Mlle **Elisabeth Sabatié**, MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique de solutions solides $Ru_{1-x}Fe_x$ hexagonales conduit aux paramètres du fer hexagonal

$$a = 2,54_5, \qquad c = 4,11_3.$$

Il a été établi en 1967 (1) que le fer soumis à des pressions élevées adopte la structure hexagonale compacte. Les paramètres cristallins ont été déterminés à des pressions comprises entre 120 et 300 kbars. Le paramètre a varie selon la loi :

$$a = 2,523\left[1 + \frac{p}{325}\right]^{-0\,033}$$

le rapport c/a reste constant quel que soit p et égal à 1,603.

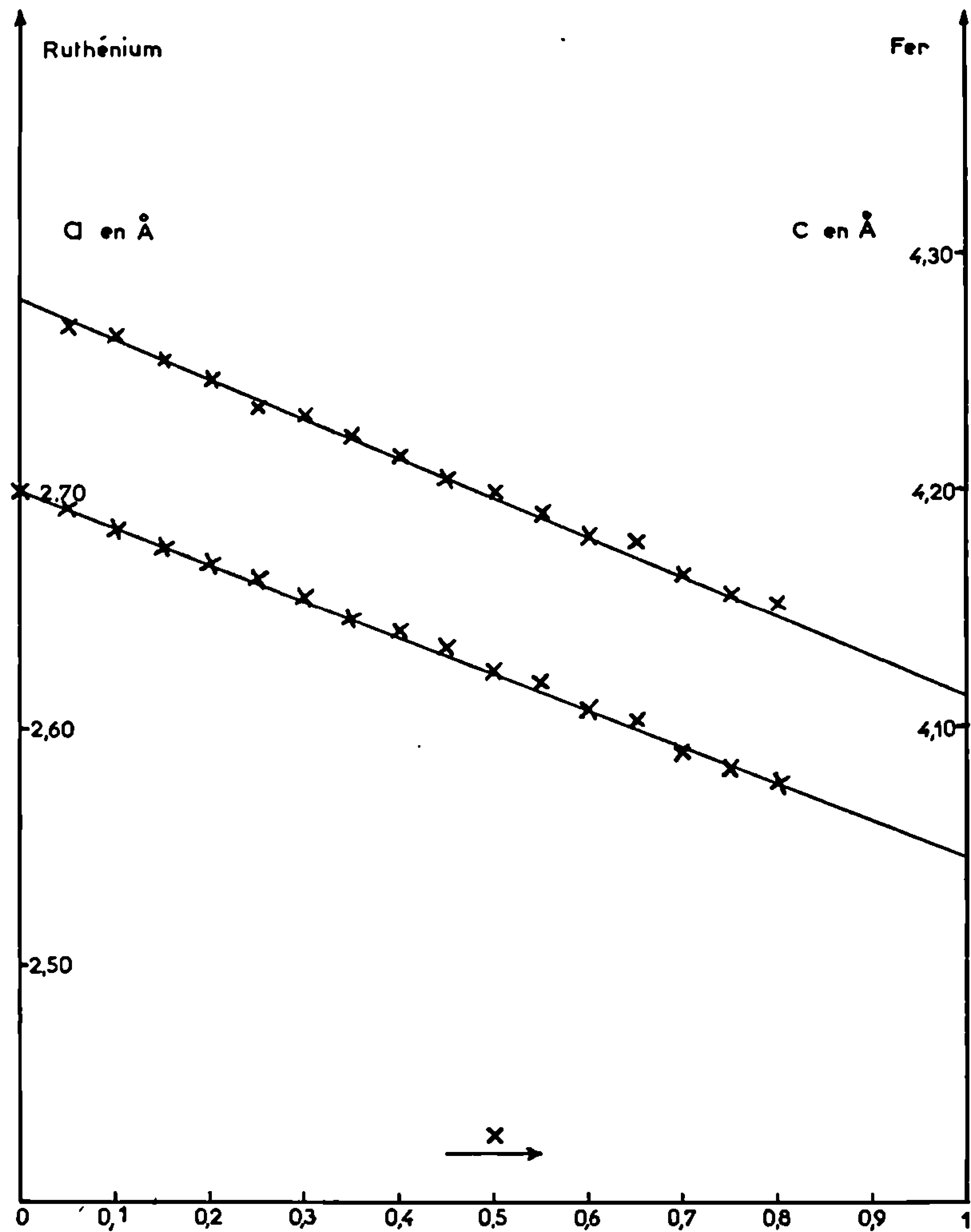
Or l'étude du binaire Ru-Fe montre que le fer peut se substituer dans la structure hexagonale compacte du ruthénium jusqu'à 70 % at. Les paramètres mesurés sur des alliages obtenus par fusion présentent une évolution régulière (2) : nous avons pensé qu'il y avait là une possibilité d'atteindre par extrapolation, les paramètres du fer en structure hexagonale compacte.

Nous avons étudié une série d'alliages Ru-Fe, préparés à partir de métaux en poudre de pureté 99,99. Les mélanges de poudres sont scellés sous vide en ampoule de silice et subissent un recuit de diffusion vers 950°, puis une trempe à partir d'une température comprise entre 400 et 1000°. Il a été possible avec de tels échantillons d'explorer complètement le diagramme Ru-Fe et de préciser les limites des solutions solides (3).

La solution solide ε, hexagonale compacte, représentée par la formule $Ru_{1-x}Fe_x$ est limitée à $x = 0,8$ à 950°C; cette limite s'abaisse à 400° à une valeur $x = 0,5$. Les paramètres cristallins déterminés avec une précision de ± 0,002 Å sur des alliages trempés de 950° varient linéairement en fonction de x comme l'indique la figure. L'extrapolation des droites $a = f(x)$ et $c = f(x)$ à $x = 1$ conduit aux valeurs

$$a = 2,54_5 \pm 0,005, \qquad c = 4,11_3 \pm 0,005, \qquad \frac{c}{a} = 1,61_8,$$

valeurs qui caractérisent le fer en structure hexagonale compacte. Le rayon de l'atome de fer déduit de l'étude des solutions solides est de 1,26-1,27 Å : il y a six voisins à 2,52 Å et six voisins à 2,54 Å. Le rayon ainsi mesuré est tout à fait comparable à celui que le fer montre dans la structure c. f. c. (1,26 Å) en coordinence 12, un peu plus grand que celui de la structure c. c. (1,24 Å) en coordinence 8.



Paramètres de la phase hexagonale $Ru_{1-x}Fe_x$.

Il paraît intéressant de comparer les caractéristiques cristallographiques de ε-Fe, qui, comme γ-Fe, serait antiferromagnétique, avec ceux de quelques phases hexagonales ferromagnétiques que peut former le fer : le tableau rassemble les données relatives à Fe_2C-Fe_3N-Fe_2N, composés d'insertion

TABLEAU.

Phase.	Paramètres. *a.*	*c.*	$\frac{c}{a}$.	Caractères magnétiques.	Réf.
ε-Fe.......	$2,54_5$	$4,11_3$	1,61	Antiferromagnétique	
Fe_3Ge.....	2,58	$4,20_7$	1,63	Ferromagnétique	(4)
Fe_2C......	$2,75_7$	$4,34_6$	1,57	»	(5)
Fe_3N......	$2,69_5$	$4,37_1$	1,62	»	(6)
Fe_2N......	$2,76_8$	$4,41_7$	$1,59_2$	»	(6)

et Fe_3Ge; dans ce dernier composé, le germanium est en substitution : les paramètres de la phase ordonnée ($a' = 5,161$, $c' = 4,207$) ont été ramenés à la maille simple ($a = a'/2$, $c = c'$).

Il ressort de ce tableau :

— que l'augmentation des paramètres provoque l'apparition du ferromagnétisme, ce qui est normal puisque le ferromagnétisme requiert des interactions plus faibles que l'antiferromagnétisme;

— que la substitution du germanium (R = 1,32 Å) au fer affecte bien moins les paramètres qu'une insertion, ce qui est bien compréhensible;

— que le rapport c/a est sensiblement constant.

Ainsi la disposition hexagonale compacte du fer apparaît soit par application de hautes pressions, soit par modification des distances du fait de substitution ou d'insertion.

(*) Séance du 8 février 1971.

(1) H. MAO, W. A. BASSETT et T. TAKAHASHI, *J. Appl. Physics*, 38, 1967, p. 272.

(2) E. RAUB et W. PLATE, *Z. Metallk.*, 51, 1960, p. 477.

(3) F. JULLY, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 1970.

(4) A. K. SHTOLTS et P. V. GELD, *Phys. Metals Metallog.*, *U. R. S. S.*, 12, (3), 1961, p. 148-149; K. KANEMATSU, K. YASUKOCHI et T. OHOYAMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 920-921; P. LECOCQ, *Ann. Chem.*, 8, 1963, p. 85-116.

(5) JACK, *Act. Cryst.*, 3, 1950, p. 392; POMEY, *Rev. Met.*, 47, 1950, p. 789; Mme LESAGE et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1675; NAKAGURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 186; ANDREWS et HUGHES, *J. Iron. Steel*, 193, 1959, p. 304.

(6) JACK, *Act. Cryst.*, 3, 1950, p. 392; 5, 1952, p. 404; BRIDELLE, *Ann. Chim.*, 12, no 10, 1955, p. 824.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences
d'Orsay,
Bât. 465, 91-*Orsay*, *Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la déformation de type Jahn-Teller dans l'oxyde mixte* $ZnMn_2O_4$. Note (*) de MM. **Marc Noguès** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique de $ZnMn_2O_4$ conduit aux valeurs x et z des paramètres de position de l'oxygène :

$$x = 0{,}227 \pm 0{,}003 \quad \text{et} \quad z = 0{,}386 \pm 0{,}002.$$

Ces valeurs montrent que la déformation macroscopique de la maille est en relation directe avec la déformation de l'octaèdre d'oxygène :

Distance $(Mn\text{-}O)_6$ courte : $\beta_1 = 1{,}93_5 \pm 0{,}01$ Å;
Distance $(Mn\text{-}O)_6$ longue : $\beta_2 = 2{,}21_7 \pm 0{,}01$ Å;

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = 1{,}14_6 \pm 0{,}01 \neq \frac{c}{a'} = 1{,}142 \pm 0{,}001.$$

L'étude du passage de la structure quadratique type haussmanite à la structure cubique, type spinelle, dans le système $ZnMn_2O_4$, Zn_2SnO_4 ([1]) a mis en évidence la relation directe entre la déformation macroscopique de la maille et la déformation de l'octaèdre d'oxygène par effet Jahn-Teller ([2]) dû aux ions Mn^{3+} de structure électronique $3d^4$, « haut spin ». Une telle étude nécessite de déterminer avec précision la distribution des cations dans les sites cristallographiques et les paramètres de position de l'oxygène. A notre connaissance, aucune publication ne fait état de tels résultats concernant la manganite de zinc. Nous proposons, dans cette Note, l'étude cristallographique de $ZnMn_2O_4$ de structure quadratique type haussmanite.

La manganite de zinc a été synthétisée par recuit dans l'état solide à l'air, en nacelle de platine suivant deux méthodes :

— deux recuits successifs entre 850 et 900°C pendant 3 jours, du mélange équimoléculaire : $ZnO + Mn_2O_3$;

— un recuit de 3 jours à 1100°C du mélange : $ZnO + 2/3\ Mn_3O_4$.

Ces deux méthodes conduisent à une même phase finale : $ZnMn_2O_4$. Dans la seconde, les « ions » Zn^{2+} déplacent des sites tétraédriques vers les sites octaédriques, les « ions » Mn^{2+} qui s'oxydent en Mn^{III}; le zinc en site tétraédrique semble stabiliser la structure haussmanite.

Les diagrammes de rayons X ont été étudiés dans la zone angulaire $\theta = 0$ à 65° et toutes les raies observées ont été indexées sur la base d'une maille quadratique; les conditions de diffraction propres au groupe d'espace $I\,4_1/amd$ sont vérifiées, à savoir :

hkl : $h + k + l = 2n$,
$hk0$: h et $k = 2n$,
$0kl$: $k + l = 2n$,
hhl : $(l = 2n)$, $2h + l = 4n$.

Les paramètres moyens de la maille quadratique ont les valeurs suivantes :

$$a = 5{,}772\,\text{Å} \pm 0{,}003\,\text{Å}, \qquad c = 9{,}236\,\text{Å} \pm 0{,}005\,\text{Å}$$

et

$$a' = a\sqrt{2} = 8{,}090\,\text{Å} \pm 0{,}004\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a'} = 1{,}142 \pm 0{,}001.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles admises par la bibliographie [(3), (4), (5)].

Les valeurs relatives des intensités de raies observées ont été introduites dans un programme général de calcul des intensités sur ordinateur. Un accord optimal entre les intensités calculées et observées est obtenu avec un facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum \left| SS.I_0 - I_c \right|}{\sum I_c} = 4\,\% \qquad \left(\text{où } SS = \frac{\sum I_c}{\sum I_0} \text{ est le facteur de mise à l'échelle} \right)$$

pour :

— répartition des cations : $4(Zn^{2+})$, $4[Mn_2^{3+}]\,O_{16}$;

— paramètres de positions de l'oxygène (origine en $4\,a$: 0, 0, 0) :

$$x = 0{,}227 \pm 0{,}003\,\text{Å}, \qquad z = 0{,}386 \pm 0{,}002\,\text{Å}.$$

Les valeurs de x, z, c et a' permettent de calculer les valeurs des distances « métal-oxygène » en sites tétraédrique et octaédrique, des distances « anion-anion » et des angles « oxygène-manganèse-oxygène » en site octaédrique (tableau, *fig.*).

TABLEAU.

$ZnMn_2O_4$: *distances interatomiques et angles entre liaisons dans l'octaèdre* (*fig.*).

Caractéristiques.	Distances (Å).	Angles (degré).
$(Zn\text{-}O)_4$	$2{,}00_4 \pm 0{,}01$	–
$(Mn\text{-}O_1)_6$	$1{,}93_5 \pm 0{,}01$	–
$(Mn\text{-}O_2)_6$	$2{,}21_7 \pm 0{,}01$	–
$(O_0\text{-}O_1)$	$2{,}59 \pm 0{,}01$	–
$(O_0\text{-}O_8)$	$2{,}86 \pm 0{,}01$	–
$(O_0\text{-}O_2) = (O_8\text{-}O_7)$	$2{,}79 \pm 0{,}01$	–
$(O_1\text{-}O_7) = (O_2\text{-}O_8)$	$3{,}07 \pm 0{,}01$	–
$(\widehat{O_0, Mn, O_1})$	–	84
$(\widehat{O_8, Mn, O_7})$	–	84
$(\widehat{O_7, Mn, \vec{Z}})$	–	4

Comme dans le cas de l'haussmanite Mn_3O_4 (6), deux distances distinctes « manganèse-oxygène » sont mises en évidence en site octaédrique :

— 4 distances courtes $(Mn\text{-}O)_6$: $\beta_1 = 1{,}93_5 \pm 0{,}01$ Å;

— 2 distances longues $(Mn\text{-}O)_6$: $\beta_2 = 2{,}21_7 \pm 0{,}01$ Å.

Aux erreurs expérimentales près, le rapport des paramètres cristallins $c/a' = 1,142 \pm 0,001$, qui traduit la déformation macroscopique de la maille, est directement proportionnel au rapport des distances « manganèse-oxygène », $\beta_2/\beta_1 = 1,14_5 \pm 0,01$, qui traduit la déformation microscopique de l'octaèdre d'oxygène.

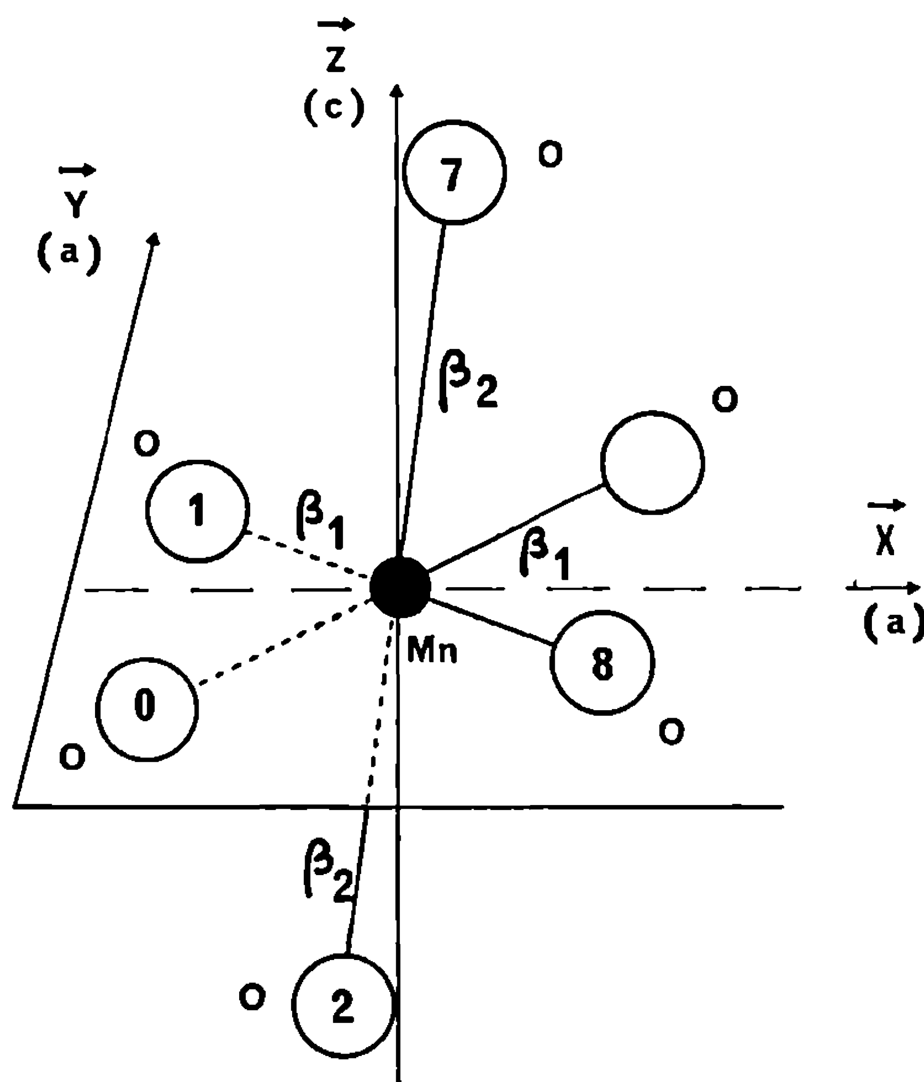


Schéma de l'octaèdre d'oxygène contenant l'ion Mn^{3+}.

Les mesures de susceptibilité paramagnétique mettent en évidence, entre 350 et 1200°K, une loi du type Curie-Weiss : $\chi = (T + 500)/6,41$; la valeur de la constante de Curie du manganèse est de $3,20 \pm 0,03$ et confirme son état d'oxydation + 3 de « haut spin », $t_{2g^3}e_{g^1}$, configuration électronique compatible avec l'existence d'un effet Jahn-Teller.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Satomi ([6]) sur l'haussmanite Mn_3O_4; il conviendrait d'étudier l'influence de la nature de l'ion non-distordant « Me » sur l'octaèdre d'oxygène contenant Mn^{3+} dans les manganites $MeMn_2O_4$, avec : Me = Mn, Zn, Mg, Cd.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) M. Noguès et P. Poix, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 995.
([2]) H. A. Jahn et E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 161, 1937, p. 220.
([3]) P. F. Bongers, *Thèse*, Leiden, 1957.
([4]) G. Blasse, *Philips Res. Repts*, 20, 1965, p. 528-555.
([5]) F. C. M. Driessens et G. D. Rieck, *I. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1593-1600.
([6]) K. Satomi, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, n° 2, 1961.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
Bât. 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Phases cubiques* MY_{2+x} et MY_{3+x} *non stœchiométriques dans le système* ZrF_4/CaF_2. Note (*) de MM. **Hervé L'Helgoualch, Marcel Poulain, Jean-Pierre Rannou** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les composés $MZrF_6$, avec M = Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Zn. Ils cristallisent dans le système cubique, type ReO_3, avec une distribution ordonnée des cations M^{2+} et Zr^{4+}; le réseau est constitué d'un enchaînement régulier et ordonné d'octaèdres MF_6 et ZrF_6, chaque fluor étant commun à deux de ces octaèdres. Cette disposition fait apparaître l'existence de sites très volumineux de coordinence 12. On sait, depuis longtemps, que dans cette structure il est possible de remplir les sites par de gros cations pour accéder, soit aux bronzes cubiques, soit aux pérovskites. A notre connaissance, aucun travail systématique n'a permis de démontrer que ce type structural pouvait également être une structure d'hôte pour des anions. Le seul type structural admettant des anions en insertion dans un large domaine d'homogénéité est le type CaF_2, le domaine pouvant théoriquement s'étendre jusqu'à MY_3 (type BiF_3). Par analogie avec ce phénomène, nous avons voulu voir s'il était possible d'insérer des ions F^- dans une maille ReO_3, dans laquelle le volume des sites inoccupés est relativement plus important.

Le système CaF_2/ZrF_4 à 850°C. — Le système se caractérise par l'existence, dans presque tout le domaine de composition, de phases cubiques; il n'apparaît de phases de plus basse symétrie (ZrF_4 monoclinique) que dans les région très riches en ZrF_4, c'est-à-dire quand le rapport $ZrF_4/CaF_2 > 8$. Les différents domaines rencontrés sont représentés sur la figure 1; x représente la fraction molaire.

1° Phase α; c'est une phase C. F. C. centrée sur la structure fluorine et qui correspond à la dissolution de ZrF_4 dans CaF_2. Le domaine d'existence de $Ca_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ s'étend de $0 < x < 0{,}1$.

2° Quand $x > 0{,}1$ apparaît un domaine diphasique important dont les phases limites en équilibre sont : $Ca_{0,9}Zr_{0,1}F_{2,2}$ et $Ca_{0,5}Zr_{0,5}F_3$.

3° Quand $x > 0{,}5$, c'est-à-dire quand on fait réagir ZrF_4 sur $Ca_{0,5}Zr_{0,5}F_3$ on constate l'existence d'un très vaste domaine cubique β centré sur la structure ReO_3 de ce dernier composé. Il faut que $x > 0{,}89$ pour qu'apparaissent dans le fond continu du diagramme les raies caractéristiques de ZrF_4. La limite de la phase β correspond donc à $Ca_{0,11}Zr_{0,89}F_{3,78}$, c'est-à-dire à un composé dans lequel 78 % des sites intersticiels sont occupés par des ions F^-. Si l'on observe avec précision l'évolution des diagrammes

de rayons X des composés de la phase β, on constate l'existence de deux types de domaines.

a. Le domaine β_1, quand $0,5 < x \leq 0,75$ centré sur la double maille ReO_3. Dans toute cette région, l'existence de raies de surstructure oblige

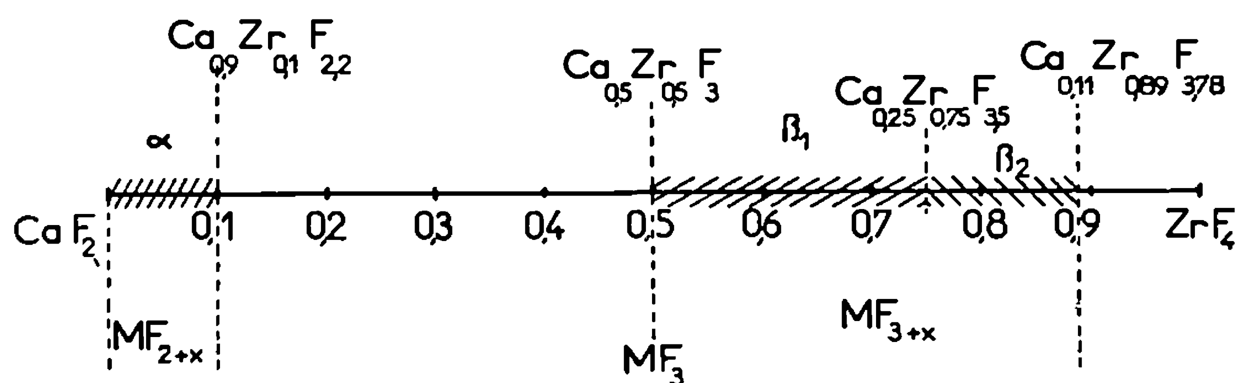


Fig. 1.

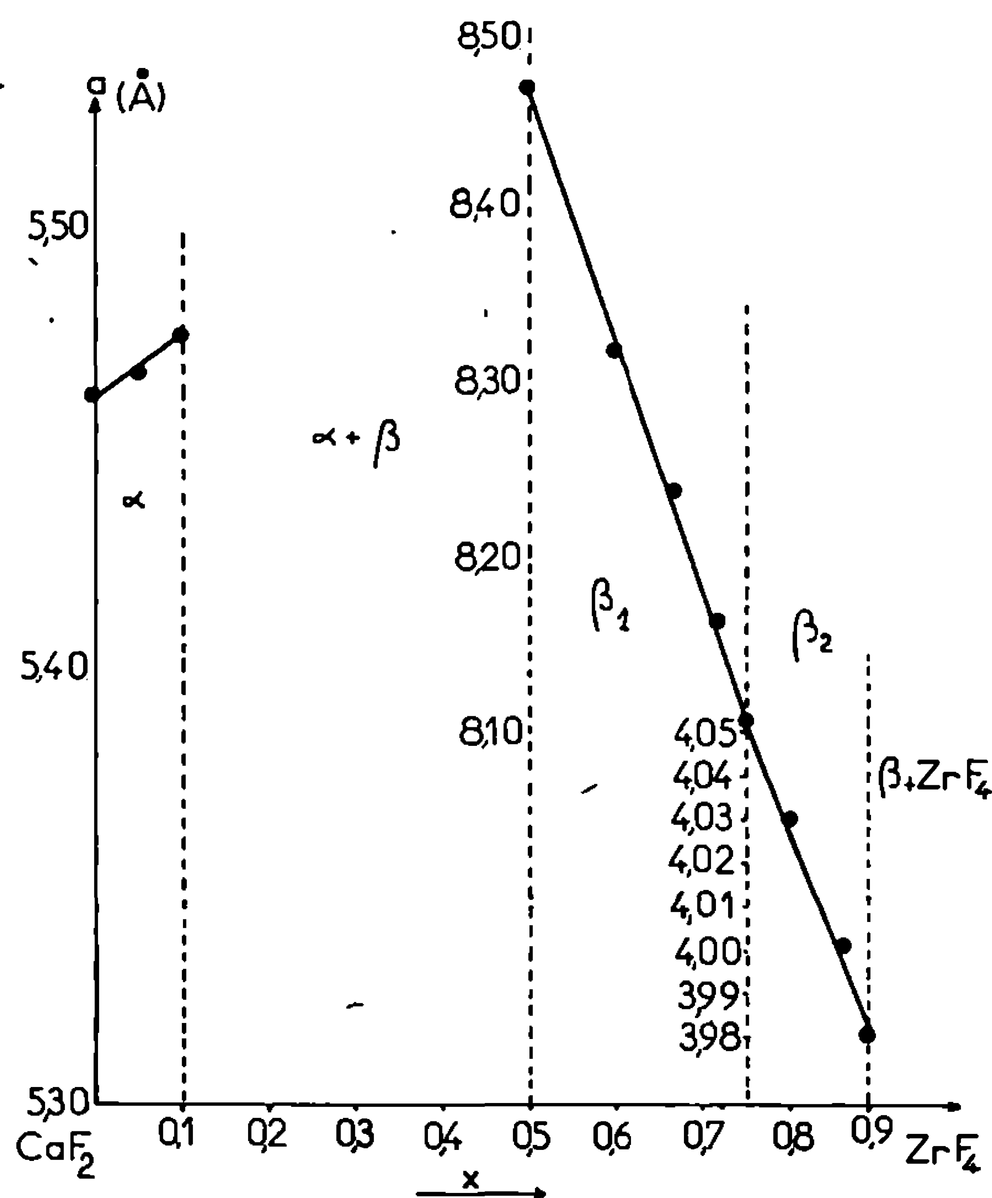


Fig. 2.

à doubler la maille cubique. L'intensité des raies de surstructure diminue régulièrement quand x augmente. La substitution $Zr \rightleftharpoons Ca$ n'affecte donc qu'une des deux positions métalliques. Nous écrivons cette phase $[Zr][CaZr]F_3F_x$.

b. Le domaine β_2 existe pour $0,75 < x < 0,89$ et correspond à une maille cubique simple, c'est-à-dire dans laquelle les cations sont statistiquement distribués sur toutes les positions métalliques. On remarque que ce phénomène commence pour $x = 0,75$, c'est-à-dire quand le rapport $Zr/Ca = 3$. Il faut donc attendre que 75 % des atomes métalliques de la maille double soient des Zr pour que ces atomes se désordonnent.

Évolution des mailles cubiques. — 1° Phase α : L'évolution des paramètres de maille est représentée sur la figure 2. La dissolution de ZrF_4 dans CaF_2 se traduit par une légère augmentation de la maille fluorine, ce qui semblerait donner un rôle prépondérant à l'insertion des anions F^- par rapport à la substitution Ca^{2+}/Zr^{4+}.

2° Les variations de paramètre de maille cubique dans la phase β sont très importantes puisque l'on passe de $Ca_{0,5}Zr_{0,5}F_3$ avec $a = 8{,}47$ Å

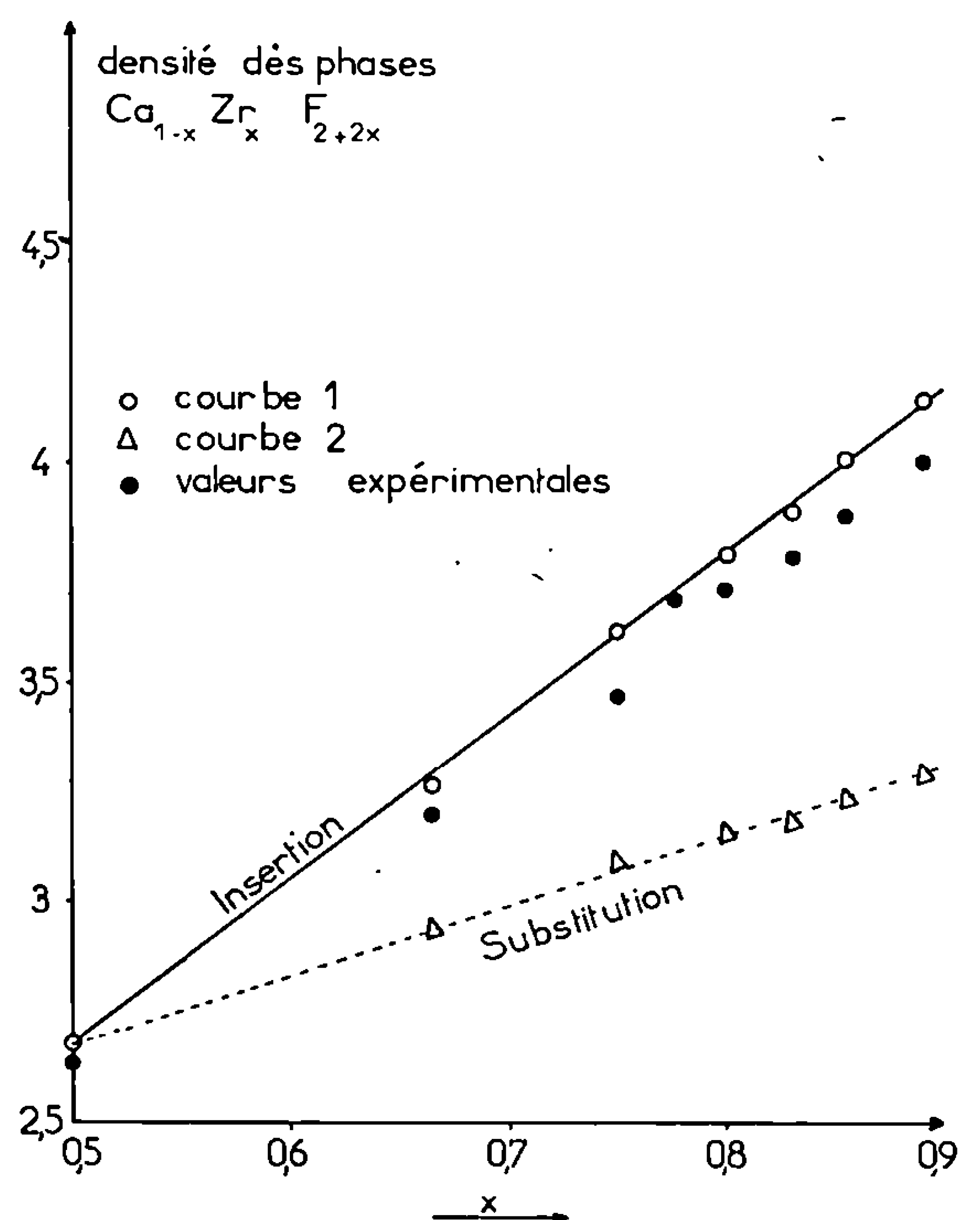


Fig. 3.

(maille cubique double) à $Ca_{0,11}Zr_{0,80}F_{3,78}$ avec $a = 7{,}96$ Å, cette dernière valeur correspond, pour comparaison, au double de la maille cubique vraie. Contrairement à ce qui se passe dans la phase α, la substitution Ca^{2+}/Zr^{4+} semble ici avoir une influence plus grande que l'insertion des anions F^-.

Évolution des densités. — Sur la figure 3 est représentée l'évolution des densités dans les deux hypothèses suivantes :

1° *Courbe I.* — La dissolution de ZrF_4 dans $Ca_{0,5}Zr_{0,5}F_3$ correspond à une substitution Ca/Zr sur les sites métalliques et une insertion des ions F^- supplémentaire dans les positions 1/2, 1/2, 1/2 de la maille simple, la formule de la maille s'écrit MF_{3+y}.

2° *Courbe II.* — Cette hypothèse peu vraisemblable correspondrait à un mécanisme de non stœchiométrie tel que les positions anioniques nor-

males du réseau ReO_3 soient toutes occupées par des ions F^-, certaines positions métalliques étant vides; ce domaine s'écrit $M_{1-y}F_3$.

Les valeurs des densités expérimentales montrent que l'accord est nettement meilleur avec l'hypothèse de l'insertion.

Remarques. — Toutes les phases obtenues dans ce système ont été préparées par réaction à 850°C, en tube scellé de nickel, de mélanges pastillés $(1-x)ZrF_4/xCaF_2$. Il est nécessaire d'isoler les produits de réaction après trempe énergique dans l'eau. En effet, quand la trempe n'est pas efficace, nous avons remarqué dans plusieurs expériences un phénomène de démixion particulièrement net au voisinage de la composition $ZrF_4/CaF_2 = 2$. Une descente lente, jusqu'à la température ambiante, des mélanges correspondant aux compositions $ZrF_4/CaF_2 = 1{,}5$, 2 et 2,5, fait apparaître deux phases cubiques en équilibre; $Ca_{0,45}Zr_{0,55}F_{3,00}$ et $Ca_{0,10}Zr_{0,81}F_{3,62}$ de paramètres respectifs $a = 8{,}403$ et 4,018 Å.

DISCUSSION. — C'est à notre connaissance la première fois que, dans un même système binaire, apparaissent deux types de phases non stœchiométriques, basés sur le même phénomène, c'est-à-dire l'insertion d'anions dans des sites inoccupés, mais centrés sur deux types structuraux différents. L'existence d'un domaine non stœchiométrique très important MY_{3+x} n'est pas particulière à ce système. Nous l'avons remarqué dans les binaires ZrF_4/MF_2, ZrF_4/MF_3, ZrF_4/MO_2, ZrF_4/MO_3 en cours d'étude, à condition que M soit un ion supportant la coordinence 6. Il faut signaler que B. Gaudreau (2) avait émis l'hypothèse de l'existence d'une phase MY_{3+x} dans le système ZrO_2-ZrF_4 pour expliquer l'existence du composé cubique $ZrO_{0,67}F_{2,67}$.

Il est d'autre part curieux de constater dans un même système le changement de coordinence des cations; dans la phase α, Ca^{2+} et Zr^{4+} sont en coordinence 8 alors qu'ils sont tous deux en coordinence 6 dans la phase β.

Il faut également remarquer qu'à la composition $8\,ZrF_4 + 1\,CaF_2$ nous obtenons une phase cubique simple. Ceci équivaut à la stabilisation d'une variété cubique de ZrF_4 qui s'écrirait à la limite $ZrF_3[F]$ et correspondrait à un enchaînement d'octaèdres ZrF_6 dont toutes les positions intersticielles seraient occupées par des ions F^-. Ce phénomène n'est pas sans rappeler la stabilisation de ZrO_2 par CaO par exemple.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) M. POULAIN et J. LUCAS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 822.

(2) B. GAUDREAU, *Thèse*, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale D, Équipe associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux chromates d'aluminium :* $NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_3$ *et* $KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$. Note (*) de MM. **Yannick Cudennec** et **André Bonnin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux hydroxychromates d'aluminium ont été préparés en milieu hydrothermal : $NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$ et $KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$. Ils sont isomorphes d'un minéral naturel : l'alunite dont la maille est hexagonale et le groupe d'espace R $\bar{3}m$. Ce sont à notre connaissance les premiers chromates d'aluminium mis en évidence.

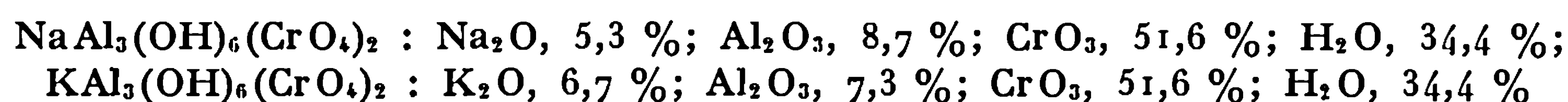
Aucun chromate d'aluminium appartenant aux systèmes Al_2O_3, CrO_3, H_2O et M_2O, Al_2O_3, CrO_3, H_2O ($M^+ = Na^+$, K^+ et NH_4^+) n'a été, à ce jour, mis en évidence avec certitude. A notre connaissance, le seul mémoire qui signale la préparation et l'isolement d'un chromate d'aluminium est une publication de Briggs [1] datant de 1928; cet auteur estime avoir obtenu, à partir d'un mélange de chlorure d'aluminium et de chromate de sodium, un composé défini auquel, en se fondant sur la seule analyse chimique, il attribue la formule $3Al_2O_3$, $2CrO_3$, $6H_2O$.

Une étude méthodique de ces divers systèmes a été entreprise à différentes températures. Nous avons choisi comme représentation isotherme le tétraèdre construit sur un trièdre trirectangle Ox, Oy, Oz dont l'origine représente l'eau pure; les autres constituants sont figurés par des points appartenant aux différents axes et situés à égale distance de l'origine. Les coordonnées ont été exprimées en grammes de constituant pour 100 g de mélange. Nous communiquons aujourd'hui les premiers résultats de cette étude; le tracé des diagrammes d'équilibre fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Notre exploration s'est limitée à un plan de coupe du tétraèdre de représentation : le plan défini par les points figuratifs de l'eau et de CrO_3 et le point de l'arête M_2O-Al_2O_3 correspondant au rapport molaire $M_2O/Al_2O_3 = 1$. La gamme de températures auxquelles cette investigation a été effectuée va de 90 à 140°C. A ces températures, ce plan intercepte dans chacun des deux diagrammes Na_2O et K_2O, Al_2O_3, CrO_3, H_2O les fuseaux d'existence des hydroxychromates $M^IAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$ et ceux d'autres composés qui sont en cours d'étude. Une exploration analogue du quaternaire $(NH_4)_2O$, Al_2O_3, CrO_3, H_2O, n'a pas permis, pour l'instant, la mise en évidence de $NH_4Al_3(OH)_6(CrO_4)_2$. Précisons que les réactions d'oxydoréduction intervenant entre les ions NH_4^+ et $HCrO_4^-$ compliquent sensiblement l'étude de ce système.

Les produits de départ utilisés sont les chromates alcalins, l'oxyde CrO_3 et de l'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité et desséché à basse température. Les mélanges de départ sont placés en tubes scellés de verre et homogénéisés avec soin. Les temps de réaction varient de 2 à 5 semaines suivant la température.

Les systèmes de compositions suivantes :


$NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$: Na_2O, 5,3 %; Al_2O_3, 8,7 %; CrO_3, 51,6 %; H_2O, 34,4 %;
$KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$: K_2O, 6,7 %; Al_2O_3, 7,3 %; CrO_3, 51,6 %; H_2O, 34,4 %

permettent de préparer à l'état pur


$NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$ et $KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$

en évitant notamment le remplacement partiel des ions Al^{3+} par des ions Cr^{3+} engendrés par la décomposition thermique des ions $HCrO_4^-$. Le temps de réaction est de 3 semaines à 130°C.

Les produits obtenus après filtration, lavage à l'eau puis à l'acétone, se présentent sous forme d'une poudre microcristalline dont la couleur varie du jaune citron au rouge brun selon la grosseur des grains.

Le taux de chromate a été déterminé par oxydoréduction à l'aide d'une solution de sel de Mohr. L'aluminium a été dosé par colorimétrie du complexe rouge groseille qu'il forme avec l'alizarine sulfonate de calcium ([2]). La teneur en alcalin a été déterminée par spectrophotométrie de flamme.

Les résultats de l'analyse chimique sont consignés dans le tableau I où ils sont confrontés avec les pourcentages calculés pour les formules correspondantes.

TABLEAU I.

	CrO_4 %		Al %		M^+ %	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$.....	52,96	53,31	18,49	18,45	5,25	5,11
$KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$......	51,08	51,09	17,83	17,27	8,61	7,80

Les très nombreuses tentatives effectuées dans le but d'obtenir des monocristaux de ces composés ont échoué. En effet, dans les conditions favorables à la préparation de cristaux le système est le siège de réactions parasites d'oxydoréduction qui conduisent à des solutions solides $M^IAl_{3-x}Cr_x^{III}(OH)_6(CrO_4)_2$.

L'étude radiocristallographique a donc été effectuée à l'aide des diagrammes de poudre type Debye-Scherrer réalisés avec le rayonnement K_α du chrome ([8]). Ils présentent une très grande analogie avec celui de l'alunite : minéral naturel de formule $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ dont la structure a été établie par Wang, Bradley et Steinfink ([3]). La maille de ce minéral est hexagonale, son groupe d'espace $R\bar{3}m$. L'analogie observée nous a permis d'attribuer des indices à toutes les raies des clichés de diffraction et d'en déduire les paramètres cristallins de ces deux nouveaux composés. Les valeurs de ces paramètres ainsi que celles des densités mesurées et calculées pour trois motifs par maille sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II.

	a (Å).	c (Å).	d_{exp}.	d_{calc}.
$NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$......	7,064 ± 0,003	17,28 ± 0,02	2,91	2,92
$KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$........	7,094 ± 0,003	17,83 ± 0,02	2,91	2,91

Il nous paraît intéressant en conclusion de comparer les chromates $M^{I}Al_3(OH)_6(CrO_4)_2$ aux sulfates correspondants. Les hydroxysulfates H_3O, Na, K, $NH_4Al_3(OH)_6(SO_4)_2$ [(4) à (7)] ont été décrits; il est possible de les préparer dans de larges domaines de compositions et de températures, à l'exception toutefois du composé de l'ammonium dont la mise en évidence est plus délicate (7); ils sont tous isomorphes de $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$, l'alunite, qui a suscité un très grand nombre de travaux.

La substitution du groupement $CrO_4^{=}$ au groupement $SO_4^{=}$, qui se traduit par une dilatation de la maille, altère sensiblement la stabilité de l'édifice cristallin; seuls en effet, Na et $KAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$ ont pu être préparés. Le composé $H_3OAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$ ne semble pas devoir exister puisque l'étude du système ternaire Al_2O_3, CrO_3, H_2O, actuellement en cours, n'a pas permis sa mise en évidence.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) S. H. Briggs, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 242.
(2) L. Shapiro et W. W. Brannoch, *Geol. Surv. Bull.*, n° 1144-A, 1962.
(3) R. Wang, W. F. Bradley et H. Steinfink, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 249.
(4) Davy, Lukaszewski et Scott, *Australian J. Appl. Se.*, 14, 1963, p. 137.
(5) G. V. Labutin, F. P. Vereschagin, etL. B. Ivanova, *Azerb. Khim. Zh.*, n° 6, 1962, p. 95.
(6) R. L. Parker, *Amer. Mineral.*, 47, 1962, p. 127.
(7) V. S. Sazhin, A. K. Zapol'skii et N. N. Zhakharova, *J. Appl. Chem.*, U. S. S. R., 41, 1968, p. 1420.
(8) Les diagrammes de poudre peuvent être fournis sur simple demande.

(*Laboratoire de Chimie minérale
et de Métallurgie
de l'I. N. S. A.*,
B. P. n° 14 A,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles perovskites chlorées du type* $Cs_2KB^{III}Cl_6$. Note (*) de MM. **Gilbert Baud**, **Louis Baraduc**, **Patrice Gaille** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'une série de chlorures ternaires de formule $Cs_2KB^{III}Cl_6$ (B^{III} = lanthanides, Y, In et Cr), du type perovskite ordonnée. Conditions d'obtention, détermination de leurs paramètres de maille.

Dans le cadre d'un travail sur des composés chlorés contenant des éléments trivalents, nous avons étudié les chlorures ternaires $Cs_2KB^{III}Cl_6$ (B = lanthanides, Y, In et Cr).

Ces composés sont préparés par réaction dans l'état solide à partir du mélange stœchiométrique des chlorures constituants. Les échantillons, disposés dans un creuset de platine, sont chauffés pendant 12 h à des températures allant de 550 à 700°C, soit en ampoules de pyrex scellées sous vide, soit sous courant de gaz chlorhydrique soigneusement desséché. Les chlorures trivalents sont eux-mêmes obtenus par déshydratation, sous courant de HCl, des chlorures hydratés. En raison de leur grande hygroscopicité, toutes les manipulations doivent être effectuées en boîte à gants.

TABLEAU I.

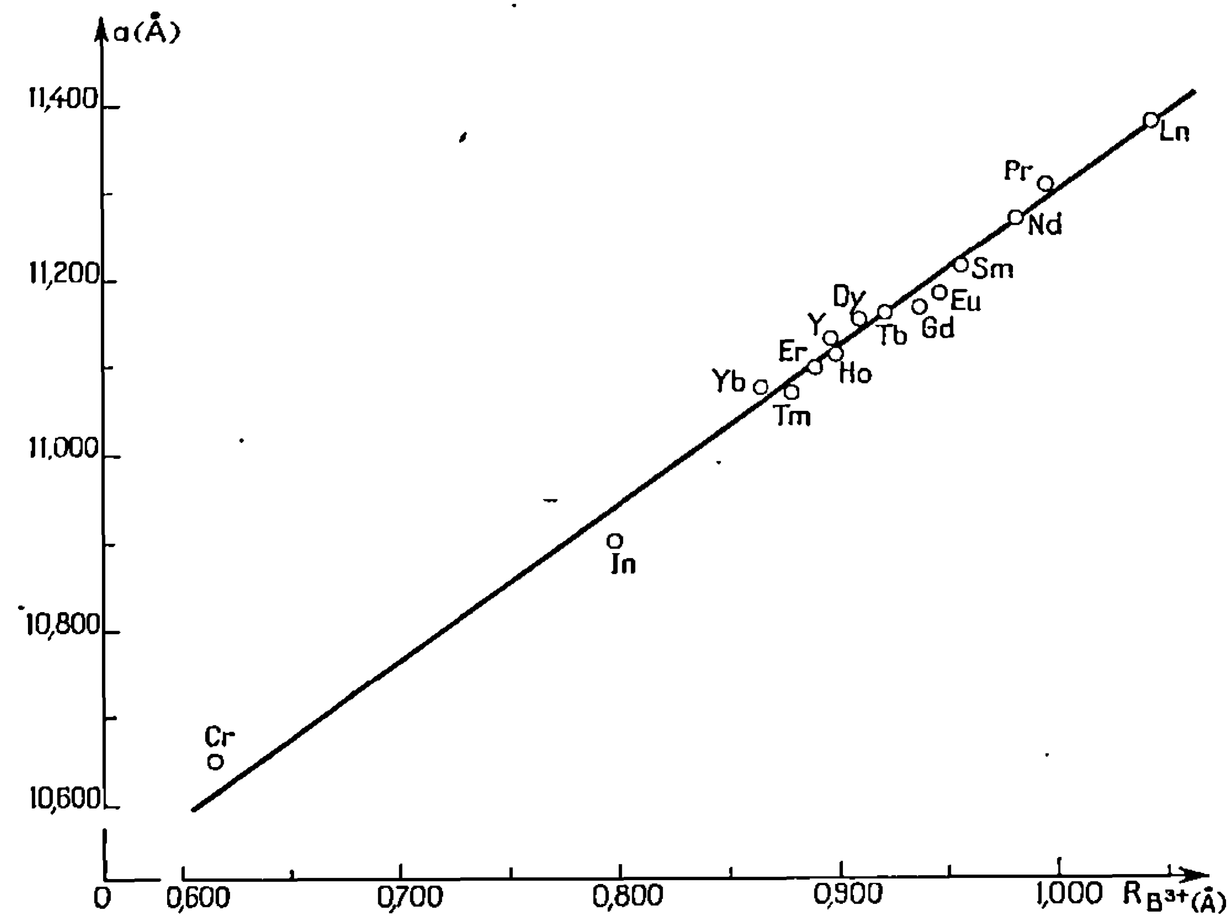
h k l.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{obs}$.	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{calc}$.
1 1 1	6,44	6,47	20	25
2 2 0	3,952	3,964	100	100
3 1 1	3,381	3,381	9	7
2 2 2	3,236	3,237	22	26
4 0 0	2,801	2,803	61	62
3 3 1	2,571	2,572	2	1
4 2 2	2,289	2,289	57	44
3 3 3 / 5 1 1	2,155	2,157	8	8
4 4 0	1,983	1,982	31	41
5 3 1	1,896	1,895	6	6
6 2 0	1,774	1,773	18	24
4 4 4	1,618	1,618	7	13
5 3 1 / 7 1 1	1,570	1,570	2	4
6 4 2	1,499	1,498	17	26

Les diffractogrammes X de tous ces composés sont caractéristiques d'une maille perovskite ordonnée, groupe d'espace $Fm3m$. Nous donnons à titre d'exemple la succession des plans de diffraction ainsi que les distances interréticulaires observées et calculées pour le composé Cs_2KSmCl_6 (tableau I). Le calcul des intensités des raies de diffraction X effectué pour ce

même composé (tableau I), en adoptant pour les différents ions les positions cristallographiques :

4 K^+ en (*a*)	o, o, o	+ translations
4 B^{3+} en (*b*) :	1/2, 1/2, 1/2	
8 Cs^+ en (*c*) :	1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4	
24 Cl^- en (*e*) :	x, o, o; o, x, o; o, o, x; $\bar{x}$, o, o; o, $\bar{x}$, o; o, o, $\bar{x}$	

confirme le groupe d'espace F$m3m$ avec l'établissement d'un ordre 1/1 entre les cations K^+ et Sm^{3+} dans les sites octaédriques. La valeur du



paramètre de position anionique (0,225) obtenue en minimisant l'expression $\sum |I_0 - I_c| / \sum I_0 = f(x)$ est en bon accord avec la valeur calculée (0,23) à partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [1].

TABLEAU II.

Composé.	$a_{exp} \pm 0,005$ (Å).	$a_{théor}$ (Å).	t.
Cs_2KLaCl_6	11,379	11,123	0,863
Cs_2KPrCl_6	11,309	11,083	0,870
Cs_2KNdCl_6	11,268	11,071	0,872
Cs_2KSmCl_6	11,213	11,051	0,876
Cs_2KEuCl_6	11,180	11,041	0,878
Cs_2KGdCl_6	11,164	11,034	0,879
Cs_2KTbCl_6	11,160	11,022	0,881
Cs_2KDyCl_6	11,159	11,012	0,883
Cs_2KHoCl_6	11,116	11,003	0,884
Cs_2KErCl_6	11,099	10,994	0,886
Cs_2KTmCl_6	11,072	10,986	0,888
Cs_2KYbCl_6	11,074	10,976	0,889
Cs_2KYCl_6	11,128	11,002	0,885
Cs_2KInCl_6	10,903	10,920	0,900
Cs_2KCrCl_6	10,651	10,766	0,929

Le tableau II consigne pour chaque composé le paramètre de maille *a* et le facteur de tolérance de Goldschmidt ([2]). Nous donnons comparativement le paramètre de maille théorique calculé selon Poix ([3]).

L'évolution du paramètre de maille en fonction du rayon ionique du cations B^{3+} est sensiblement linéaire (*fig.*).

Peu de chlorures ternaires de type elpasolite ont été caractérisés jusqu'ici [([4]) à ([7])]. Nous poursuivons ce travail dans le but d'étudier les différentes possibilités de substitution des cations alcalins dans les deux types de sites cristallographiques et l'influence de leur taille sur la structure de ces composés.

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925 et B, 26, 1970, p. 1046.

([2]) V. M. GOLDSCHMIDT, *Skrifter Morske Videnskaps-Akad.*, Oslo I : *Mat. Naturv.*, K. 1, n° 2, 1926.

([3]) P. POIX, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 3.

([4]) I. I. KOZHINA et P. S. SHAPKIN, *Russ. J. inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 1161.

([5]) K. W. BAGNALL, J. B. LAIDLER et M. A. STEWART, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 133.

([6]) L. R. MORSS et J. FUGER, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1433.

([7]) L. R. MORSS, M. SIEGAL, L. STENGER et N. EDELSTEIN, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1771.

(*Service de Chimie minérale,*
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la transmission des effets électroniques dans le naphtalène disubstitué en position* 1-5. Note (*) de MM. CLAUDE KIRSCHE et CLAUDE CAULLET, présentée par M. Henri Normant.

La détermination des constantes d'acidité à 25°C, en solution aqueuse, de dérivés substitués en 5 du sulfonamido-1 naphtalène a permis d'accéder aux valeurs des constantes ρ, *r*, *s* de l'équation de Thirot, qui ont été comparées à celles que nous avions obtenues par calcul à partir de données relatives à la série benzénique. Les résultats s'appliquent très bien à la prévision de la constante d'acidité du fluoro-1 naphtalène sulfonamide-5.

Parmi les différentes relations linéaires d'énergie libre permettant de prévoir, par exemple, la valeur de la constante d'acidité pK d'un acide $X—Z→RH^+$ (X = substituant, Z = « système transmetteur ») à partir de la constante pK_0 de l'acide $H—Z—RH^+$ (X = H), l'équation de Thirot [(7) à (10)] s'écrit :

$$pK_X - pK_0 = \rho(\sigma_X^{\text{II}} - r.\Delta\sigma_{1X}^{\text{II}} - s\,\Delta\sigma_{2X}^{\text{II}}),$$

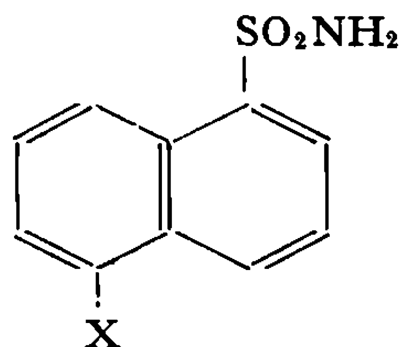
σ_X^{II}, $\Delta\sigma_{1X}^{\text{II}}$, $\Delta\sigma_{2X}^{\text{II}}$ sont des constantes caractéristiques du substituant X, ρ, *r* et *s* dépendent de la réaction étudiée (ici l'équilibre acide-base-solvant), du système transmetteur Z, et de la position du substituant X par rapport au groupe réactif RH^+.

Devant les difficultés rencontrées dans l'application quantitative des relations linéaires d'énergie libre aux variations de fréquence d'absorption infrarouge en phase solide des dérivés du naphtalène [(1) à (5)] nous nous sommes orientés vers leur application aux équilibres acide-base de ces composés en solution aqueuse.

Mayer (6), étudiant l'acidité des amino et acétyl-amino-naphtalène sulfonamides, a calculé une valeur approchée des constantes relatives au système transmetteur naphtalène dans le cas du groupe réactif sulfonamide, en utilisant des données expérimentales relatives à la série benzénique (11); il a obtenu ρ = — 0,097; *r* = 0,25 et *s* = 0,1 pour des substitutions en position 1-5.

Dans le présent travail, nous avons cherché à déterminer directement les valeurs des constantes ρ, *r*, *s* relatives aux positions 1-5 du naphtalène, dans le cas de la réaction de dissociation acide-base du groupe sulfonamide en position 1.

Ayant préparé une série de dérivés du type

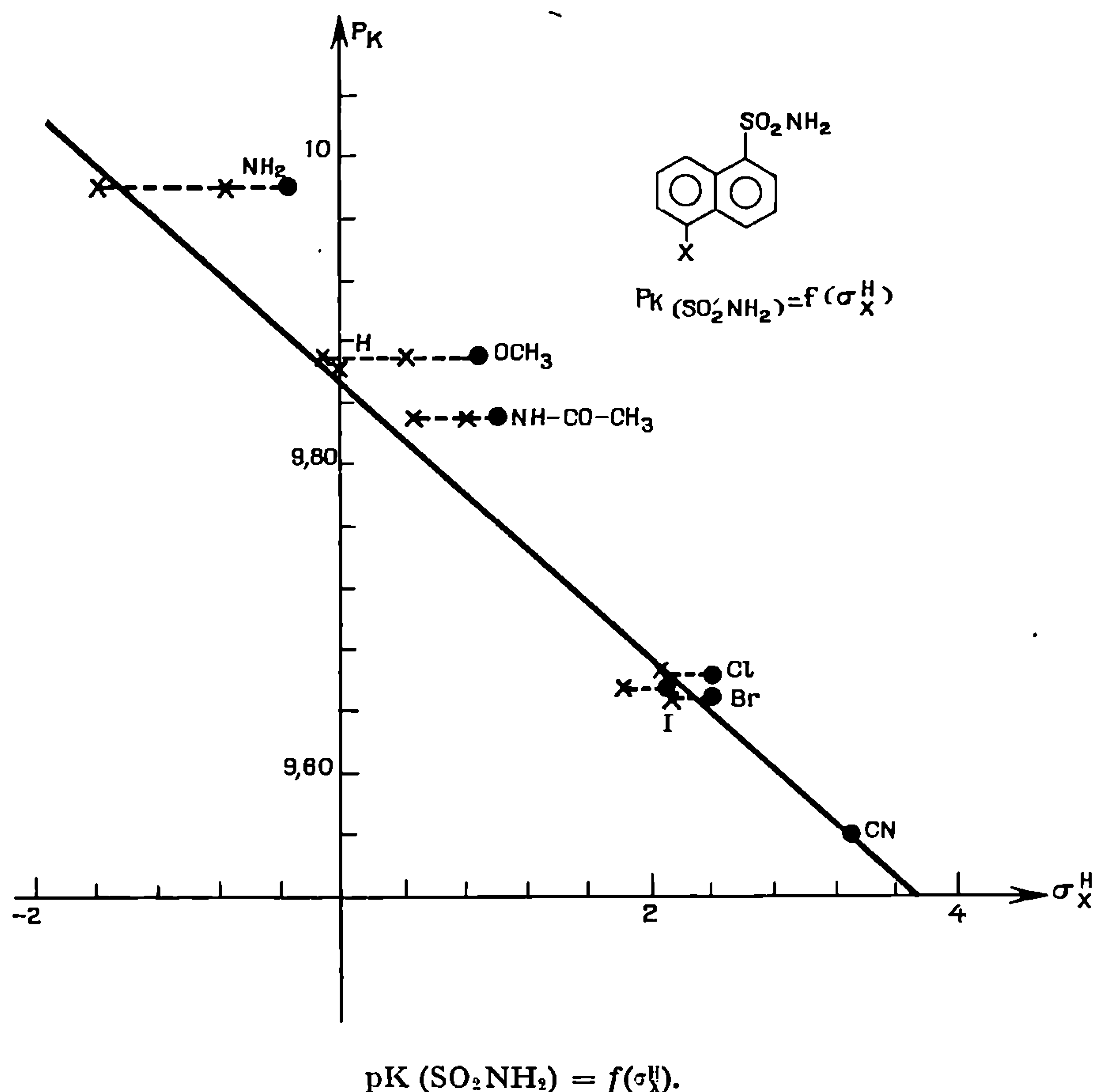


(X = H, CN, Cl, Br, I, OCH_3, NH_2, $NHCOCH_3$),

nous avons mesuré par spectrophotométrie ultraviolette les constantes d'acidité de ces produits en solution aqueuse de force ionique constante (0,05) à 25°C.

X.....	H.	CN.	Cl.	Br.	I.	OCH_3.	NH_2.	$NHCOCH_3$.
pK_X.....	9,86	9,56	9,66	9,65	9,65	9,87	9,98	9,83

Suivant la méthode de Thirot, nous avons étudié les variations de pK_X en fonction des constantes σ_X^H connues (annexe) pour chaque substituant et



pK (SO_2NH_2) = $f(\sigma_X^H)$.

ramené sur la droite des substituants « purement inductifs » (H, CN) les points qui s'en écartent, à l'aide des quantités $r\Delta\sigma_{1X}^{H}$ et $s\Delta\sigma_{2X}^{H}$ (*fig.*). Par régression linéaire, nous obtenons, avec un coefficient de corrélation égal à 0,98 :

$$\rho = -0,092; \quad r = 0,26; \quad s = 0,18.$$

Connaissant les constantes du substituant fluor (annexe), nous prévoyons alors, pour le fluoro-1 naphtalène sulfonamide-5, $pK_X = 9,68$, valeur qui coïncide exactement avec la mesure de la constante d'acidité du produit synthétisé au laboratoire.

Conclusion. — L'exemple traité montre la valeur du caractère prévisionnel de l'équation de Thirot appliquée en série naphtalénique.

D'autre part, les résultats obtenus directement concordent avec ceux prévus par le calcul à partir de données relatives au noyau benzénique; il reste à vérifier cette concordance pour d'autres positions de substitution du naphtalène et d'autres types de réactions.

Annexe.

Substituant X.	σ_X^{II}.	$\Delta\sigma_{1X}^{II}$.	$\Delta\sigma_{2X}^{II}$.
H	0	0	0
CN	3,3	0	0
F	2,6	2,2	0
Cl	2,4	1,4	0
Br	2,4	1,3	0
I	2,1	1,1	0
OCH_3	0,9	1,7	2,4
$NHCOCH_3$	1	0,8	1,55
NH_2	—0,35	1,4	4,55

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) J. P. Dhainaut, J. Mayer, I. Mentre et J. C. Payan, Travaux non publiés, 1967.

(2) A. Claustre, J. C. Gendre, C. Kirsche et J. Virey, Travaux non publiés, 1966.

(3) J. C. Gendre, *D. E. A.*, Faculté des Sciences de Rouen, 1967.

(4) A. Groult, *Mémoire Ing. C. N. A. M.*, Rouen, 1968.

(5) C. Caullet, J. Mayer, I. Mentre et J. Virey, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1237.

(6) J. Mayer, C. Caullet et G. Thirot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (sous presse).

(7) G. Thirot, *Rev. Ing. E. P. C. I.*, 1965, 44, II et 45, III.

(8) G. Thirot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 739-744.

(9) G. Thirot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3559-3569.

(10) G. Thirot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1989-1997.

(11) Dauphin et Kergomard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 486-492.

(Laboratoire de Chimie analytique, Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, B. P. n° 8, 76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition du triméthylaluminium sur la tertiobutyl-4-cyclohexanone.* Note (*) de M. **Jean-Louis Namy**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du triméthylaluminium sur la tertiobutyl-4-cyclohexanone est étudiée dans différentes conditions opératoires (nature du solvant, rapport des réactifs). L'attaque axiale ou l'attaque équatoriale prédominent respectivement selon que l'addition se fait par un transfert à 6 ou 4 centres. Dans tous les cas, les réactions sont plus stéréosélectives qu'avec les dérivés méthylés d'autres métaux.

Il a été montré [(1), (2), (3)] que l'addition des organométalliques méthylés dérivant de Mg, Zn, Cd et Li sur la tertiobutyl-4-cyclohexanone conduit à un mélange de méthyl-1-tertiobutyl-4-cyclohexanols *trans et cis* (2 et 3). Le rapport *trans/cis* varie selon les conditions de 0,60 (2) à 3 (1).

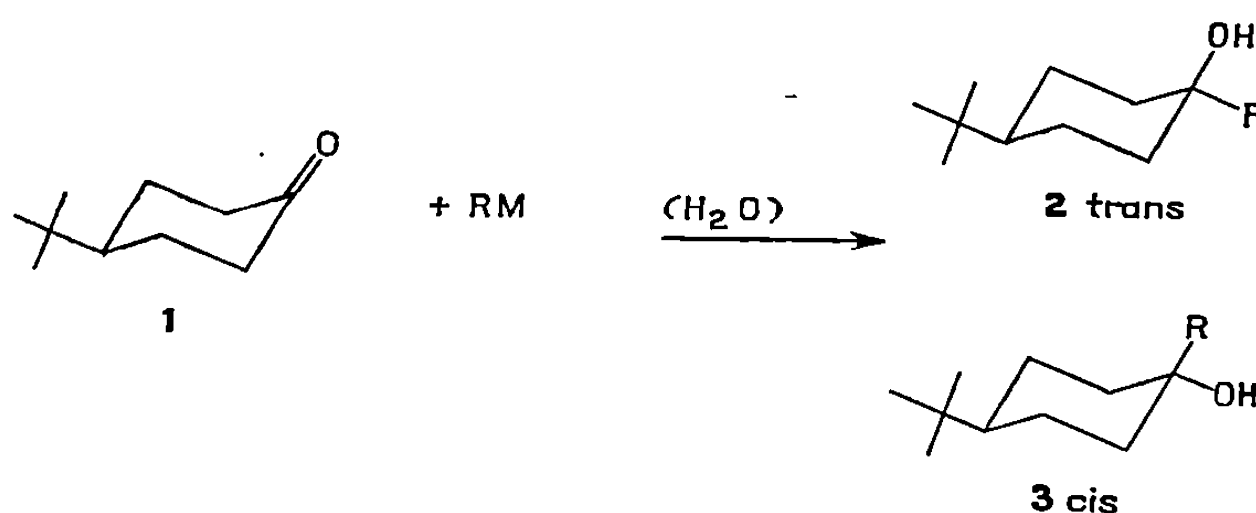


Fig. 1.

Cependant, les mécanismes de l'addition de ces organométalliques sur les cétones restent très controversés. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'addition du triméthylaluminium sur la tertiobutyl-4-cyclohexanone pour deux raisons principales.

D'une part, il peut être utile de disposer d'un organométallique donnant des réactions éventuellement plus stéréosélectives que ceux qui ont été utilisés jusqu'ici. D'autre part, le mécanisme de l'addition du triméthylaluminium sur la benzophénone a été élucidé par Ashby et coll. [(4), (5)].

Lorsque la réaction est effectuée dans l'éther, l'addition se fait à partir d'un complexe cétone-aluminique par l'intermédiaire d'un transfert électronique à 4 centres (*fig.* 2).

Dans le benzène, lorsque le rapport aluminique/cétone est égal à 1, l'addition se fait par le même transfert. Par contre, lorsque ce rapport vaut 2, elle a lieu par l'intermédiaire d'un transfert à 6 centres (*fig.* 3).

La tertiobutyl-4-cyclohexanone est un substrat permettant de tester ce mécanisme. On peut penser obtenir une certaine répartition entre les

alcools 2 et 3 dans le cas du transfert à 4 centres et une autre répartition pour le transfert à 6 centres.

Nous avons effectué les réactions en laissant les réactifs au contact 2, 4 ou 6 h pour observer l'évolution du rapport *trans/cis*, dans des conditions données, en fonction du temps.

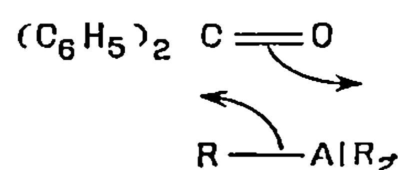


Fig. 2.

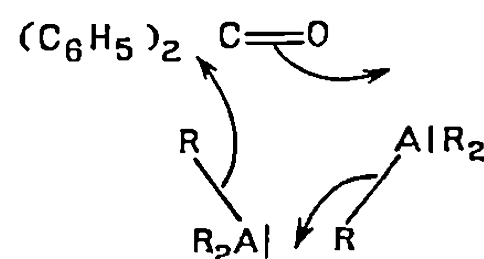


Fig. 3.

Nous obtenons les résultats suivants :

	Conditions (Solvant; temps; aluminique/cétone).	Rdt % 1.	2.	3.	$\frac{trans}{cis}$
1.	$(C_2H_5)_2O$; 2 h; 2/1	77	18	5	3,66
2.	» 4 h; 2/1	66	27	7	3,68
3.	» 6 h; 2/1	65	27	8	3,41
4.	Hexane; 2 h; 1/1	55	34	11	3,22
5.	» 4 h; 1/1	53	36	11	3,44
6.	» 6 h; 1/1	52	38	10	3,79
7.	» 2 h; 2/1	7	13	80	0,16
8.	» 4 h; 2/1	6	13	81	0,15
9.	» 6 h; 2/1	6	14	80	0,18

$[(CH_3)_3Al] = 0,25$ M.

Aux incertitudes d'expérience et de mesure près, le rapport *trans/cis* est le même pour les expériences 1 à 6. Sa valeur moyenne est 3,5. Pour les expériences 7 à 9, ce rapport est très différent et vaut 0,16 en moyenne.

Le rapport *trans/cis* est, pour des conditions données, indépendant du temps de réaction. On peut donc raisonnablement supposer que toutes les réactions sont sous contrôle cinétique.

Les résultats obtenus sont tout à fait cohérents avec les mécanismes proposés par Ashby.

On peut constater que l'addition par l'intermédiaire d'un transfert électronique à 6 centres implique une attaque axiale très largement prédominante, alors que dans le cas d'un transfert à 4 centres, l'attaque équatoriale est très favorisée.

D'autre part, remarquons que, dans tous les cas, le triméthylaluminium se montre beaucoup plus stéréosélectif que tous les organométalliques méthylés étudiés jusqu'à présent. Pour les expériences 1 à 6, le rapport

trans/cis vaut 3,5, alors que le maximum observé pour ce rapport était jusqu'ici 3 ([4]). Dans le cas des expériences 7 à 9, il est de 0,16, alors que le minimum obtenu avec d'autres organométalliques est de 0,60.

Nos travaux se poursuivent afin de préciser la stéréochimie de l'addition d'autres organoaluminiques sur la tertiobutyl-4-cyclohexanone et sur d'autres cétones cycliques.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) H. O. House et W. L. Respess, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 301.
(2) R. Jones, E. J. Goller et W. J. Kauffman, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3566.
(3) W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3860.
(4) E. C. Ashby et J. T. Laemmle, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3898.
(5) E. C. Ashby, J. T. Laemmle et H. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5179.

(*Laboratoire de Chimie organométallique,*
Université de Paris,
Centre d'Orsay, Bât. 411,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Importance des facteurs stéréoélectroniques dans la réaction d'échange de coordinats entre dérivés ferrocéniques et dérivés benzéniques.* Note (*) de MM. **Didier Astruc** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

Plusieurs sels de cyclopentadiényl-fer-benzène substitués sur le cycle cyclopentadiényle ou sur le cycle benzénique sont décrits. Les résultats du dosage RMN des mélanges réactionnels bruts permettent de préciser l'importance des effets stériques et électroniques des substituants des cycles pour la réaction d'échange.

La synthèse des sels de cyclopentadiényl-fer-benzène a été réalisée par Nesmeyanov et ses collaborateurs [1] et par Pauson [2]. En vue d'étudier l'importance de différents facteurs électroniques ou stériques, nous avons synthétisé plusieurs sels de cyclopentadiényl-fer-benzène substitués sur l'un des cycles par des groupements alcoyle.

Le mode opératoire utilisé est semblable à celui préconisé par Nesmeyanov [1]. On chauffe pendant 5 h à 80°C un équivalent de dérivé ferrocénique pour deux de $AlCl_3$ et un de poudre d'aluminium. Les sels sont précipités à l'état d'hexafluorophosphates.

L'action du benzène sur divers dérivés ferrocéniques hétérodisubstitués symétriquement nous a permis d'isoler, dans les meilleures conditions, les dérivés substitués sur le cycle cyclopentadiényle. Les caractéristiques de ces produits sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Hexafluorophosphate de R-*cyclopentadiényl-fer-benzène* (I).

I, R.	Formule.	$F_{déc}$ (°C).	Rdt (%).
H	$C_{11}H_{11}F_6FeP$	200	20
CH_3	$C_{12}H_{13}F_6FeP$	180	–
C_2H_5	$C_{13}H_{15}F_6FeP$	162	32
n-C_3H_7	$C_{14}H_{17}F_6FeP$	156-157	13
i-C_3H_7	$C_{14}H_{17}F_6FeP$	167-168	10
$CH_2C_6H_5$	$C_{18}H_{17}F_6FeP$	160-161	8

Les sels de cyclopentadiényl-fer-arène (II) ont été préparés par action de dérivés benzéniques sur le ferrocène, les caractéristiques de ces sels figurent au tableau II.

Caractéristiques RMN. — Nous avons reporté dans le tableau III les caractéristiques RMN de quelques sels qui étayeront notre discussion ultérieure.

Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de Pauson [2]. Les protons du cycle cyclopentadiényle résonnent à des champs plus faibles que ceux du ferrocène ($\Delta\tau = 1,20.10^{-6}$) et les protons benzéniques à des champs plus forts que ceux du benzène non complexé ($\Delta\tau = 0,80.10^{-6}$). Le premier déplacement est vraisemblablement dû à la délocalisation de la charge du

TABLEAU II.

Hexafluorophosphate de cyclopentadiényl-fer-arène (II).

Aromatique.	Température de réaction (°C).	Formules	$F_{déc}$ (°C).	Rdt (%).
Toluène	110	$C_{12}H_{13}F_6FeP$	165 (*)	40
o-xylène	144	$C_{13}H_{15}F_6FeP$	180	40
m-xylène	139	–	225	40
p-xylène	138	–	240	45
Mésitylène	165	$C_{14}H_{17}F_6FeP$	260	42
Éthylbenzène	136	$C_{13}H_{15}F_6FeP$	114	35
Propylbenzène	159	$C_{14}H_{17}F_6FeP$	89	20
Isopropylbenzène	160	–	83-85	20
Tertiobutylbenzène	153	$C_{15}H_{19}F_6FeP$	140	20

(*) litt. : 180-190 (2).

TABLEAU III.

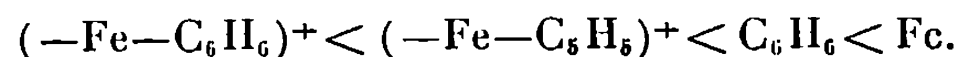
RMN : $\tau(10^{-6})$; solvant : CD_3COCD_3.

I, R.	Cp.	Bz.	$CH_2CH_2CH_2CH_2$—CH_3 ou CH (*).	CH_3 ou C_6H_5 non ligande.
H	4,75	3,50	–	–
CH_3	5,96	3,58	–	7,83 s/3
C_2H_5	5,93	3,56	7,48 q/2	8,82 t/3
n-C_3H_7	5,95	3,56	7,53 t/2 8,33 m/2	9,01 t/3
iso-C_3H_7	5,95	3,56	7,23 sept/1	8,76 d/6
CH_2—C_6H_5	5,91	3,55	6,31 s/2	2,72 s/2
II, ArH.				
Toluène	4,80	3,60	–	7,44 s/3
Éthylbenzène	4,83	3,57	7,11 q/2	8,68 t/3
Propylbenzène	4,84	3,58	7,14 t/2 8,30 m/2	9,02 t/3
Isopropylbenzène	4,84	3,58	6,90 sept/1	8,62 d/6
Tertiobutylbenzène	4,78	3,50	–	8,51 s/9
Diphényle	4,90	α 3,40 m/2 β, γ 3,10 m/3	– –	2,00 m/2 2,40 m/3

(*) J CH_2—CH_3 = J CH—CH_3 = 7,5 Hz.

cation sur les deux cycles; dans le second cas, on peut envisager une moindre circulation des électrons π partiellement engagée dans la liaison métal-cycle. La présence de substituant alcoyle sur l'un ou l'autre cycle provoque un déplacement des signaux des protons cycliques vers les champs forts. Ce déplacement est plus sensible pour les protons cyclopentadiénylcs que pour les protons benzéniques. Par comparaison avec les protons ferrocéniques, on note également un plus fort déplacement pour les protons du cation. Ce fait peut s'expliquer en notant que l'effet d'un substituant donneur est plus important pour les cycles du cation pour lesquels la densité électronique est plus faible. La comparaison des déplacements chimiques des protons fixés sur le carbone en α du cycle et la dimension

des cycles conduit à classer ces cycles dans l'ordre de nucléophilie croissante suivant :



$$(-Fe-C_6H_6)^+ < (-Fe-C_5H_5)^+ < C_6H_6 < Fc.$$

Ce résultat est en accord avec la facilité de réduction [(2), (3), (4)], le pKa des amines correspondantes (5), l'étude Mössbauer (6) et la facile substitution nucléophile du chlore (7).

INFLUENCE DES SUBSTITUANTS. — La RMN permet en outre de doser très facilement les différents sels obtenus à partir des mélanges réactionnels. Nous avons reporté dans le tableau IV les résultats de quelques dosages :



$$FcR + C_6H_6 \xrightarrow[(2)\ NaPF_6]{(1)\ AlCl_3,\ Al} (C_5H_5FeC_6H_6)^+PF_6^- + (R-C_5H_4FeC_6H_6)^+PF_6^-$$

TABLEAU IV.

R.	Rdt global (%).	% en sel substitué.
CH_3	–	32 ± 2
C_2H_5	30	27 ± 2
n-C_3H_7	18	23 ± 2
$CH_2—C_6H_5$	22	33 ± 2
$COCH_3$ (*)	25	52 ± 4

(*) Avec le mésitylène (température de réaction : 165°C).

L'analyse des pourcentages de chacun de ces sels montre à nouveau que les substituants donneurs favorisent l'échange du coordinat auquel ils sont liés. Toutefois, les rendements globaux indiquent que l'effet stérique du substituant n'est pas négligeable. Ces facteurs stériques sont nettement mis en évidence par l'étude des dérivés hétérodisubstitués FcR_2 (tableau I). On constate que seul $R = C_2H_5$ accroît la réactivité alors que pour $R = n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_3H_7$, $CH_2—C_6H_5$, l'effet stérique contrarie la réaction.

L'influence des substituants sur la réactivité peut être évaluée d'après les résultats figurant au tableau II, mais il sont obtenus à diverses températures. Aussi avons-nous étudié l'action du ferrocène sur des mélanges équimoléculaires de deux dérivés benzéniques méthylés.

Le tableau V indique les pourcentages en sels dérivés du benzène ou du mésitylène obtenus à partir de ces mélanges.

TABLEAU V.

Dérivé benzénique.	Toluène.	p-xylène.	Mésitylène.
Benzène (%)	27	5	19
Mésitylène (%)	75	45	–

L'examen des tableaux II et V permet de constater que l'effet donneur et l'encombrement stérique sont là encore en compétition, la réactivité optimale étant obtenue avec le para-xylène.

MÉCANISME. — Ces résultats nous incitent à envisager un mécanisme d'échange en deux étapes :

— complexation d'un des cycles par $AlCl_3$ d'autant plus forte que le cycle est plus nucléophile, puis rupture de la liaison métal-cycle ([8]);

— recombinaison d'autant plus facile que les substituants du cycle benzénique sont plus donneurs et moins encombrants.

Une étude plus précise de ce mécanisme est en cours et les résultats en seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) A. N. NESMEYANOV, N. A. VOLKENAU et I. N. BOLESOVA, *Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R.*, 149, 1963, p. 615.
([2]) I. U. KHAND, P. L. PAUSON et E. W. WATTS, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2257.
([3]) D. ASTRUC, R. DABARD et E. LAVIRON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 608.
([4]) A. N. NESMEYANOV, L. I. DENISOVITCH, S. P. GUBIN, N. A. VOLKENAU, E. I. STROTKINA et I. N. BOLESOVA, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. 169.
([5]) A. N. NESMEYANOV, N. A. VOLKENAU, I. N. BOLESOVA et L. S. ISAEVA, *Izvest. Akad. Nauk.*, 10, 1968, p. 2416.
([6]) R. A. STUKAN, N. A. VOLKENAU, A. N. NESMEYANOV et V. I. GOL'DANSKII, *Izvest. Akad. Nauk., S. S. S. R.*, Serkhim., 1968, p. 1472.
([7]) A. N. NESMEYANOV, E. G. PEREVALOVA, L. P. YUR'EVA et K. I. GRANDBERG, *Izvest. Akad. Nauk., S. S. S. R.*, 1962, p. 1772.
([8]) D. W. SLOCUM, S. P. TUCKER et T. R. ENGELMANN, Tetrahedron Letters, 1970, p. 621.

(Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
Avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de ε_∞ dans le cas de deux domaines de relaxation. Application au mélange eau-dioxanne.* Note (*) de MM. **Pierre Boyer** et **René Diguet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cas de deux domaines de relaxation, il est possible de calculer simplement ε_∞ en exploitant une condition de linéarité.

Dans l'hypothèse où un système peut être caractérisé par deux temps de relaxation τ_1 et τ_2, on pose

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{c_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{c_2}{1 + j\omega\tau_2},$$

avec

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad \text{et} \qquad c_1 = 1 - c_2 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty},$$

ce qui conduit aux relations

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_2^2},$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + \omega^2\tau_1^2}\omega\tau_1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_2^2}\omega\tau_2,$$

où ε_∞, τ_1, τ_2 et ε_1 sont quatre paramètres inconnus et où ε' et ε'' sont donnés par l'expérience. Généralement, les fréquences de mesure de ε^* sont peu nombreuses (de 3 à 5) et la détermination des paramètres inconnus se fait par approximations successives à l'aide d'un ordinateur ([1]).

Il est possible de simplifier les calculs; en effet, en posant

$$u = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} \qquad \text{et} \qquad v = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_2^2},$$

on a les trois relations :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = u + v,$$

$$\varepsilon'' = u\omega\tau_1 + v\omega\tau_2,$$

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = u(1 + \omega^2\tau_1^2) + v(1 + \omega^2\tau_2^2)$$

qui donnent, par élimination de u et v :

$$(1) \qquad (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau_1\tau_2 - \varepsilon''\omega(\tau_1 + \tau_2) + (\varepsilon_0 - \varepsilon') = 0.$$

En notant $\xi = \omega\tau_0(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/\varepsilon''$ et $\eta = (\varepsilon_0 - \varepsilon')/\omega\tau_0\varepsilon''$, τ_0 étant un paramètre d'homogénéité arbitraire, on obtient la relation proposée par Barriol et coll. [2] :

$$\frac{\tau_1\tau_2}{\tau_0}\xi + \eta = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_0}, \tag{2}$$

relation dont l'utilisation nécessite la connaissance de ε_∞.

On peut encore écrire que la condition (1) est vérifiée à plusieurs fréquences, d'où

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon'_1 - \varepsilon_\infty)\,\omega_1^2 & \varepsilon''_1\omega_1 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_1 \\ (\varepsilon'_2 - \varepsilon_\infty)\,\omega_2^2 & \varepsilon''_2\omega_2 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_2 \\ (\varepsilon'_3 - \varepsilon_\infty)\,\omega_3^2 & \varepsilon''_3\omega_3 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_3 \end{vmatrix} = 0,$$

ce qui donne

$$\varepsilon_\infty = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon'_1\omega_1^2 & \varepsilon''_1\omega_1 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2\omega_2^2 & \varepsilon''_2\omega_2 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_2 \\ \varepsilon'_3\omega_3^2 & \varepsilon''_3\omega_3 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \omega_1^2 & \varepsilon''_1\omega_1 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_1 \\ \omega_2^2 & \varepsilon''_2\omega_2 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_2 \\ \omega_3^2 & \varepsilon''_3\omega_3 & \varepsilon_0 - \varepsilon'_3 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon'_1 & \varepsilon''_1\lambda_1 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)\,\lambda_1^2 \\ \varepsilon'_2 & \varepsilon''_2\lambda_2 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_2)\,\lambda_2^2 \\ \varepsilon'_3 & \varepsilon''_3\lambda_3 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_3)\,\lambda_3^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \varepsilon''_1\lambda_1 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_1)\,\lambda_1^2 \\ 1 & \varepsilon''_2\lambda_2 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_2)\,\lambda_2^2 \\ 1 & \varepsilon''_3\lambda_3 & (\varepsilon_0 - \varepsilon'_3)\,\lambda_3^2 \end{vmatrix}}.$$

Si ε^* a été déterminé pour n fréquences, on peut calculer C_n^3 valeurs de ε_∞ correspondant aux C_n^3 triplets de fréquences. Si l'hypothèse de la décomposition en deux domaines de relaxation est vérifiée, on devra avoir une bonne convergence des valeurs de ε_∞. Il est certain qu'il faudra cependant rejeter les triplets de fréquences correspondant à des points expérimentaux situés à droite du maximum du diagramme de Cole-Cole.

Tableau I.

	0,1997.	0,3001.	0,400.	0,500.	0,600.	0,6975.	0,7956.
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (*)	2,29	2,57	2,69	2,91	2,67	3,27	4,92
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_4$	2,32	2,53	2,71	2,78	3,52	3,22	5,23
$\lambda_1, \lambda_3, \lambda_4$	2,35	2,55	2,85	3,10	3,28	3,89	5,13
$\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$	2,75	2,93	3,40	3,85	4,27	4,45	6,30
ε_∞ moyen (**)	2,32	2,55	2,75	2,93	3,16	3,46	5,09
σ (**)	0,03	0,02	0,08	0,63	0,29	0,31	0,63
Smyth	2,34	2,57	2,68	2,81	2,95	3,18	3,58

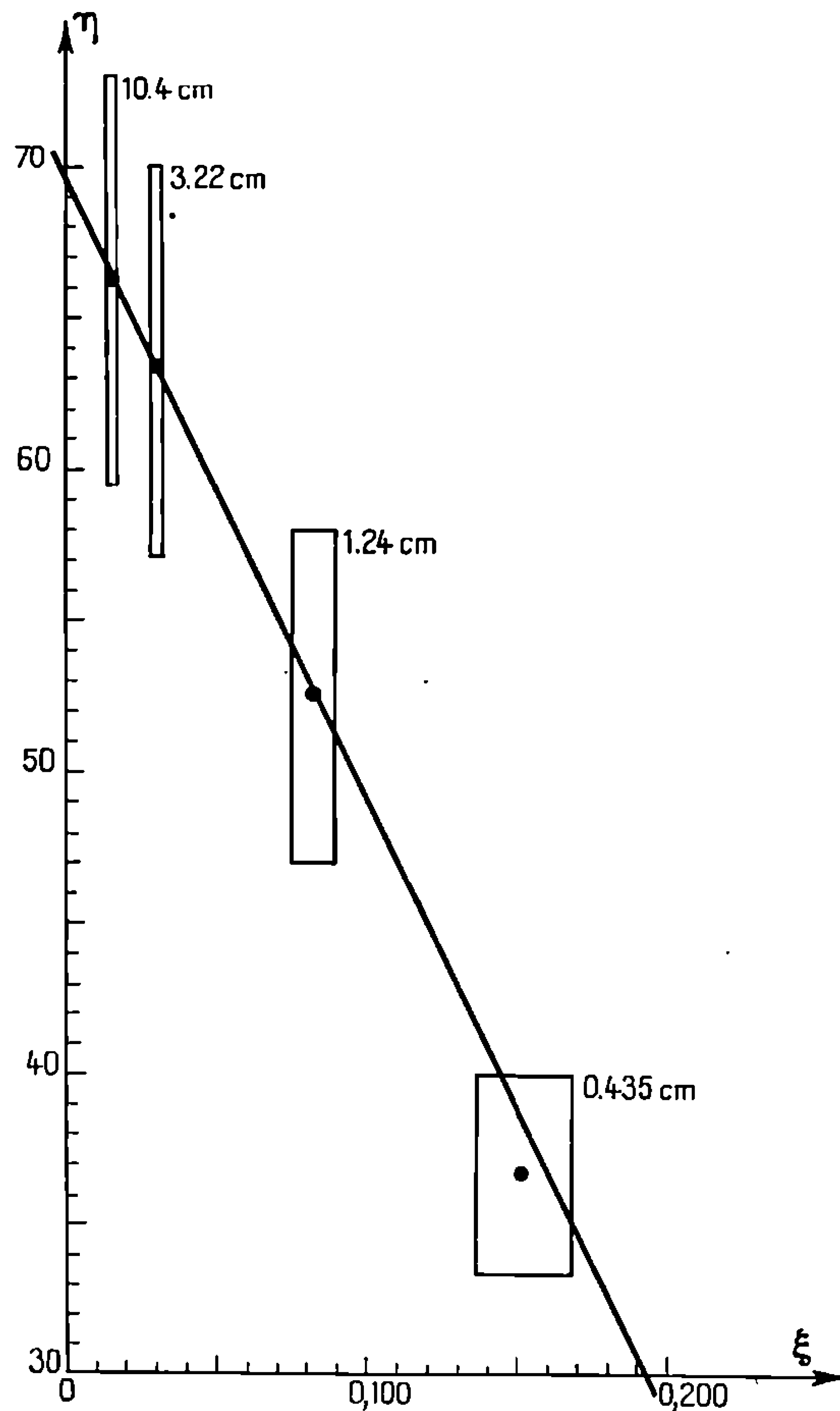
(*) $\lambda_1 = 0{,}217$ cm; $\lambda_2 = 1{,}223$ cm; $\lambda_3 = 3{,}193$ cm; $\lambda_4 = 10{,}09$ cm.

(**) Le triplet $\lambda_2\lambda_3\lambda_4$ a été supprimé dans le calcul de la moyenne et de l'écart quadratique moyen σ comme faisant intervenir les points correspondants aux grandes longueurs d'onde avec un trop grand poids.

On est tenté de faire intervenir simultanément tous les points expérimentaux en utilisant une méthode de moindres carrés qui, appliquée à la condition (1) écrite sous la forme :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon''}{\omega}\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1\tau_2} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\omega^2}\frac{1}{\tau_1\tau_2} + \varepsilon_\infty,$$

conduit à une expression de ε_∞ dont le défaut est de faire intervenir les points expérimentaux avec un poids d'autant plus grand que la longueur d'onde est grande. Ceci est *a priori* mauvais, car cela revient à extrapoler la courbe à $\lambda = 0 (\varepsilon_\infty)$ en utilisant principalement les points à $\lambda = \infty$ (ε_0).



$\varepsilon_\infty = 2,85$; $\tau_1 = 66,3 . 10^{-12}$ s; $\tau_2 = 3,1 . 10^{-12}$ s.
Benzophénone, 60°C.

En reprenant les valeurs expérimentales de Smyth et coll. ([2]) relatives au mélange eau-dioxanne, on a le tableau I.

Compte tenu des erreurs de mesure sur ε' et ε'' évaluées à 5 %, la représentation graphique ne permet d'aligner les points que pour les trois premières concentrations, c'est-à-dire pour des valeurs de σ inférieures à 0,08.

Cette méthode de calcul permet de mettre en évidence la possibilité d'interpréter le comportement diélectrique de certains corps purs étudiés par Vaughan et coll. ([3]), par l'existence de deux domaines de relaxation.

TABLEAU II.

	ε_∞.	σ.	Vaughan.
Benzophénone à 60°C.........	2,85	0,01	2,88
Phényléther à 40°C............	2,73	0,02	2,61

ε_∞ étant ainsi déterminé, on peut accéder aux temps de relaxation par la méthode graphique de Barriol et coll. [2].

La méthode proposée qui met en œuvre des calculs extrêmement simples est très sensible; elle peut être considérée comme étant un critère permettant de juger la possibilité d'une décomposition éventuelle en deux domaines de relaxation.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) S. K. GARG et C. P. SMYTH, *J. Chem. Phys.*, 43, (9), 1965, p. 2959.
(2) J. BARRIOL, P. BOULE et R. DIGUET, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1977.
(3) W. E. VAUGHAN et C. P. SMYTH, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 98.

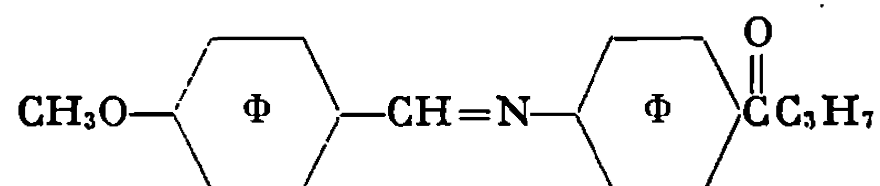
(Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre RMN du tétrachloro-p-xylène dissous dans une phase nématique.* Note (*) de MM. **Daniel Canet** et **Pierre Granger**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre RMN du tétrachloro-*p*-xylène dissous dans l'anisole-para-azométhyne-phényl-N-butyle a été analysé. Moyennant l'hypothèse d'une rotation libre des deux méthyles, le rapport de la distance des plans contenant les hydrogènes des méthyles au rayon du cercle sur lequel sont situés ces derniers a été déterminé et vaut $6,41 \pm 0,04$.

L'étude par RMN des dérivés méthylés du benzène dissous dans une phase nématique s'est limitée jusqu'ici à des dérivés du toluène [(1), (2)]. Nous avons entrepris l'analyse des spectres de composés de la famille du paraxylène et nous présentons dans cette Note le spectre du tétrachloro-*p*-xylène.

Celui-ci a été préparé à partir du 2.5-dichloro-*p*-xylène (Aldrich, puriss) selon une méthode exposée dans la littérature (3). Le solvant nématique utilisé est l'anisole para-azométhyne-phényl-N-butyle de formule



décrit par Kelker (4). Le tétrachloro-*p*-xylène est peu soluble dans ce composé nématique. L'échantillon étudié contenant 3 % molaire de tétrachloro-*p*-xylène, a été dégazé puis scellé. Du fait de la faible concentration de ce dernier, nous avons dû opérer à 80°C pour obtenir un mélange nématique. Les spectres RMN ont été enregistrés à 60 MHz à l'aide d'un appareil « JEOL » C 60 HL.

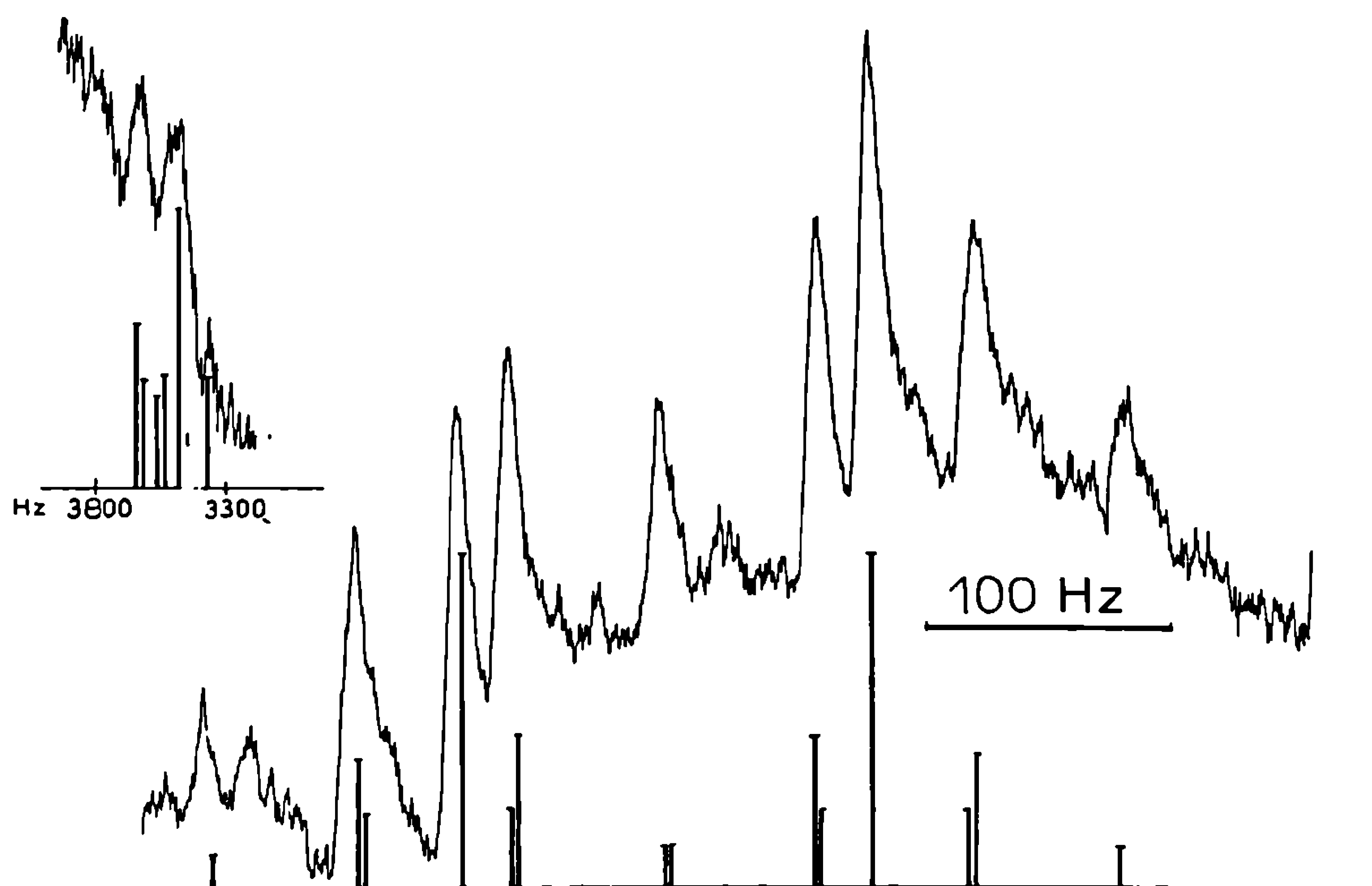
Comme chaque proton a même déplacement chimique, le spectre obtenu est symétrique. Il se compose d'une partie centrale constituée de raies fines et de deux massifs éloignés, symétriques par rapport à celle-ci. La figure ci-dessous donne le spectre expérimental ainsi que le spectre calculé. Un seul des deux massifs extrêmes a été représenté.

Les apparentes dissymétries et les défauts de ligne de base sont dus à des bandes d'absorption très larges correspondant au spectre du solvant nématique. En outre, quelques raies peu intenses, provenant d'impuretés, apparaissent dans le spectre.

Ce spectre correspond à un cas $A_3A'_3$. Nous l'avons analysé à l'aide de deux programmes dont le premier permet de calculer des spectres théoriques en procédant automatiquement aux factorisations de l'hamiltonien provenant d'une éventuelle équivalence magnétique; le second programme,

qui permet de calculer les paramètres régissant le spectre à partir des fréquences des raies, est du type itératif et fondé sur une méthode précédemment publiée ([5]). Ces programmes permettent de traiter au plus 6 spins non équivalents sur un ordinateur IBM 1800-16 K.

Nous avons supposé que le couplage scalaire entre les deux groupements méthyles valait o,6 Hz ([6]). Moyennant cette hypothèse, le spectre ne dépend plus que de deux paramètres : le couplage direct à l'intérieur du



groupement méthyle $D(CH_3)$ et le couplage direct entre les deux méthyles, $D(CH_3, CH_3)$. L'analyse du spectre nous conduit aux valeurs suivantes :

$$D(CH_3) = +1184{,}1 \pm 3 \text{ Hz}, \qquad D(CH_3, CH_3) = -40{,}73 \pm 0{,}1 \text{ Hz}.$$

Nous avons choisi le signe de $D(CH_3)$ en supposant que le cycle s'oriente parallèlement au solvant. L'écart moyen entre le spectre recalculé et le spectre théorique est de 3 Hz pour l'ensemble des raies et de 1,3 Hz pour la partie centrale du spectre. Un changement de signe du couplage scalaire entre les deux méthyles entraîne une augmentation de cet écart moyen.

Si on admet une rotation libre pour les deux groupements méthyle, le rapport des deux couplages directs peut être relié à la géométrie de la molécule par l'intégrale ([7]) :

$$\frac{D(CH_3, CH_3)}{D(CH_3)} = -\frac{3\sqrt{3}}{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{x^2 - 1 + \cos\theta}{(x^2 + 2 - 2\cos\theta)^{\frac{5}{2}}}\,d\theta,$$

x est égal à z/r, z étant la distance entre les plans contenant les hydrogènes des méthyles et r est le rayon du cercle sur lequel sont situés ces derniers. Ce calcul nous a conduits au résultat suivant :

$$\frac{z}{r} = 6,41 \pm 0,04.$$

Nous avons alors cherché à calculer la distance entre le carbone du méthyle et le carbone du cycle portant ce méthyle, en faisant les hypothèses suivantes : $r = 1,02$ Å, l'angle HCH du méthyle est égal à 109°28′, le cycle est hexagonal et chaque côté a pour longueur 1,40 Å. On obtient alors, pour la distance C—C, 1,51 Å, ce qui est en bon accord avec des mesures effectuées par diffraction électronique ([8]). Enfin, en supposant $r = 1,02$ Å, le paramètre d'orientation relatif à l'axe de symétrie des méthyles vaut + 0,109.

Les résultats obtenus ici sont fondés sur l'hypothèse d'une libre rotation des groupements méthyles. L'analyse des spectres du 2.5-dichloro-*p*-xylène et du paraxylène, qui apportera davantage d'informations permettra d'éprouver la validité de cette hypothèse. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) G. Englert et A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 20 *a*, 1965, p. 1401.

(2) (*a*) P. Diehl, C. L. Khetrapal, W. Niederberger et P. Partington, *J. Magn. Res.*, 2, 1971, p. 181; (*b*) P. Diehl, H. P. Kellerhals et W. Niederberger, *Ibid.*, 3, 1970, p. 251.

(3) (*a*) P. G. Harvey, F. Smith, M. Stacey et J. C. Tatlow, *J. Appl. Chem.*, 4, 1954, p. 325; (*b*) B. Gething, C. R. Patrick et J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1574.

(4) H. Kelker et B. Scheurle, *J. Phys.*, 30, C 4, 1969, p. 104.

(5) D. Canet et P. Granger, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1228.

(6) C. J. Mc Donald et W. F. Reynolds, *Canad. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1002.

(7) G. Englert, A. Saupe et J. P. Weber, *Z. Naturforsch.*, 23 *a*, 1968, p. 152.

(8) P. J. F. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1036.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Université de Nancy I,
Équipe de Recherches associé au
C. N. R. S. n° 22,
Interactions moléculaires,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Le réacteur cylindrique en régime de Knudsen étudié en tant que chaîne stochastique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Malengé** et **Horacio Riese**, présentée par M. Maurice Letort.

De nombreux chercheurs ont étudié théoriquement l'écoulement d'un gaz dans un réacteur en régime de Knudsen. Récemment, A. Pentenero [1] a étudié le cas particulier du réacteur cylindrique par la méthode de Monte-Carlo. Le but de cette Note est de présenter une nouvelle méthode permettant d'étudier ce type de réacteur en considérant son fonctionnement comme une chaîne stochastique.

On découpe le réacteur (longueur L, rayon 1) en N cylindres numérotés de $i = 2$ à $N + 1$. On réserve l'indice $i = 1$ à l'enceinte qui se trouve en amont (E) du réacteur et l'indice $i = N + 2$ à l'enceinte qui se trouve en aval (S) du réacteur.

La variable « temps » de la chaîne sera le $n^{\text{ième}}$ choc subi par l'ensemble des molécules : on suppose qu'au temps n toutes les molécules subissent leur $n^{\text{ième}}$ choc simultanément. On appelle $p_n(i)$ la fraction du nombre total de molécules qui se trouvent dans la $i^{\text{ième}}$ cellule au $n^{\text{ième}}$ choc. On appelle τ_{ij} la probabilité pour une molécule de passer de la $i^{\text{ième}}$ cellule à la $j^{\text{ième}}$ cellule au cours d'un choc. Cette probabilité pourra être calculée d'après la loi du cosinus. Le système d'équations

$$p_{n+1}(j) = \sum_{i=1}^{N+2} p_n(i)\tau_{ij} \qquad (j = 1, \ldots, N+2)$$

permet de calculer l'évolution de la répartition des molécules dans le réacteur à partir de la répartition initiale après chacun des chocs, c'est-à-dire pour $n = 1, 2, \ldots$.

On trouvera ci-dessous à titre d'exemple les formules permettant de calculer quelques caractéristiques du réacteur :

— la transparence φ, probabilité pour une molécule entrant par E de sortir par S :

$$\varphi = \lim_{n \to \infty} p_n(N+2).$$

En fait, on arrête les itérations lorsque $1 - (p_M(N+2) + p_M(1)) \leq \varepsilon$. Pratiquement, on s'aperçoit qu'en prenant $\varepsilon = 10^{-5}$, cette condition est

remplie lorsque $M = 10(L+1)$ pour les valeurs de $L < 10$; pour les valeurs de L comprises entre 10 et 50, on a environ $M = L^2$;

— la densité de chocs par unité de surface, ramenée à la superficie d'entrée :

$$d(i) = \frac{N}{2L} \sum_{n=1}^{\infty} p_n(i);$$

— la fraction du nombre total des molécules qui subissent exactement n chocs :

$$\pi(n) = \sum_{i=2}^{N+1} \{p_n(i) - p_{n+1}(i)\};$$

— le nombre de chocs moyen subis par une molécule :

$$\bar{\nu} = \sum_{n=1}^{\infty} n\{p_{n+1}(N+2) - p_n(N+2) + p_{n+1}(1) - p_n(1)\};$$

— le flux de molécules dans une section droite :

$$\psi(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{i=2}^{k} p_n(i) \left\{ \sum_{j=k+1}^{N+2} \tau_{ij} \right\} + \sum_{i=k+1}^{N+1} p_n(i) \left\{ \sum_{j=1}^{k} \tau_{ij} \right\} \right].$$

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à la méthode de Monte-Carlo :

1° Rapidité de calcul : on rappelle que la méthode de Monte-Carlo consiste à calculer le sort d'un grand nombre de molécules en simulant la trajectoire de chacune d'elles. Notre méthode sera beaucoup plus efficace puisque chaque étape du calcul simule un choc de toutes les molécules.

2° Simplicité de programmation : la méthode est simple en elle-même et sa rapidité intrinsèque permet de la programmer dans un langage évolué (Fortran par exemple).

3° Généralité : il est très simple d'étudier un réacteur avec des hypothèses quelconques : on peut introduire par exemple une diffusion superficielle ou une absorption momentanée, cela modifie uniquement les valeurs τ_{ij}.

4° Cette méthode est particulièrement efficace dans le cas où il y a une ou plusieurs réactions chimiques : le schéma réactionnel peut être quelconque, les rendements de chocs de chaque réaction peuvent être éventuellement fonction du « temps » ou de l'abscisse dans le réacteur, il est toujours simple de décrire le fonctionnement de ce réacteur.

Les premiers résultats numériques que nous avons obtenus par cette méthode (valeurs de φ) sont identiques à ceux publiés par A. Pentenero. Les temps de calcul sur ordinateur « IBM » 1800 vont de quelques secondes pour $L = 1, \ldots, 5$ à quelques dizaines de minutes pour $L = 10$ à 50.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) A. PENTENERO, *Thèse*, Nancy, 1970.

(*E.N.S.I.C.*,
Département de Génie chimique,
1, *rue Grandville*,
54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Équation empirique des courbes de tension interfaciale de charge et de capacité différentielle du mercure polarisé. Solution* N/10 *de* KF *en solution aqueuse.* Note (*) de M. **René Grand** et Mlle **Mireille Privat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'équation empirique établie précédemment ([1]) pour la courbe électrocapillaire du mercure au contact de solutions aqueuses d'électrolytes 1-1, représente extrêmement bien la courbe donnée par une solution N/10 de KF. La dérivée première représente très bien la courbe de charge. Enfin, la dérivée seconde retrace la courbe de capacité différentielle avec une bonne précision sur tout le domaine de potentiels étudié, ce qui n'était pas le cas jusqu'ici. Ceci peut être dû à l'absence d'adsorption spécifique dans le cas du KF.

L'un de nous a précédemment établi ([1]) que l'équation de la courbe électrocapillaire de KCl 0,1 et 1 N, KNO_3 1 N et KBr 0,1 N pouvait se mettre empiriquement sous la forme

$$(1) \qquad \Delta\gamma = ax^2\left(e^{\frac{\operatorname{arctg} x}{\alpha x+\beta}} + 1\right),$$

avec

$a = 2{,}5\ C_m$, C_m capacité au maximum électrocapillaire;

$x = E - E_m$, E_m potentiel du maximum électrocapillaire, E potentiel actuel de l'électrode de mercure par rapport à une électrode de référence donnée;

α, β, constantes empiriques;

$\Delta\gamma = \gamma_m - \gamma$, γ_m tension interfaciale au maximum électrocapillaire, γ, au potentiel actuel.

La dérivée première $(\partial(\Delta\gamma)/\partial x)_\mu$ doit représenter la charge du mercure q et cela est bien vérifié par les valeurs expérimentales (en $\mu Cb.cm^{-2}$).

De même, la dérivée seconde $(\partial^2(\Delta\gamma)/\partial x^2)_\mu$ doit représenter la capacité différentielle de la double couche mercure solution (en $\mu F.cm^{-2}$).

Cependant, avec les solutions précédemment étudiées, les valeurs données par la fonction, si elles sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour $x < 0$, ne le sont pas du tout pour $x > 0$.

La forme des courbes de capacité différentielle étant assez compliquée pour ces électrolytes, nous avons cherché un sel donnant une forme simple. C'est le KF, dont nous avons étudié la solution N/10, à 25°C.

Les valeurs expérimentales de départ sont les données de capacité différentielle de Grahame ([2]) et les valeurs des charges qu'il donne par intégration numérique des capacités par la méthode de Simpson ([3]). Nous avons nous-mêmes intégré ces valeurs, par la même méthode, pour avoir les abaissements de tension interfaciale $\Delta\gamma$. Pour cela, il suffit de poser $\gamma_m = 0$ pour $E = E_m$. La valeur du potentiel du maximum électrocapillaire donne,

par rapport à une électrode normale au calomel :

$$E_m = -0,471 \text{ V} \quad (^3).$$

Les valeurs trouvées de $\Delta\gamma$ concordent avec celles données dans les références [5] et [6].

Nous donnons dans le tableau joint les résultats donnés par la formule, comparés avec les résultats expérimentaux. Les valeurs de E sont données par rapport à une électrode normale au calomel. Dans la formule (1), $a = 52{,}05$:

$$\text{pour } x > 0 : \quad \alpha = 0{,}6057, \quad \beta = 1{,}352;$$
$$\text{pour } x < 0 : \quad \alpha = 1{,}822, \quad \beta = 4{,}830.$$

Les écarts des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales sont les suivants (écarts moyens et écarts maximaux) :

$$\text{pour } x > 0 \begin{cases} \overline{\Delta(\Delta\gamma)} = 0{,}0025, & \overline{\Delta Q} = 0{,}00, & \overline{\Delta C} = 0{,}14; \\ \Delta(\Delta\gamma)_{max} = 0{,}005, & \Delta Q_{max} = 0{,}02, & \Delta C_{max} = 0{,}56; \end{cases}$$

$$\text{pour } x < 0 \begin{cases} \overline{\Delta(\Delta\gamma)} = 0{,}03, & \overline{\Delta Q} = 0{,}04, & \overline{\Delta C} = 0{,}32, \\ \Delta(\Delta\gamma)_{max} = 0{,}38, & \Delta Q_{max} = 0{,}13, & \Delta C_{max} = 1{,}15. \end{cases}$$

Un parfait accord est obtenu pour les tensions interfaciales et les charges pour $x > 0$, accord qui reste très bon pour les capacités (ordre de l'erreur expérimentale).

TABLEAU.

$a = 52{,}05$; $E_{mcc} = -0{,}471$ V ECN; $\alpha = 0{,}6057$; $\beta = 1{,}352$.

E (ECN volts).	X (volts).	$\Delta\gamma_{exp}$ (a).	$\Delta\gamma_{calc}$ (a).	Q_{exp} (b).	Q_{calc} (b).	C_{exp} (c).	C_{calc} (c).
0,000...	0,471	26,66	26,65	11,94	11,92	28,94	28,38
—0,010...	0,461	25,48	25,48	11,66	11,64	28,83	28,32
—0,020...	0,451	24,33	24,33	11,38	11,36	28,72	28,25
—0,030...	0,441	23,21	23,21	11,09	11,07	28,59	28,18
—0,040...	0,431	22,11	22,11	10,81	10,79	28,47	28,10
—0,050...	0,421	21,05	21,05	10,52	10,51	28,33	28,02
—0,060...	0,411	20,01	20,01	10,24	10,23	28,21	27,94
—0,070...	0,401	19,00	19,00	9,96	9,95	28,14	27,85
—0,080...	0,391	18,02	18,02	9,68	9,68	27,90	27,76
—0,090...	0,381	17,07	17,06	9,40	9,40	27,75	27,66
—0,100...	0,371	16,14	16,14	9,12	9,12	27,59	27,55
—0,110...	0,361	15,24	15,24	8,85	8,85	27,43	27,45
—0,120...	0,351	14,37	14,37	8,57	8,57	27,28	27,33
—0,130...	0,341	13,53	13,53	8,30	8,30	27,14	27,22
—0,140...	0,331	12,71	12,71	8,03	8,03	27,00	27,09
—0,150...	0,321	11,92	11,92	7,76	7,76	26,88	26,97
—0,160...	0,311	11,16	11,16	7,49	4,49	26,77	26,83
—0,170...	0,301	10,42	10,42	7,23	7,22	26,65	26,70
—0,180...	0,291	9,71	9,71	6,96	6,96	26,53	26,56
—0,190...	0,281	9,03	9,03	6,70	6,69	26,42	26,41

E (ECN volts).	X (volts).	$\Delta\gamma_{exp}$ ([a]).	$\Delta\gamma_{calc}$ ([a]).	Q_{exp} ([b]).	Q_{calc} ([b]).	C_{exp} ([c]).	C_{calc} ([c]).
—0,200...	0,271	8,37	8,37	6,43	6,43	26,32	26,26
—0,210...	0,261	7,74	7,74	6,17	6,17	26,20	26,10
—0,220...	0,251	7,14	7,14	5,91	5,91	26,03	25,94
—0,230...	0,241	6,56	6,56	5,65	5,65	25,87	25,78
—0,240...	0,231	6,01	6,01	5,39	5,39	25,71	25,61
—0,250...	0,221	5,48	5,49	5,13	5,14	25,52	25,44
—0,260...	0,211	4,98	4,98	4,88	4,88	25,35	25,26
—0,270...	0,201	4,51	4,51	4,63	4,63	25,17	25,08
—0,280...	0,191	4,06	4,06	4,38	4,38	24,97	24,90
—0,290...	0,181	3,63	3,63	4,13	4,13	24,77	24,71
—0,300...	0,171	3,23	3,23	3,88	3,89	24,57	24,52
—0,310...	0,161	2,86	2,86	3,64	3,64	24,33	24,32
—0,320...	0,151	2,50	2,50	3,39	3,40	24,12	24,13
—0,330...	0,141	2,18	2,18	3,15	3,16	23,88	23,92
—0,340...	0,131	1,87	1,87	2,917	2,921	23,63	23,72
—0,350...	0,121	1,59	1,59	2,682	2,685	23,40	23,51
—0,360...	0,111	1,34	1,33	2,449	2,451	23,20	23,30
—0,370...	0,101	1,10	1,10	2,218	2,219	22,97	23,09
—0,380...	0,091	0,89	0,89	1,989	1,989	22,75	22,87
—0,390...	0,081	0,71	0,70	1,762	1,761	22,65	22,65
—0,400...	0,071	0,54	0,54	1,537	1,536	22,45	22,43
—0,410...	0,061	0,399	0,396	1,314	1,313	22,13	22,21
—0,420...	0,051	0,276	0,276	1,094	1,092	21,88	21,98
—0,430...	0,041	0,180	0,178	0,876	0,873	21,65	21,76
—0,440...	0,031	0,101	0,101	0,661	0,656	21,40	21,53
—0,450...	0,021	0,048	0,046	0,448	0,442	21,15	21,30
—0,460...	0,011	0,011	0,013	0,238	0,230	20,95	21,07
		$\alpha = 1,822$;		$\beta = 4,830$			
—0,490...	—0,019	0,036	0,038	— 0,385	— 0,394	20,62	20,69
—0,500...	—0,029	0,082	0,087	— 0,591	— 0,601	20,52	20,63
—0,510...	—0,039	0,154	0,158	— 0,782	— 0,807	20,47	20,56
—0,520...	—0,049	0,241	0,249	— 1,001	— 1,012	20,42	20,49
—0,530...	—0,059	0,354	0,360	— 1,205	— 1,217	20,38	20,43
—0,540...	—0,069	0,482	0,492	— 1,408	— 1,421	20,36	20,36
—0,550...	—0,079	0,635	0,644	— 1,612	— 1,624	20,34	20,29
—0,560...	—0,089	0,804	0,816	— 1,815	— 1,827	20,31	20,22
—0,570...	—0,099	1,00	1,01	— 2,018	— 2,028	20,28	20,15
—0,580...	—0,109	1,21	1,22	— 2,221	— 2,230	20,23	20,08
—0,590...	—0,119	1,44	1,46	— 2,423	— 2,430	20,20	20,01
—0,600...	—0,129	1,69	1,71	— 2,624	— 2,630	20,15	19,94
—0,650...	—0,179	3,26	3,27	— 3,63	— 3,62	19,91	19,58
—0,700...	—0,229	5,32	5,32	— 4,61	— 4,59	19,52	19,22
—0,750...	—0,279	7,87	7,86	— 5,58	— 5,54	18,93	18,86
—0,800...	—0,329	10,89	10,86	— 6,51	— 6,47	18,28	18,49
—0,850...	—0,379	14,37	14,33	— 7,40	— 7,39	17,71	18,13
—0,900...	—0,429	18,29	18,24	— 8,28	— 8,29	17,18	17,77
—0,950...	—0,479	22,64	22,61	— 9,12	— 9,17	16,74	17,40
—1,000...	—0,529	27,41	27,41	— 9,95	—10,03	16,39	17,04
—1,050...	—0,579	32,59	32,63	—10,77	—10,87	16,13	16,66
—1,100...	—0,629	38,21	38,27	—11,57	—11,69	16,00	16,28
—1,150...	—0,679	44,29	44,32	—12,37	—12,50	15,98	15,88

([a]) dynes.cm^{-1}; ([b]) μCb.cm^{-2}; ([c]) μF.cm^{-2}.

L'accord est encore excellent, quoique légèrement moins bon pour les trois fonctions ($\Delta\gamma$, Q, C) et pour les valeurs citées de $x < 0$. L'écart devient brusquement beaucoup plus grand et les valeurs de C calculées sont même aberrantes à partir de $x = -0,829$ V.

Si l'on compare ces résultats à ceux déjà obtenus (¹), il apparaît :

— que l'accord général est supérieur à celui déjà obtenu;

— que l'accord pour les valeurs de $x > 0$ est de loin le meilleur, en particulier pour les capacités. C'est la première fois que la fonction trouvée représente exactement la courbe de capacité dans cette région de potentiel.

Si on analyse le comportement des espèces étudiées dans la double couche, en relation avec la forme des différentes courbes électrocapillaires (tensions interfaciales, charges, capacités différentielles), il apparaît que le KF est le seul des électrolytes étudiés ne présentant pas ou très peu d'adsorption spécifique, que ce soit pour le cation ou pour l'anion (⁴). En particulier, pour la région des courbes, située pour $x > 0$, pas très loin du maximum électrocapillaire, ce fait influe beaucoup sur la forme géométrique des fonctions étudiées.

Il semble donc que l'équation (1) représente, de façon très satisfaisante, les phénomènes électrocapillaires plus particulièrement dans le cas d'un corps ne présentant pas d'adsorption spécifique. Une étude systématique de tels composés est actuellement en cours.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(¹) R. GRAND, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1676-1677.

(²) D. C. GRAHAME, Technical Report nº 7 to the Office of Naval Research, December 13, 1951.

(³) D. C. GRAHAME, E. M. COFFIN et J. I. CUMMINGS, Technical Report nº 2 to the Office of Naval Research, August 11, 1950.

(⁴) D. C. GRAHAME et B. A. SODERBERG, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 449.

(⁵) E. VERDIER et P. VANEL, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1412.

(⁶) N. I. MELEHOVA, V. F. IVANOV et B. B. DAMASKIN, *Elektrokhimija SSSR*, 5, nº 5, 1969, p. 613-616.

*(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du flux limite de diffusion turbulente sur une surface rugueuse : la surface rugueuse est un disque tournant et la surface réactionnelle est une microélectrode située dans un creux.* Note (*) de MM. **Michel Daguenet, M'Hamed Meklati** et **Gérard Cognet**, présentée par M. René Lucas.

Calcul de la valeur du flux limite de diffusion sur la surface de la microélectrode et vérification du résultat obtenu par l'expérience.

Considérons un disque uniformément rugueux tournant avec une vitesse angulaire ω dans un mélange fluide de deux constituants. Soit h la hauteur de la rugosité supposée grande devant l'épaisseur δ_0 de la couche de viscosité. Délimitons sur ce disque un petit élément de surface circulaire, de diamètre d_0 et dont le centre O_1 se trouve à la distance $r = r_0$ du centre O du disque. Soit $d_0/r_0 \ll 1$. Supposons que l'un des constituants présent en faible concentration c (mole.cm^{-3}) soit consommé sur l'élément de surface au cours d'une réaction déterminée par le transport du réactif sur la surface. Posons $c = 0$ sur la surface et $c = c_\infty =$ Cte au sein du liquide. Supposons le régime hydrodynamique turbulent, la température et les propriétés physiques du fluide constantes. Nous allons calculer la densité du flux :

$$(1) \qquad j = \mathrm{D}\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0},$$

où D est le coefficient de diffusion du réactif et y la distance normale à la surface, orientée positivement vers le sein du fluide.

D'après [1], il vient

$$(2) \qquad j \simeq \frac{\mathrm{D}c_\infty}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\left(\frac{s}{9\mathrm{D}x}\right)^{\frac{1}{3}},$$

où x est une coordonnée, définie dans [1], mesurée dans la direction de la tangente à la ligne de mouvement passant par O_1. La quantité s est égale à

$$(3) \qquad \frac{v_0^2}{\nu},$$

où ν est la viscosité cinématique du fluide et v_0 la vitesse de frottement. D'après Dorfman [2], il vient

$$(4) \qquad v_0^2 \simeq \frac{0{,}0091}{(0{,}08)^{0{,}028}} r^2\omega^2\left(\frac{h}{r}\right)^{0{,}266}(1+\alpha^2), \qquad \text{avec} \quad \alpha \simeq 0{,}512\left(\frac{h}{r}\right)^{0{,}043}.$$

Par suite, en posant $r \simeq r_0$ sur la surface de la microélectrode :

$$(5) \qquad \mathrm{Sh}_{(x)} = \frac{j x^{\frac{1}{3}} h^{\frac{2}{3}}}{\mathrm{D}c_\infty} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\left(\frac{0{,}0091}{9\cdot(0{,}08)^{0{,}28}}\right)^{\frac{1}{3}} \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}}\,\mathrm{Re}_{(r_0)}^{\frac{2}{3}}\left(\frac{h}{r_0}\right)^{0{,}088}(1+\alpha^2)^{\frac{1}{3}},$$

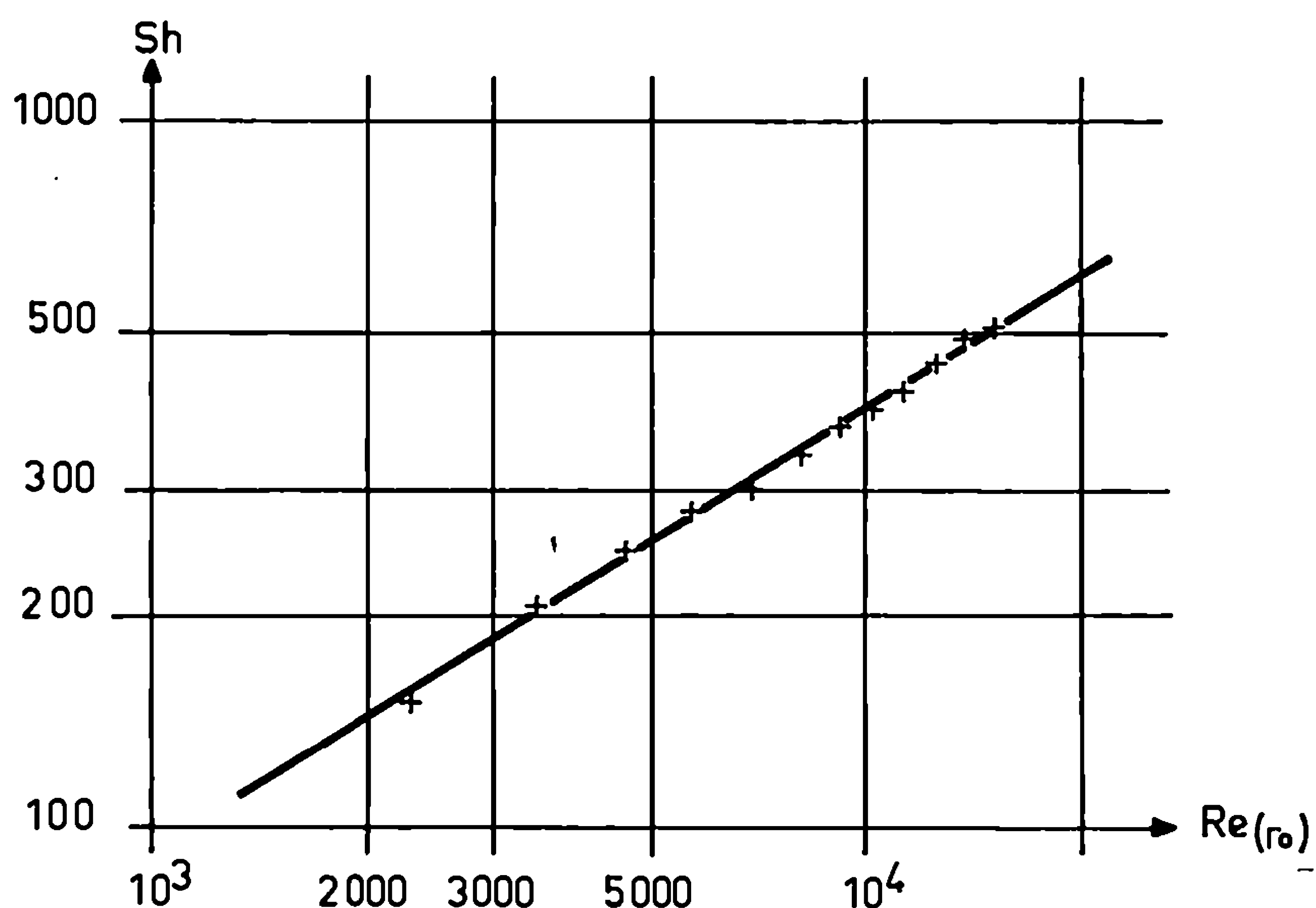


Fig. 1. — $c_{\infty} = 2{,}83.10^{-6}$ mole.Cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 3{,}2$ cm.

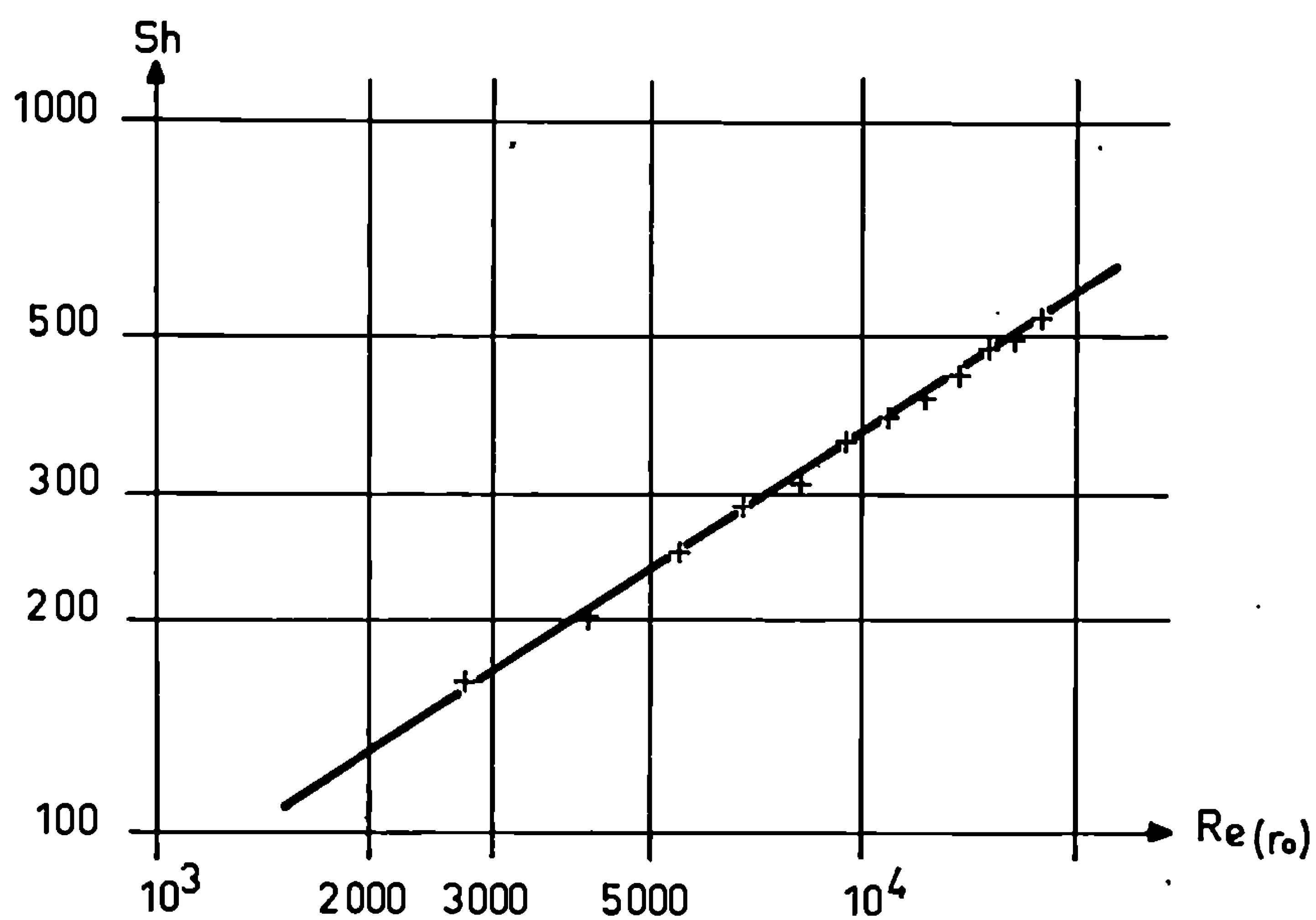


Fig. 2. — $c_{\infty} = 2{,}90.10^{-0}$ mole.cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 3{,}8$ cm.

où $\mathrm{Sh}_{(x)}$ est un nombre de Sherwood local, $\mathrm{Re}_{(r_0)} = r_0 h\omega/\nu$ un nombre de Reynolds, Se $= \nu/D$ le nombre de Schmidt.

Par intégration sur l'élément de surface (microélectrode de surface S), en négligeant la variation de surface due à la non-planéité de cet élément, il vient

$$(6) \qquad \mathrm{Sh} = \frac{\mathrm{I}L^{\frac{1}{3}} h^{\frac{2}{3}}}{\mathrm{S}Dc_{\infty}} \simeq \frac{3}{2.9^{\frac{1}{3}}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left(\frac{0{,}0091}{(0{,}08)^{0{,}28}}\right)^{\frac{1}{3}} \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}}\, \mathrm{Re}_{(r_0)}^{\frac{2}{3}} \left(\frac{h}{r_0}\right)^{0{,}088} (1+\alpha^2),$$

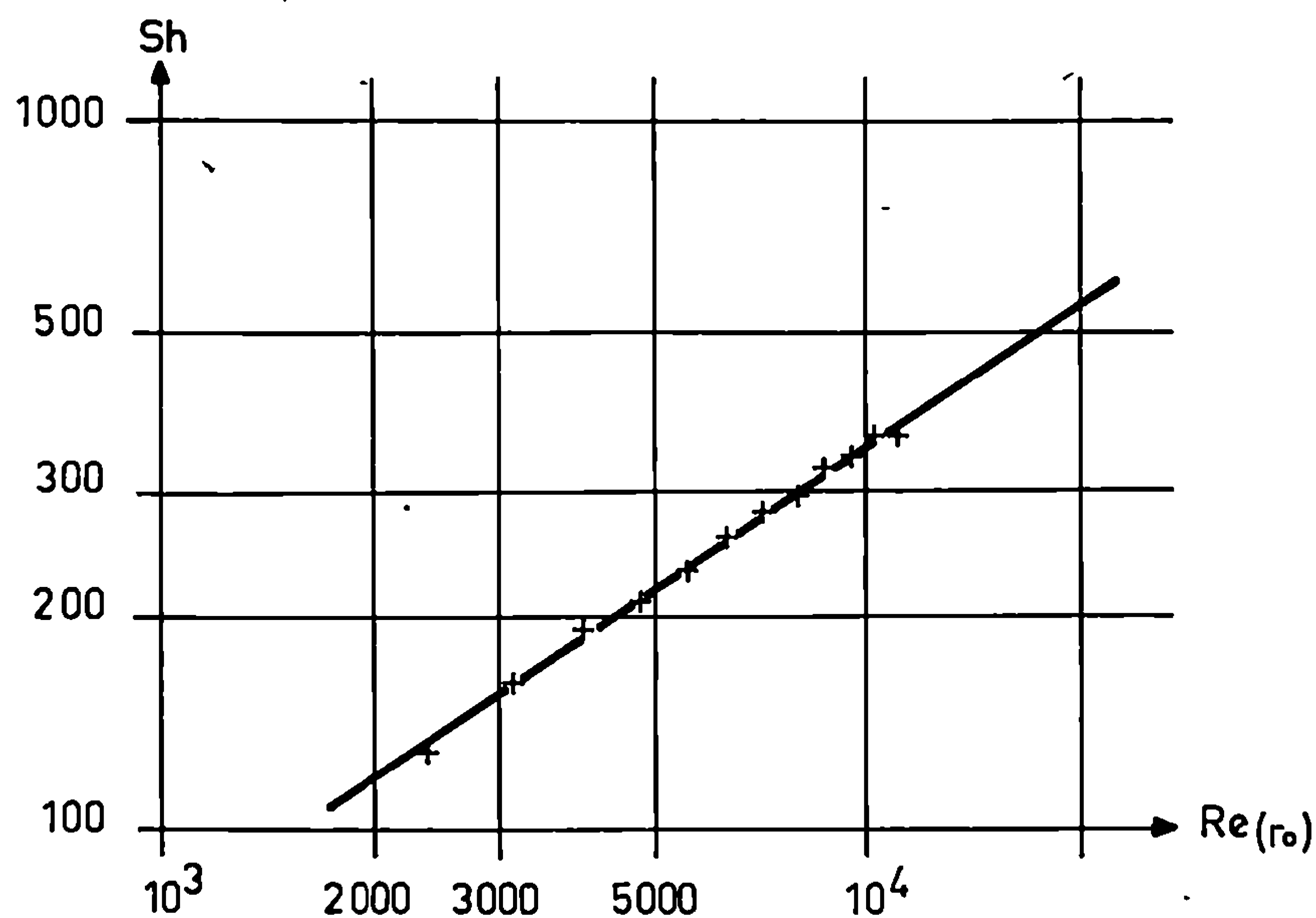


Fig. 3. — $c_\infty = 2,68.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0,2$ cm; $r_0 = 3,3$ cm.

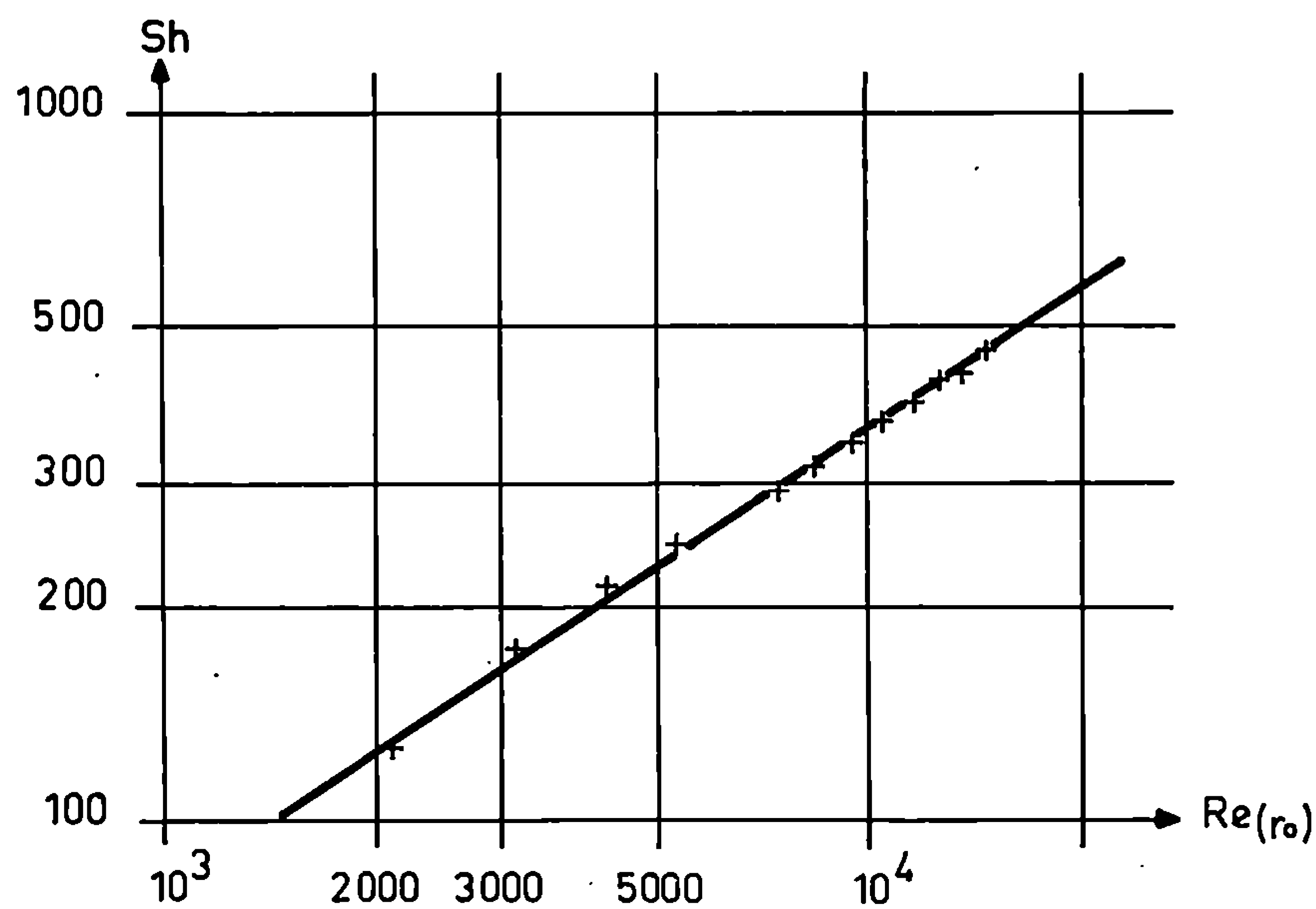


Fig. 4. — $c_\infty = 2,73.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0,2$ cm; $r_0 = 4,4$ cm.

avec

$$I = 1\int_0^1 j\,dx; \qquad L = 0,82\,d_0 \;(^1); \qquad S = \frac{\pi d_0^2}{4}.$$

On voit que Sh et le flux limite de diffusion sur l'élément de surface sont proportionnels à $Re_{(r_0)}^{2/3}$, c'est-à-dire à $\omega^{2/3}$. Cette loi diffère de celle que l'on obtient avec une surface entièrement lisse ([1]), fait que nous avons déjà constaté expérimentalement avec des anneaux rugueux [([3]), ([4])].

Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent, en coordonnées logarithmiques, les variations de Sh en fonction de $Re_{(r_0)}$ pour différentes valeurs du rapport h/r_0. La surface du disque est constituée d'un alignement bidimensionnel de pyramides à base carrée, de hauteur égale aux côtés du carré. Cette surface est en plexiglass. L'élément circulaire de surface est constitué par la section droite d'un fil de platine de 1 mm de diamètre, disposé au carrefour de deux vallées perpendiculaires (au fond de ces vallées). Nous faisons varier le rapport h/r_0 soit en faisant varier h de 2 à 3 mm, soit en faisant varier r_0 entre 2,9 et 4,4 cm. Dans ces conditions, nous pouvons remplacer le terme $(1+\alpha^2)$ par la valeur moyenne approchée 1,2. Les valeurs de Sh sont déduites de la mesure du courant limite i de réduction de l'ion I_3^- sur la surface de platine, dans une solution aqueuse de KI N/10 à 25°C et désoxygénée ([4]). Dans ces conditions : $\nu = 874.10^{-5}$ cm².s⁻¹, $D = 1{,}13.10^{-5}$ cm².s⁻¹, $L = 0{,}082$ cm, $i = n\text{FI}$ où F est le Faraday et $n = 2$ le nombre de charges transportées par la réaction électrochimique.

Le tableau rassemble quelques valeurs de Sh en fonction de h/r_0 pour une valeur de $Re_{(r_0)}$ égale à 8 610.

TABLEAU.

$\frac{h}{r_0}$.....	0,0454	0,0512	0,0606	0,0689	0,0731	0,0789	0,0869	0,0930	0,103
Sh....	328,05	312,13	360,58	373,00	350,41	333,41	342,52	350,17	348,28

On constate que Sh est bien proportionnel à $Re_{(r_0)}^{2/3}$ comme le prévoient nos calculs. Cependant, il n'est pas possible de mettre en évidence la variation de Sh avec h/r_0, qui, de toute façon, doit être faible. La mauvaise connaissance de la surface active de la micro-électrode peut, en partie, expliquer dans la relation (6), l'écart entre les valeurs théorique (0,2) et expérimentale (0,1) du coefficient numérique de proportionnalité. Cet écart peut aussi être dû au fait que nous remplaçons $1+\alpha^2$ par 1,2 et que les coefficients numériques (0,0091 et 0,08) que nous utilisons ne s'appliquent pas rigoureusement à notre type de rugosité.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) M. Daguenet, F. Aouanouk et G. Cognet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 328.
([2]) L. A. Dorfman, *Zh. tekh. Fiz.*, 28, 1958, p. 380-386.
([3]) F. Daguenet et J. Robert, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 9, 1968, p. 1668.
([4]) M. Daguenet, *I. J. H. M. T.*, 11, 1968, p. 1581-1596.

(M. D. et M. M. :
*Laboratoire d'Électrochimie,
Département de Chimie,
Faculté des Sciences d'Alger,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie;*
G. C. : *Laboratoire de Mécanique des Fluides
Faculté des Sciences d'Alger,
2, rue Didouche-Mourad, Alger,
Algérie.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallochimique de la phase IV rhomboédrique de l'acide ferricyanhydrique.* Note (*) de MM. RICHARD HASER et MARCEL PIERROT, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination de la structure cristalline, jointe aux résultats de quelques analyses chimiques ont permis d'établir l'existence, dans cette phase rhomboédrique, de l'ion hydronium $[(H_9O_4)\,H\,(H_9O_4)^{3+}]$.

Nous rassemblons dans cette Note les résultats de l'étude cristallochimique relative à la phase IV rhomboédrique (1) de l'acide ferricyanhydrique.

1. Les analyses chimiques effectuées sur cette phase ont montré que sa composition s'écarte de la formule théorique $H_3[Fe(CN)_6]xH_2O$ et doit s'écrire $H_{3+y}[Fe^{II}_y Fe^{III}_{(1-y)}(CN)_6]\ xH_2O$. Les teneurs en eau, en ion ferrocyanures et les concentrations H ont été dosées quantitativement :

— par microanalyses chimiques;

— par pH-métrie;

— par précipitation du ferrocyanure de zinc, selon la méthode d'oxydoréduction décrite par Charlot (2). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

y pH-métrie.	y oxydo-réduction.	$x(H_2O)$ microanalyses.	$\frac{[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}}{[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}}$.
0,5 ± 0,1	0,60 ± 0,02	1,6 ± 0,1	1,45

Ils conduisent à la formule $H_{3,6}[Fe^{II}_{0,6}\ Fe^{III}_{0,4}(CN)_6]\ 1{,}6\ H_2O$.

2. Nous rappelons que cette phase cristallise dans le système rhomboédrique, la maille multiple hexagonale ayant pour paramètres : $a = 11{,}50$ Å et $c = 34{,}35$ Å.

306 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Pailred, avec la longueur d'onde K_α du molybdène. La structure a été résolue dans le groupe centré $R\bar{3}m$, par analyse de Fourier et affinement tridimensionnel par moindres carrés. Les coordonnées atomiques, données dans le tableau II, correspondent à un facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \text{ de } 0{,}065.$$

La maille hexagonale (*fig.* 1) est formée de :

— 15 octaèdres $Fe(CN)_6$ correspondant à trois sites fer indépendants : le fer (1) occupant la position particulière 3*a* du groupe R $\bar{3}m$, les fer (2) et fer (3) étant dans les positions 6c;

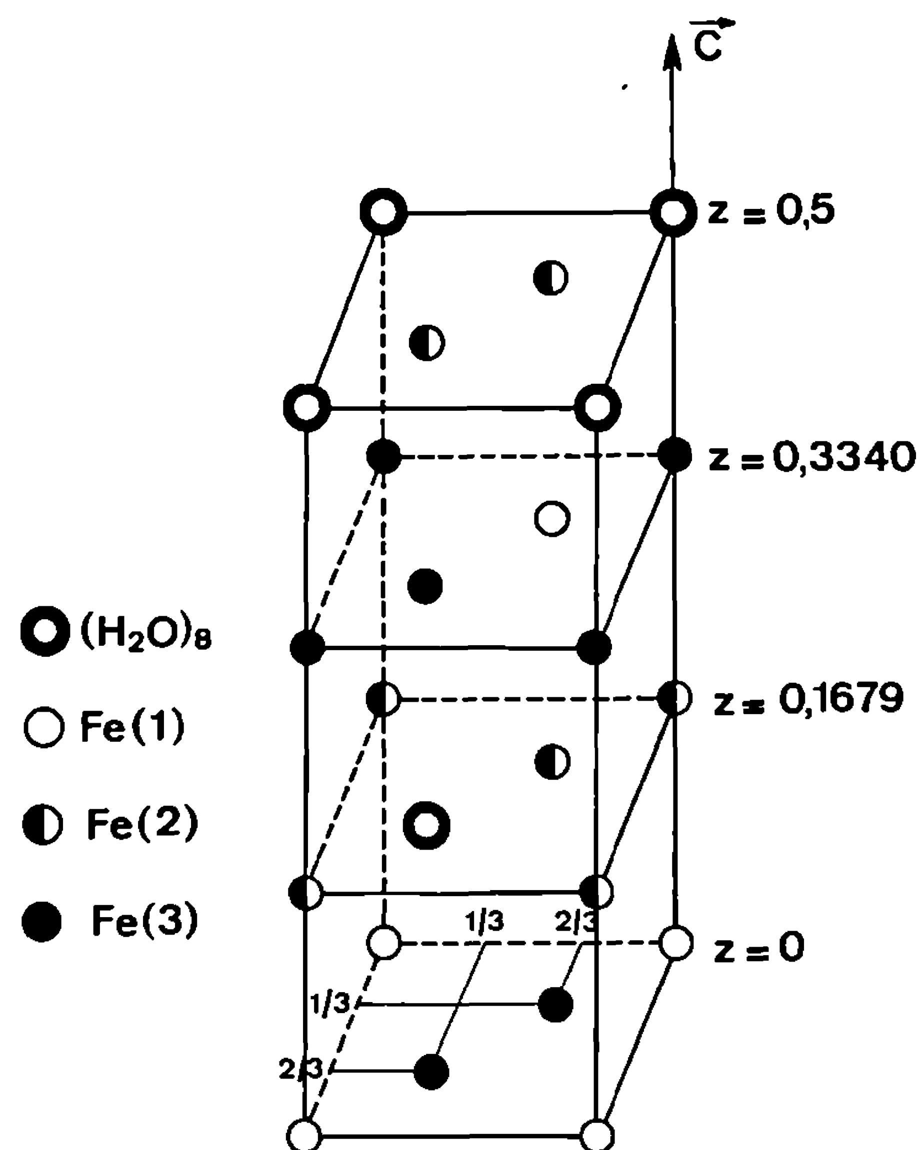


Fig. 1.

— trois motifs constitués chacun par 8 atomes d'oxygène et dont la géométrie est la suivante (*fig.* 2) : deux atomes d'oxygène se placent sur l'axe ternaire (position 6*c*), les six autres (position 18*h*) aux sommets d'octaèdres ayant la même orientation que les octaèdres $Fe(CN)_6$ et des dimensions voisines.

TABLEAU II.

	x.	*y*.	*z*.	B(Å²).
Fer (1)........	0,0	0,0	0,0	1,2 (4)
C (1)..........	0,0806 (10)	0,1612 (20)	0,0315 (6)	1,7 (5)
N (1)..........	0,1252 (17)	0,2504 (34)	0,0526 (10)	1,9 (5)
Fer (2)........	0,0	0,0	0,1679 (3)	1,2 (3)
C (2)..........	0,0755 (13)	0,1510 (26)	0,1995 (7)	3,4 (9)
N (2)..........	0,1229 (16)	0,2458 (32)	0,2194 (10)	3,0 (9)
C (3)..........	0,0801 (15)	0,1602 (30)	0,1341 (8)	1,5 (9)
N (3)..........	0,1327 (20)	0,2655 (40)	0,1151 (9)	2,4 (8)
Fer (3)........	0,0	0,0	0,3340 (4)	1,3 (2)
C (4)..........	0,0769 (17)	0,1538 (34)	0,3681 (9)	2,0 (8)
N (4)..........	0,1167 (14)	0,2334 (28)	0,3905 (8)	2,7 (7)
C (5)..........	0,0748 (20)	0,1496 (40)	0,3049 (10)	2,4 (1)
N (5)..........	0,1253 (15)	0,2506 (30)	0,2833 (9)	4,5 (1)
O (1)..........	0,0	0,0	0,5386 (6)	2,5 (9)
O (2)..........	0,1334 (18)	0,2668 (36)	0,5522 (7)	6,5 (1)

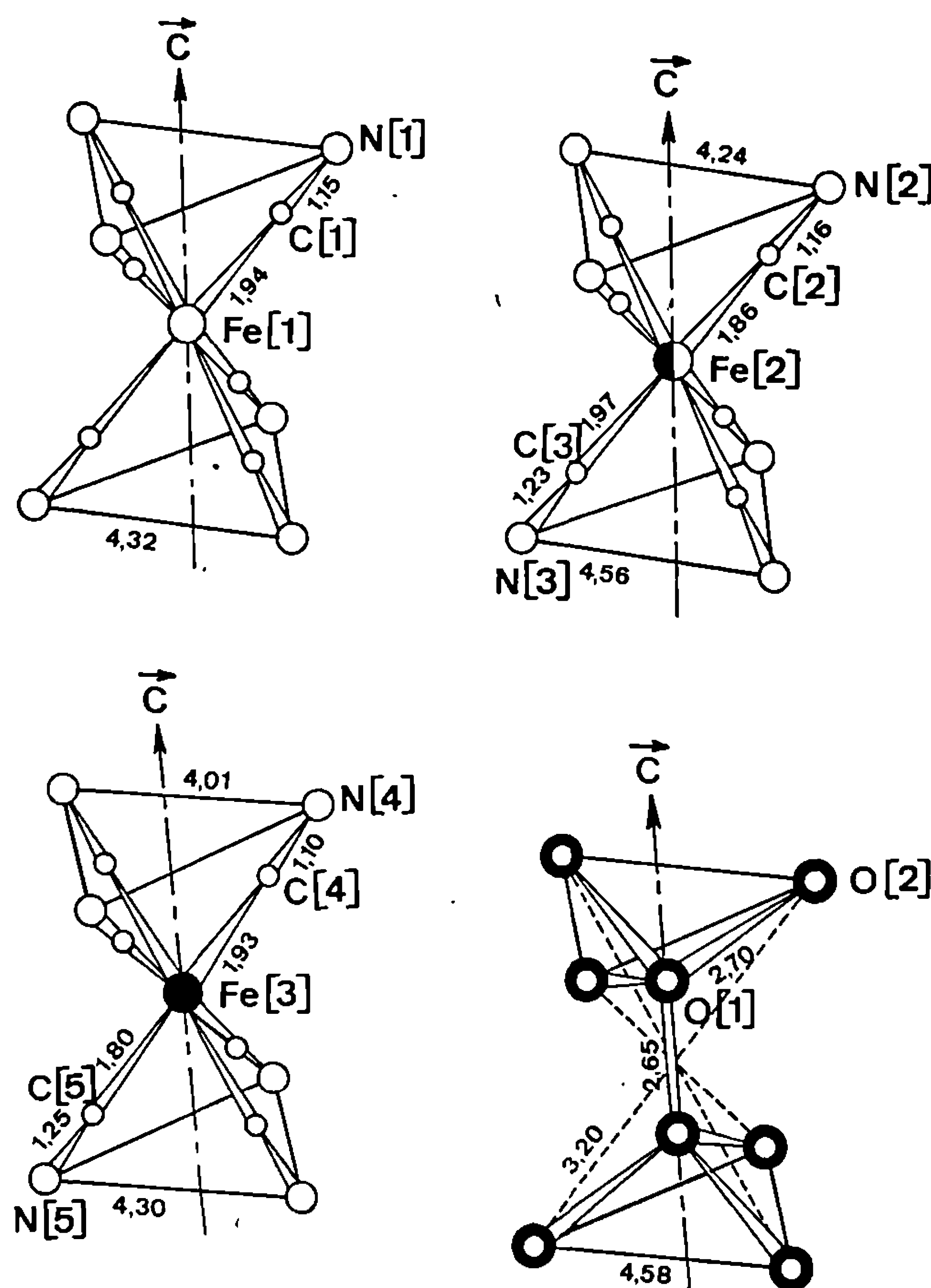
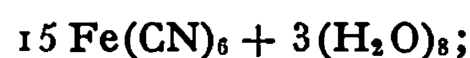


Fig. 2.

3. Ces données structurales et les analyses chimiques précédentes permettent de préciser la nature du motif à 8 atomes d'oxygène :

— la teneur en eau [1,6 H_2O par $Fe(CN)_6$] correspond, dans la maille hexagonale, à la composition :



$$15\,Fe(CN)_6 + 3(H_2O)_8;$$

— le rapport mesuré

$$\frac{[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}}{[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}} = 1,45 \simeq 1,50 = \frac{9}{6}$$

conduit, dans la maille du cristal, à 9 $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ pour 6 $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$. Cela implique, par rapport à un réseau ne contenant que des ions ferricyanure, un excès de neuf charges négatives. La neutralité de l'ensemble est assurée par les trois motifs à 8 molécules d'eau, chacun devant apporter de ce fait 3 protons supplémentaires : $[(H_2O)_8H_3]^{3+}$. Cet excès de charges a bien été retrouvé par pH-métrie (tableau I).

La structure d'un tel motif (*fig.* 3) est alors la suivante :



$$\{ H_3[(OH)_3^{3-}(H_3O)^+H^+(H_3O)^+(H_2O)_3] \}^{3+},$$

ce qui peut encore s'écrire :



$$[(H_9O_4)^+H^+(H_9O_4)^+].$$

Cette formule met en évidence un ion hydronium nouveau, dont le motif $(H_9O_4)^+$, quoique de configuration différente, entre également dans la structure cristalline de l'acide $HBr.4H_2O$ ([3]).

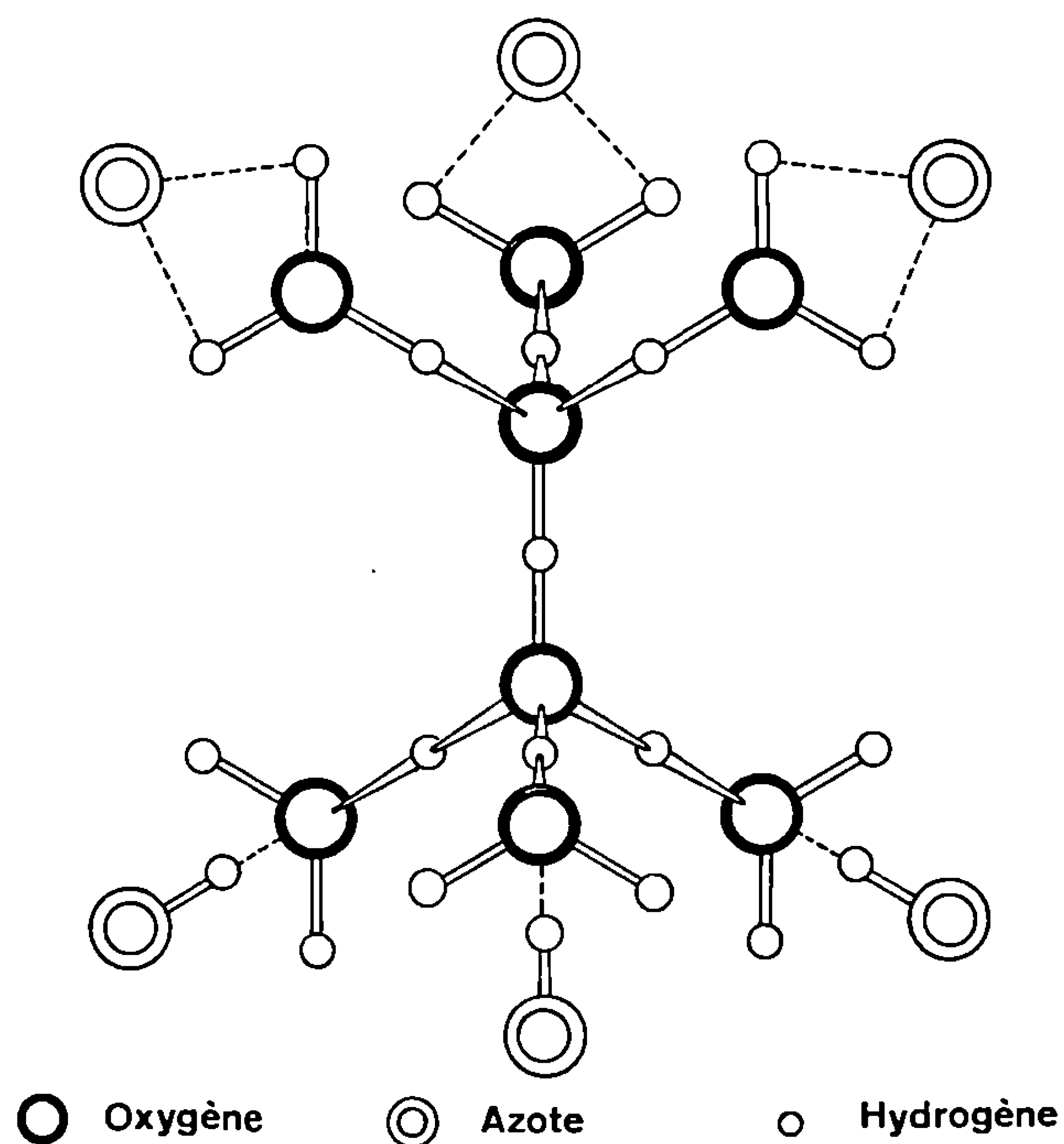


Fig. 3.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) R. Haser, M. Pierrot, C. E. de Broin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 51.

([2]) G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson, Paris, 1966.

([3]) J. O. Lundgren et J. Olousson, *J. Chem. Phys.*, 49, n° 3, 1968, p. 1058.

*(Laboratoire des Mécanismes
de la Croissance cristalline,
Faculté des Sciences Saint-Jérôme,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)*

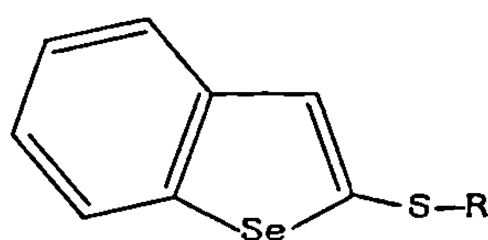
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du* 2 H-*benzo*-[*b*] *sélénophéno*-[2.3-*b*] *thiopyranne et de la dihydro*-2.3-*benzo*-[*b*] *sélénophéno*-[2.3.*b*] *thiépinne*. Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Gilbert Kirsch** et **Marcel Renson**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir du benzo-[*b*] séléniényl-2 thiol les auteurs ont réalisé la synthèse du dihydro-3.4 *2 H*-oxo-4 benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiopyranne qui, réduit par $NaBH_4$ a conduit au composé hydroxylé correspondant, déshydraté ultérieurement en *2 H*-benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiopyranne attendu. A partir du même thiol ils ont obtenu la tétrahydro-2.3.4.5 oxo-5-benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiépinne, l'alcool correspondant et son produit de déshydratation, la dihydro-2.3 benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiépinne.

Le benzo-[*b*] séléniényl-2 thiol, instable, s'obtient par action du soufre sur le benzo-[*b*] séléniényl-2 lithium. Pour la suite des synthèses nous avons fait réagir directement *sans isoler le thiol*, le composé (I) selon la technique décrite dans la série du benzo-[*b*] thiophène ([1]). Cette méthode appliquée à divers réactifs, que nous indiquons entre parenthèses, a permis la préparation des composés suivants :

a. (sulfate de méthyle) : éther méthylique du thiol (II);

b. (bromoacétate d'éthyle) : ester éthylique (III) de l'acide benzo-[*b*] séléniényl-2 thioacétique (Rdt 75 %), puis l'acide correspondant (IV).



(I) R = Li

(II) R = CH_3

(III) R = $CH_2CO_2C_2H_5$

(IV) R = CH_2CO_2H

(V) R = $CH(CH_3)—CO_2C_2H_5$

(VI) R = $CH(CH_3)—CO_2H$

(VII) R = $(CH_2)_2—CO_2C_2H_5$

(VIII) R = $(CH_2)_2—CO_2H$

(IX) R = $(CH_2)_3—CO_2C_2H_5$

(X) R = $CH_2)_3—CO_2H$

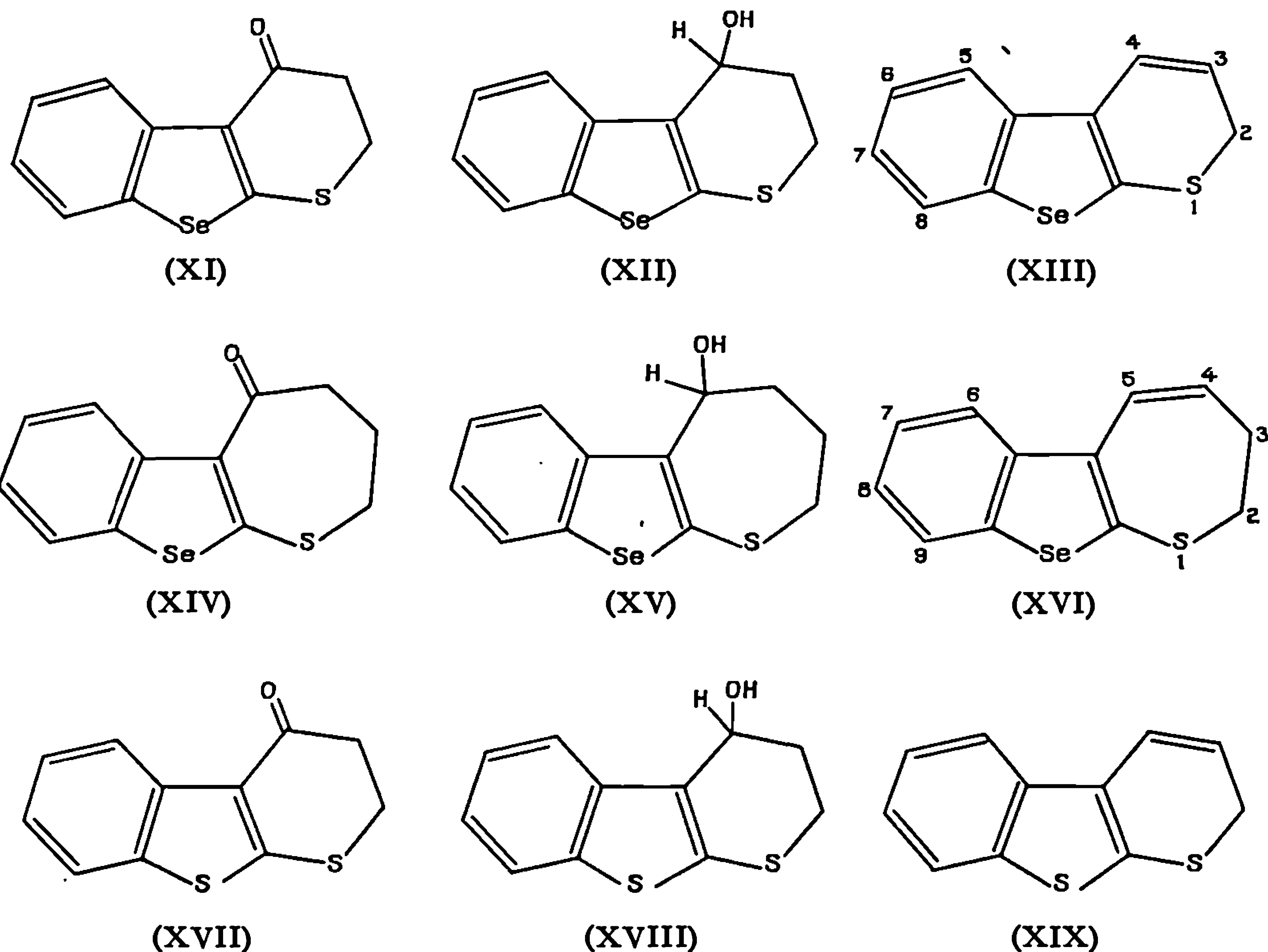
c. (α-bromopropionate d'éthyle) : α-[benzo-[*b*] séléniényl-2 thio] propionate d'éthyle (V) (Rdt 55 %) et l'acide correspondant (VI). La formation d'acrylate d'éthyle a été constatée concurremment avec l'ester (V).

d. (β-bromopropionate d'éthyle) : β-[benzo-[*b*] séléniényl-2 thio] propionate d'éthyle (VII) (Rdt 71 %, avec production d'un peu d'acrylate), puis l'acide correspondant (VIII).

e. (γ-bromobutyrate d'éthyle) : γ-[benzo-[*b*] séléniényl-2 thio] butyrate d'éthyle (IX) (Rdt 91 %), puis l'acide correspondant (X).

La cyclisation des chlorures des acides (VIII) et (X) au moyen de $SnCl_4$ dans le CS_2 donne respectivement le dihydro-3.4 *2 H*-oxo-4 benzo-[*b*]

sélénophéno-[2.3-*b*] thiopyranne (XI) (Rdt 60 %) et l'oxo-5 tétrahydro-2.3.4.5 benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiépinne (XIV) (Rdt 11 %). Dans ce dernier cas, la cyclisation de l'acide (X) au moyen du PPA, permet d'élever le rendement en cétone (XIV) à 32 % (avec une assez forte production de sélénium rouge).



Les cétones (XI) et (XIV) ont été réduites au moyen de $NaBH_4$ avec des rendements de 92 % environ en les alcools (XII) et (XV).

Par déshydratation sous haut vide au moyen du PPA des alcools précédents, on obtient respectivement le *2H*-benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiopyranne (XIII) (Rdt 45 %) et la dihydro-2.3 benzo-[*b*] sélénophéno-[2.3-*b*] thiépinne (XVI) (Rdt 67 %).

Ces composés sont très instables, notamment le composé (XIII) qui est résinifié en quelques heures à température ambiante. Néanmoins, les spectres de RMN, établis immédiatement après leur obtention, confirment leur structure.

Afin de comparer spectrographiquement [2] les composés séléniés obtenus, nous avons préparé l'homologue sulfuré de (XIII) encore inconnu; le *2H*-benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*b*] thiopyranne (XIX), par déshydratation au PPA du dihydro-3.4 *2H*-hydroxy-4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*b*] thiopyranne déjà décrit [1] (XVIII).

Description des composés nouveaux obtenus. — (I) est préparé selon la technique habituelle au *n*-butyl lithium, par chauffage du benzo-[*b*] séléniényl-2 lithium en solution éthérée avec la quantité molaire de soufre, finement divisé, sous atmosphère d'azote pur.

(II) C_9H_8SSe, $É_{18}$ 170°, n_D^{20} 1,7185, liquide mobile jaune pâle d'odeur alliacée, paillettes incolores, F 33° (éther de pétrole).

(III) $C_{12}H_{12}O_2SSe$, $É_2$ 180°, n_D^{20} 1,6325, huile jaune pâle d'odeur désagréable; acide correspondant, (IV) $C_{10}H_8O_2SSe$, $É_{1,2}$ 208°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 106°; amide de cet acide, $C_{10}H_9OSSeN$, paillettes brillantes incolores (benzène-éther de pétrole), F 134°.

(V) $C_{13}H_{14}O_2SSe$, $É_1$ 168°, n_D^{20} 1,6208, huile jaune pâle d'odeur alliacée; acide correspondant, (VI) $C_{11}H_{10}O_2SSe$, $É_{0,9}$ 213°,5, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°; amide de cet acide, $C_{11}H_{11}OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 145°,5.

(VII) $C_{13}H_{14}O_2SSe$, $É_2$ 196-200°, n_D^{20} 1,6166, huile jaune pâle.

(VIII) $C_{11}H_{10}O_2SSe$, $É_{0,7}$ 211°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 121°; amide de cet acide, $C_{11}H_{11}O_2SSeN$, paillettes incolores, (benzène-éther de pétrole), F 148°.

(IX) $C_{14}H_{10}O_2SSe$, $É_{1,8}$ 204°, n_D^{20} 1,5724, huile jaune pâle d'odeur faible; acide correspondant, (X) $C_{12}H_{12}O_2SSe$, $É_{0,8}$ 220-221°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 97°; le chlorure de cet acide est très instable et se décompose très rapidement avec résinification; amide de cet acide, $C_{12}H_{13}OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 140°.

(XI) $C_{11}H_8OSSe$, $É_{0,9}$ 190-192°, fines aiguilles jaune très pâle (norite) (alcool), F 100°; oxime de cette cétone, $C_{11}H_9OSSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 124°; dinitro-2.4 phénylhydrazone correspondante, $C_{17}H_{12}O_4SSeN$, paillettes rouge foncé (benzène-alcool), $F_{inst.}$ 310°.

(XII) $C_{11}H_{10}OSSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 128°; phényluréthanne de cet alcool, $C_{18}H_{15}O_2SSeN$, poudre cristalline incolore (benzène-éther de pétrole), F 141°.

(XIII) $C_{11}H_8SSe$, $É_{1,4}$ 178°, paillettes jaune pâle (alcool), F 35°, brunissant en l'espace de 1 h et complètement résinifié en 3 h; picrate de ce composé, $C_{17}H_{11}O_7SSeN_3$, paillettes brillantes brun violacé (alcool absolu) assez stables, F 106°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{24}H_{13}O_7SSeN_3$, paillettes violet foncé (alcool absolu), F 145°, assez peu stables.

(XIV) $C_{12}H_{10}OSSe$, $É_{1,1}$ 204-205°, huile jaune se solidifiant rapidement, paillettes jaune paille (norite) (alcool méthylique), F 100°,5; oxime de

cette cétone, $C_{12}H_{11}OSSeN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 172°; dinitro-2.4 phénylhydrazone de cette cétone, $C_{18}H_{14}O_4SSeN_4$, poudre rouge sang (benzène-alcool), F_{inst} 270°.

(XV) $C_{12}H_{12}OSSe$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 90°.

(XVI) $C_{12}H_{10}SSe$, $É_{1,5}$ 190°, huile jaune pâle ne cristallisant pas, très instable, n_D^{20} 1,6999; picrate de ce composé, $C_{18}H_{13}O_7SN_3$, paillettes rouge grenat (alcool absolu), F 109°, assez stables; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{25}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes grenat foncé (alcool absolu), F 122°.

(XVII) $C_{11}H_8OS_2$, $É_{1,6}$ 195°, paillettes incolores (alcool), F 124°,5 [122-125° ([1])]. Cette cétone est obtenue avec 60 % de rendement par cyclisation ($SnCl_4$-CS_2) du chlorure de l'acide β-[benzo-[*b*] thiényl-2 thio] propionique; cet acide, $C_{11}H_{10}O_2S_2$ se présente sous la forme de paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 113°,5 préparé selon ([1]) (F 115,5-118°); amide de cet acide, $C_{11}H_{11}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther, de pétrole), F 150°,5. Dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cétone, (XVII) $C_{17}H_{12}O_4N_4S_2$, paillettes rouge sang (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 307°.

(XVIII) $C_{11}H_{10}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 106° [F 115-118° ([1])].

(XIX) $C_{11}H_8S_2$, $É_{1,5}$ 175°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 88,°5, se polymérisant très rapidement; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{22}H_{13}O_7S_2N_3$, paillettes brun noir (alcool absolu), F 150°, très instable. Le picrate n'a pu être préparé pur.

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) TH. E. YOUNG et C. R. HAMEL, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 816.
([2]) D. CAGNIANT, G. KIRSCH et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Université de Metz,
C. S. U.,
île du Saulcy, 57-*Metz,*
Moselle
et *Institut de Chimie organique*
de l'Université de Liège,
1 B, *quai Franklin-Roosevelt,*
Liège, Belgique.)

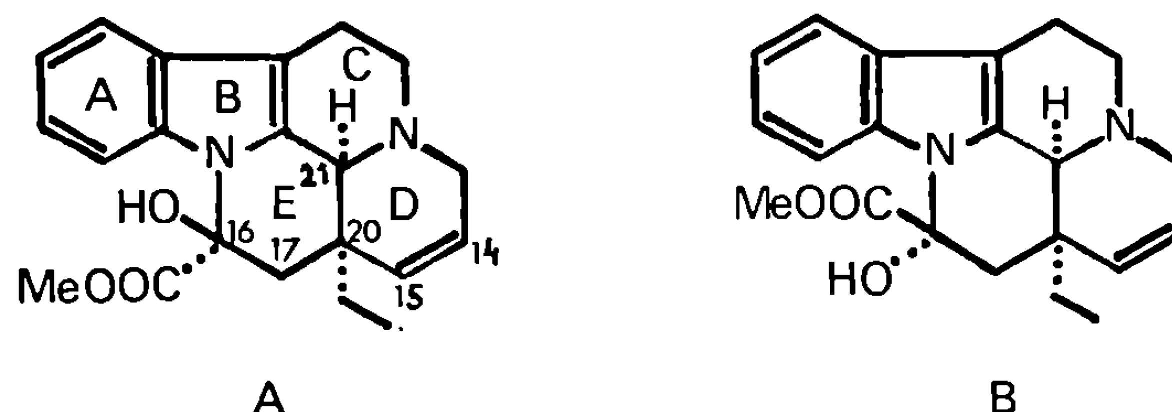
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes du* Crioceras longiflorus *Pierre (Apocynacées) : vobtusine, déhydro-14 vincamine et épi-16 déhydro-14 vincamine.* Note (*) de MM. **André Cavé, Armand Bouquet** et **Bhupesh C. Das**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de racine de *Crioceras longiflorus* Pierre ont été isolés trois alcaloïdes indoliques : la vobtusine et deux alcaloïdes nouveaux isomères, la déhydro-14 vincamine et son épimère en 16, l'épi déhydro-vincamine. Leur structure a été établie grâce aux méthodes physiques et par corrélation avec la vincamine.

Crioceras longiflorus [1] est un arbuste de la famille des Apocynacées qui se trouve disséminé au Gabon et au Congo. Il n'avait jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude chimique.

Les écorces de racine contiennent 1,5 % d'alcaloïdes totaux. Un passage sur colonne de gel de « Séphadex » LH 20 a permis de séparer les alcaloïdes bis-indoliques et les alcaloïdes monomères.

A partir des dimères cristallise dans l'acétone un alcaloïde pur : F 302°; $[\alpha]_D$ — 330° ($CHCl_3$, $c = 1$); spectre de masse, M^+ : 718; spectre ultraviolet: nm (log ε), 220 (4,46), 258 (4,00), 296 (4,09), 328 (4,11). L'examen du spectre de masse et des diverses constantes physiques a permis d'identifier cet alcaloïde à la vobtusine, l'identification a été confirmée par comparaison avec un échantillon authentique.

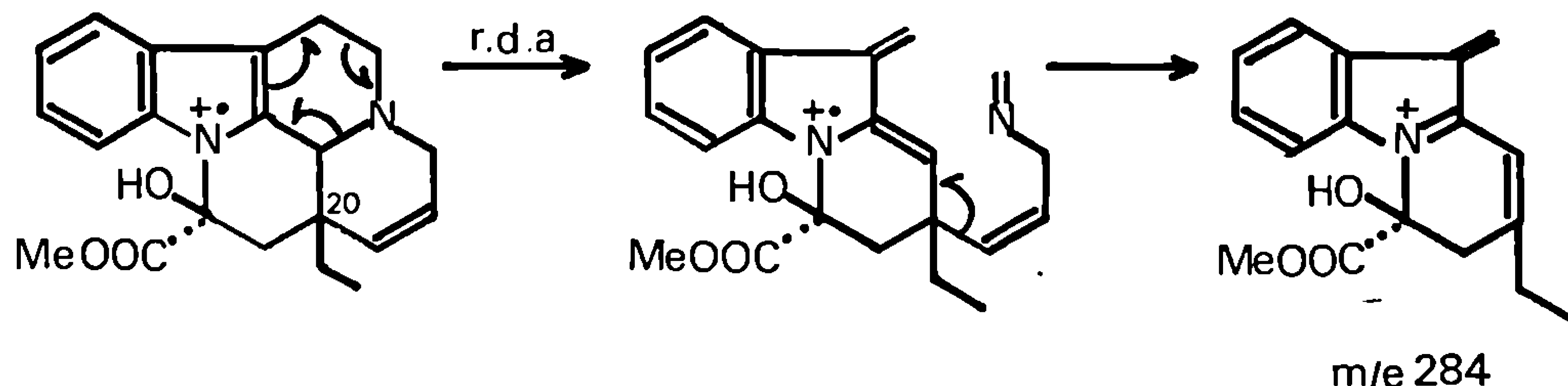


A partir des alcaloïdes monomères, cristallise dans l'acétone un mélange de deux produits (A et B) qui ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine.

Ces deux alcaloïdes ont été obtenus avec des rendements de 0,5 et 0,4 % et leur structure a été déterminée comme suit :

Alcaloide A : *Déhydro-14 vincamine.* — Le produit A cristallise dans l'acétone et le méthanol, F 218°; $[\alpha]_D + 116°$ ($CHCl_3$, $c = 0,75$). La formule brute $C_{21}H_{24}O_3N_2$ est confirmée par spectrométrie de masse ($M^+ = 352$). Le spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 222 (4,49), 270 (3,93), 279 (3,88), 289 (3,72) est très proche de celui de la vincamine ainsi que le spectre infrarouge.

Le spectre de masse montre un type de fragmentation semblable à celui de la vincamine ([2]) et ressemble beaucoup au spectre des Δ^{14}-vincine et Δ^{14}-épi-16-vincine, deux alcaloïdes épimères isolés du *Craspidospermum verticillatum* ([3]). La présence du groupement carbométhoxyle est confirmée par le pic à *m/e* 293 (M-COOMe). Les pics à *m/e* 337 (M-Me), 323 (M-Et), 319 ($M-Me-H_2O$) et 305 ($M-Et-H_2O$) sont en accord avec la présence de la chaîne éthyle et d'un groupement hydroxyle dans la molécule de l'alcaloïde A. La rupture du noyau C par rétro-Diels-Alder (r. d. a.) suivie de la coupure de la liaison 15-20 (schéma) conduit à un ion *m/e* 284 (M-68). Cet ion est un argument pour situer la double liaison dans le noyau D.



Le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée : *t* 0,99.10^{-6} (J = 7,5 Hz), *q* 1,73.10^{-6} (J = 7,5 Hz) : éthyle 20α; *s* 2,34.10^{-6} : 2 protons équivalents en 17; *s* 3,85.10^{-6} : groupement carbométhoxy-16 α; *s* 4,08.10^{-6} : proton 21 α; deux protons oléfiniques à 5,53 et 5,72.10^{-6} apparaissant sous forme d'un quadruplet (J = 10 Hz); 4 protons benzéniques entre 7 et 7,55.10^{-6}.

L'hydrogénation catalytique (platine Adams, éthanol, acide tartrique) de A conduit à la vincamine, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. L'obtention de la vincamine confirme la structure et la stéréochimie proposée pour l'alcaloïde A.

Alcaloide B : *Épi*-16 *déhydro*-14 *vincamine*. — Le produit B cristallise dans l'acétone, F 185°; $[\alpha]_D + 30$ ($CHCl_3$, $c = 1,2$). La formule brute $C_{21}H_{24}O_3N_2$, confirmée par le spectre de masse ($M^+ = 352$) en font un isomère de A. Le spectre ultraviolet (éthanol, nm, log ε) : 222 (4,28), 271 (3,84), 278 (3,77), 290 (3,59) est également très proche de celui de l'alcaloïde A.

Le spectre de masse de l'alcaloïde B est semblable en tout point à celui de l'alcaloïde A, mis à part de petites différences quant à l'intensité de certains pics, montrant que les alcaloïdes sont des épimères.

Le spectre de RMN présente certaines différences qui s'expliquent fort bien du fait de l'épimérie en 16 : *t* 0,93. 10^{-6} (J = 7,5 Hz) et *q* 1,46.10^{-6} (J = 7,5 Hz) : éthyle 20α; système AB 2,58 et 2,02.10^{-6} (J = 14 Hz) : protons en 17; *s* à 3,48.10^{-6} : groupement carbométhoxyle; *s* 3,83.10^{-6} : proton 21 α; deux protons oléfiniques à 5,23 et 5,50.10^{-6} apparaissant sous

forme d'un quadruplet (J = 10 Hz). On note par rapport au spectre RMN du produit A, un déplacement du signal du groupement carbométhoxyle vers les champs forts, ce groupement étant dans l'espace situé dans la zone d'influence eu noyau aromatique et, d'autre part, on note un déplacement vers les champs forts des différents substituants en α par suite de la disparition de l'influence du groupement carbométhoxyle.

Les alcaloïdes A et B appartiennent à un nouveau type d'alcaloïdes rencontrés jusqu'ici seulement tout récemment dans un *Craspidospermum* par Potier et coll. [3]. Il est intéressant de noter la présence de vobtusine dans le *Crioceras*, situé botaniquement près des *Callichilia* [4].

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) L. Pierre, *Bull. Soc. Linn.*, Paris, 2, 1897, p. 1311.

(2) M. Plat, D. D. Manh, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1082.

(3) C. Kan-Fan, R. Besselievre, A. Cavé, B. C. Das et P. Potier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).

(4) R. Goutarel, A. Rassat, M. Plat et J. Poisson, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1959, p. 893.

(Faculté de Pharmacie,
Laboratoire de Matière médicale,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e
et *Institut de Chimie*
des substances naturelles du C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle des sels alcalins lors de la condensation des γ-pyrones avec les méthylènepyrannes conduisant aux pyrylocyanines.*

Note (*) de MM. Hamed Khedija, Michel Simalty, Mme Helena Strzelecka et Mlle Bianca Tchoubar, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les méthylènepyrannes, bases conjuguées (ou anhydrobases) des sels de méthyle ou méthylène pyrylium, se condensent comme ces derniers avec les γ-pyrones en présence de l'anhydride acétique pour engendrer des pyrylocyanines. Le rendement de cette réaction ainsi que sa vitesse sont considérablement augmentés par les sels de lithium et de sodium. Cet effet de sel est expliqué.

Les γ-pyrones et notamment le composé 2 se condensent avec les cations méthyle ou méthylène pyrylium 1 en présence d'anhydride acétique pour conduire aux cyanines correspondantes 3 [(1), (2)] :

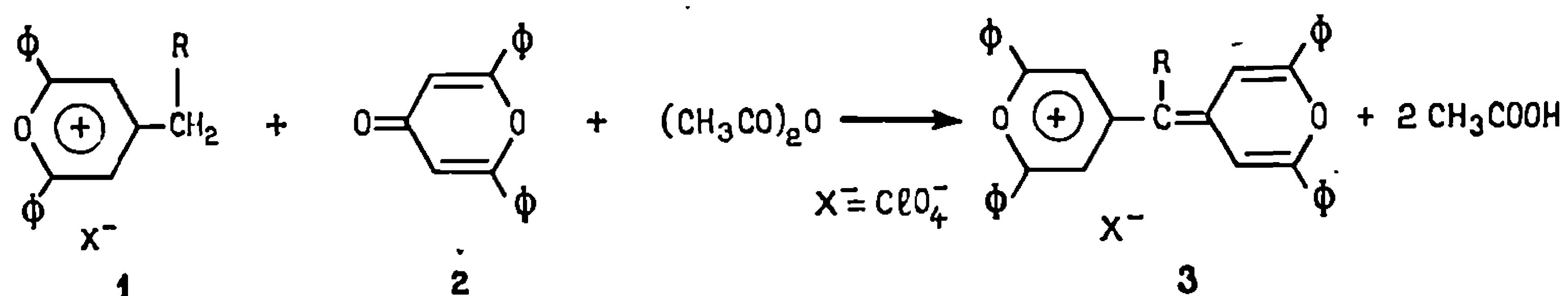


Schéma L

Une interprétation du mécanisme de cette réaction a été proposée (3) qui se traduit par le schéma II.

Cette interprétation est fondée sur l'hypothèse d'une part, d'acylation de la γ-pyrone 2 selon l'équilibre (*a*) et, d'autre part, sur la transformation de l'ion pyrylium 1 sous l'action de l'anion $CH_3CO_2^-$ en méthylènepyranne correspondant 5 selon l'équilibre (*b*). Les deux intermédiaires 4 et 5 seraient précisément les entités responsables de la réaction de condensation proprement dite. Celle-ci serait due au caractère fortement nucléophile du pyranne et au caractère électrophile de l'ion pyrylium 4. Le composé 6 résultant de l'addition de 5 sur 4 [équilibre (*c*)] conduirait à la pyrylocyanine 3 par élimination de l'acide acétique.

Nous nous sommes proposés d'apporter des arguments expérimentaux en faveur de ce mécanisme et de vérifier si le méthylènepyranne est effectivement l'entité responsable de la condensation cyaninique (schéma I). Pour ce faire, nous avons opposé le pyranne 5 ($R = C_6H_5$) qui est stable et aisément accessible (2) à la diphényl-2.6 pyrone-4 2 dans l'anhydride acétique.

Le spectre électronique du mélange réactionnel au bout de 1 h de chauffage à reflux (solution 0,02 molaire) ne montre la présence que de très faibles quantités de pyrylocyanine 3 ($R = Ø$). Nous avons attribué ce

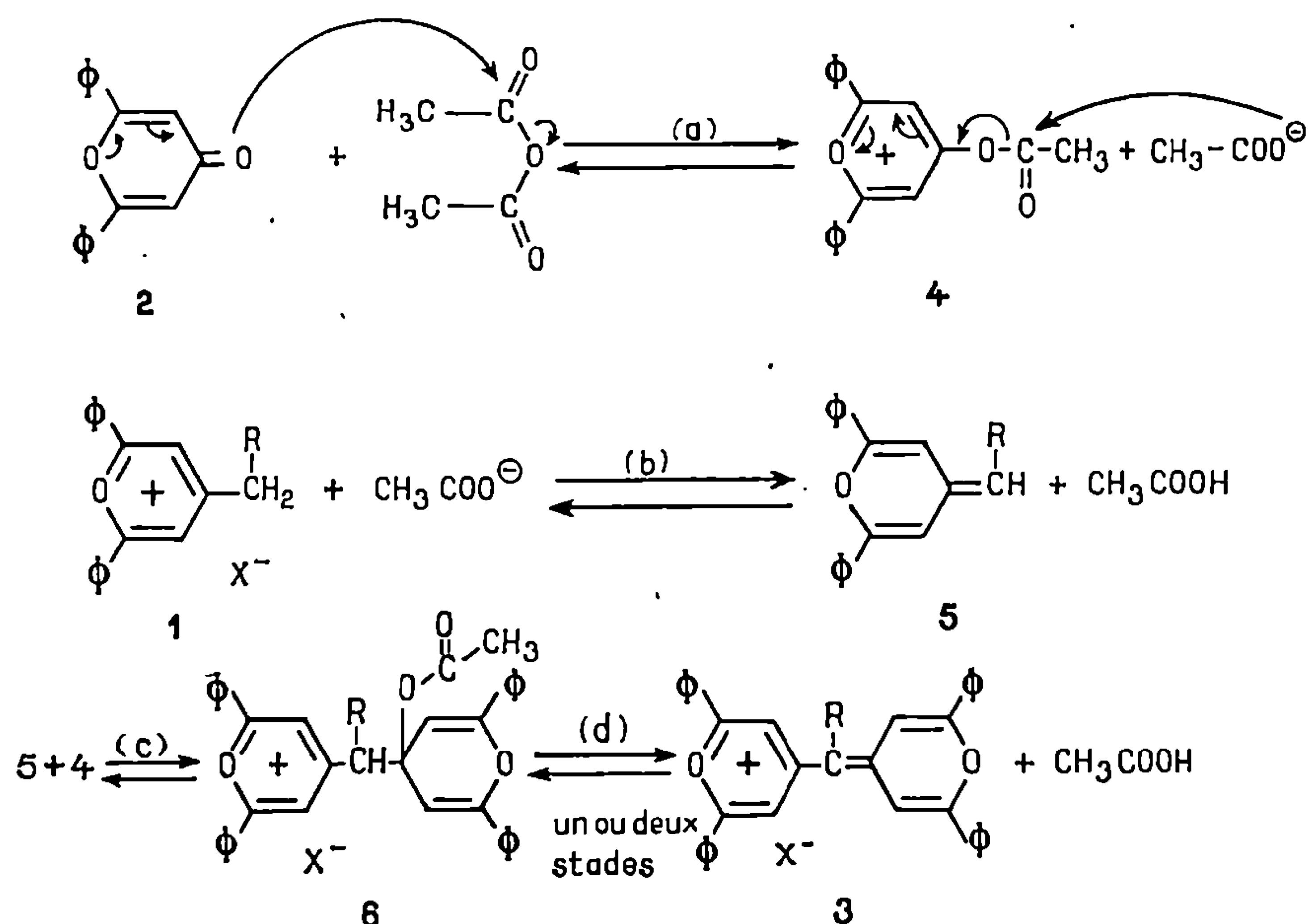


Schéma II.

faible rendement à la réversibilité de la réaction (schéma III) et à la position défavorable de l'équilibre due à l'instabilité de 3 lorsque l'anion X^- est $CH_3CO_2^-$.

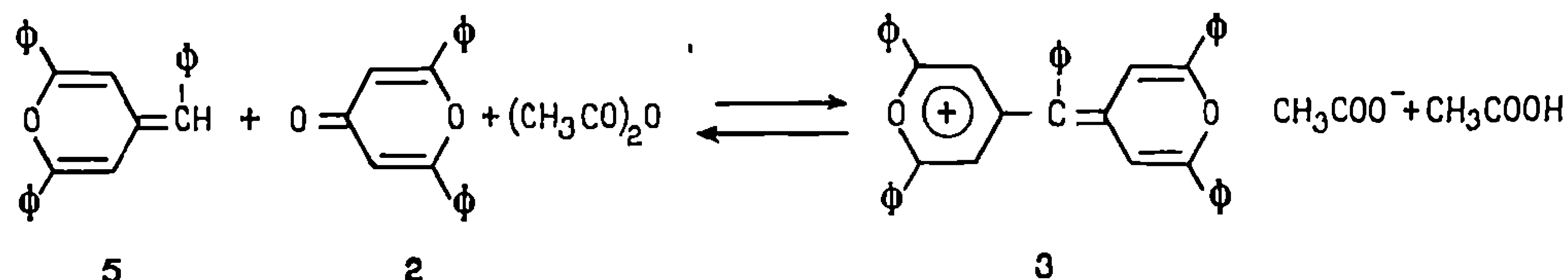


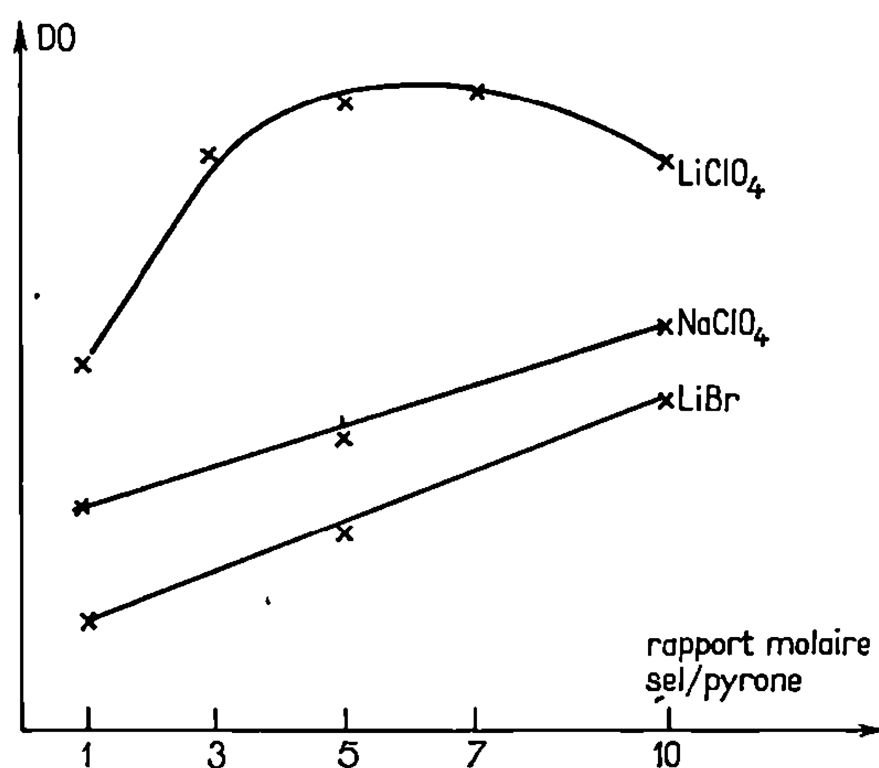
Schéma III.

Contrairement à cette réaction, la condensation avec le sel de pyrylium 1 (schéma I) ne présente pas cet inconvénient puisque l'anion $CH_3CO_2^-$ est neutralisé au cours de la réaction par le proton provenant du pyrylium 1 ($X^- = ClO_4^-$) [équilibre (*b*) du schéma II] et qu'à la fin de la réaction on obtient non pas l'acétate, mais le perchlorate 3 qui, lui, est stable. Il convient de signaler à ce propos que pour la réaction avec le pyranne 5, le schéma réactionnel II se ramène aux équilibres (*a*), (*c*) et (*d*).

Compte tenu de cette différence et dans l'espoir de déplacer l'équilibre du schéma III à droite en remplaçant l'anion $CH_3CO_2^-$ par l'anion ClO_4^-, nous avons ajouté au milieu réactionnel un excès de $NaClO_4$. La spectrométrie ultraviolette-vis. montre qu'en présence de ce sel l'équilibre est effectivement déplacé vers la cyanine 3 ($X^- = ClO_4^-$). Le perchlorate 3 étant stable, il a été isolé et identifié à un échantillon authentique [2] (Rdt 85-90 %).

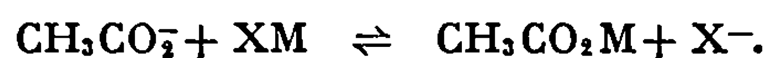
Au cours de cette expérience nous avons constaté, en outre, que $NaClO_4$ provoque, parallèlement au déplacement de l'équilibre vers la cyanine 3, une considérable accélération de la réaction. Cette constatation nous a amenés à examiner de plus près le rôle joué par le sel. A cette fin, nous avons comparé l'efficacité de trois sels solubles dans l'anhydride acétique : $LiClO_4$, Li Br et $NaClO_4$ en mesurant l'accroissement de l'intensité de la bande d'absorption cyaninique dans la région de 600 nm [2] en fonction de la concentration de chacun des sels [l'enregistrement des spectres s'effectue dans $(CH_3CO)_2O$ sur une solution de $1,1.10^{-5}$ M].

Le graphique ci-dessous montre que, pour les mêmes rapports molaires sel/pyrone, $LiClO_4$ accélère la réaction beaucoup plus que $NaClO_4$ et LiBr



(chaque mesure correspond à 10 mn de chauffage à reflux). Remarquons que pour LiBr et $NaClO_4$, l'accélération est linéaire alors que pour $LiClO_4$ elle passe par un maximum correspondant à 5-7 moles pour 1 mole de pyrone [[4], [5]].

Nous avons attribué cette accélération au déplacement de l'équilibre (*a*) à droite, c'est-à-dire à l'augmentation de la concentration du milieu réactionnel en acétoxypyrylium 4. On conçoit, en effet, que la présence de sels dans un milieu peu dissociant tel que $(CH_3CO)_2O$ ($\varepsilon = 22$ à 20°) peut diminuer la réactivité de $CH_3CO_2^-$ en raison de l'association avec le cation du sel ajouté [6] :



$$CH_3CO_2^- + XM \rightleftharpoons CH_3CO_2M + X^-.$$

On conçoit aussi que le déplacement à droite de l'équilibre (*a*) par suite de cet effet de sel sera d'autant plus important que le cation M^+ est plus petit et l'anion X^- est plus gros [7]. C'est pour cette raison que l'efficacité des sels varie dans l'ordre suivant : $LiClO_4 > NaClO_4 > LiBr$.

Nous avons pu vérifier expérimentalement l'effet de sel sur l'équilibre (*a*) en examinant par RMN le comportement de la γ-pyrone 2 dans $(CH_3CO)_2O$ en absence et en présence de $LiClO_4$. Le spectre RMN

de 2 dans $CDCl_3$ présente, entre autres, un singulet à $6,75.10^{-6}$ dû aux deux protons vinyliques du noyau. On n'observe pas de changement du spectre après addition d'anhydride acétique, ce qui montre que, dans ces conditions, l'équilibre (*a*) est fortement déplacé vers la γ-pyrone. En revanche, lorsque l'on ajoute une solution de $LiClO_4$ dans $(CH_3CO)_2O$ à la solution de la pyrone 2 dans $CDCl_3$ ou dans $(CH_3CO)_2O$, on observe la disparition du singulet à $6,75.10^{-6}$ et l'apparition d'un nouveau singulet à $7,15.10^{-6}$ qui correspond certainement aux deux H aromatiques de l'ion acétoxypyrylium 4. En effet, l'aromatisation d'un système pyrannique par passage au sel de pyrylium correspondant se traduit en RMN par le déplacement des signaux des protons du cycle vers les champs faibles ([8]).

Lorsque l'on ajoute à ce mélange un solvant dissociant, en l'occurrence le DMF, on constate que le singulet à $7,15.10^{-6}$ disparaît et il est remplacé par le singulet à $6,77.10^{-6}$. Ce phénomène démontre sans ambiguïté que dans $(CH_3CO)_2O$, solvant peu dissociant, la présence de sel provoque le blocage de l'anion $CH_3CO_2^-$; celui-ci, par addition d'un solvant adéquat, est libéré du cation ce qui provoque le déplacement de l'équilibre (*a*) vers la gauche. L'effet de sel sur cet équilibre a été également mis en évidence par ultraviolet.

(*) Séance du 22 mars 1971.

([1]) (*a*) O. Riester, *Thèse*, Bonn, 1937; (*b*) J. Kelemen et R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1918.

([2]) (*a*) H. Strzelecka, *Ann. Chim.*, 201, 1966; (*b*) M. Simalty, H. Strzelecka et H. Khedija, *Tetrahedron*, 1971 (sous presse).

([3]) M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, (*a*) *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1567; (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3926.

([4]) Nous reviendrons ultérieurement sur cette question.

([5]) Nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'effet de sel sur le spectre électronique de 3.

([6]) S. Oae, S. Tamagaki, T. Negoro et S. Kozuka, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 4051-4063.

([7]) C. A. Kraus, *J. Chem. Educ.*, 35, 1958, p. 324.

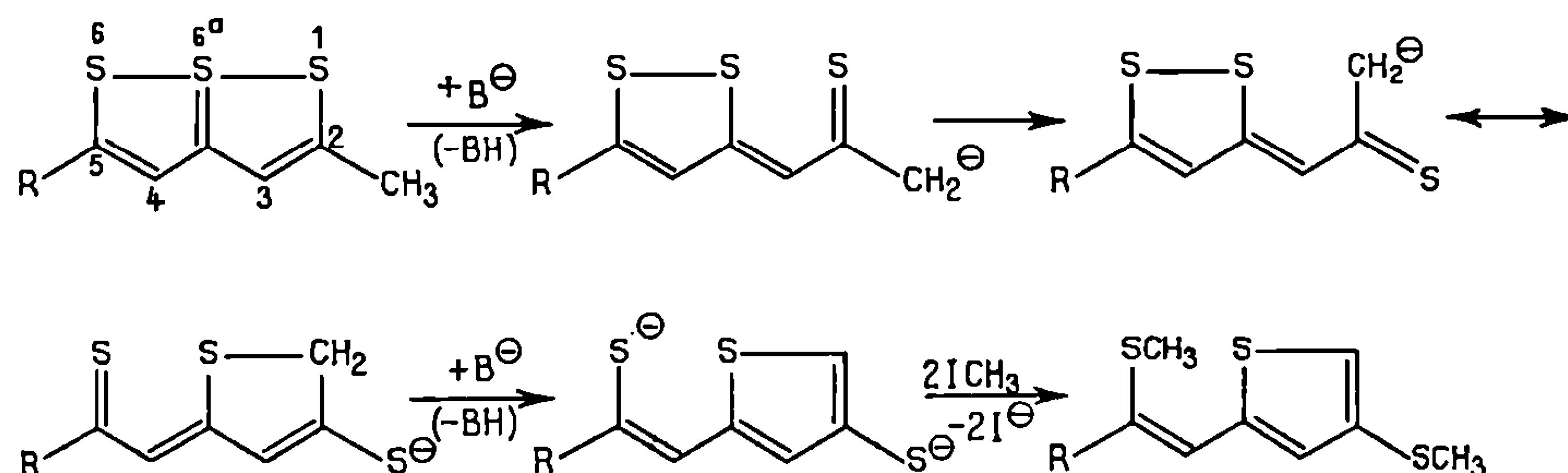
([8]) M. Dupré, M. L. Filleux-Blanchard, M. Simalty et H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1611.

(*C. N. R. S., Groupe de Recherches n° 12,*
2-8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement en milieu basique d'aryl-2 isopropyl-5 trithia-1.6.6a ^{IV}S-pentalènes.* Note (*) de M. **Alain Josse** et Mme **Madeleine Stavaux**, présentée par M. Henri Normant.

En milieu basique les aryl-2 isopropyl-5 trithia-1.6.6a ^{IV}S-pentalènes fournissent un anion dont la méthylation conduit à des (diméthyl-5.5 méthylthio-4 Δ-3-thiolénylidène-2) thioacétophénones. La structure de ces dernières est établie par RMN ainsi que par leur oxydation qui fournit l'acétophénone correspondante.

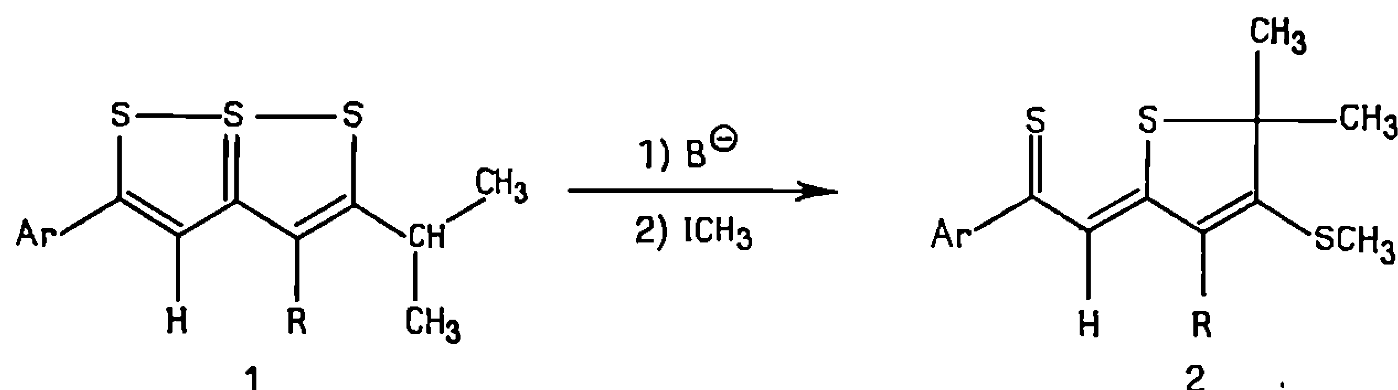
Arndt a montré que les méthyl-2 trithia-1.6.6a ^{IV}S-pentalènes se réarrangent en milieu basique en donnant des composés thiophéniques [(1), (2)] et le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction (3) :



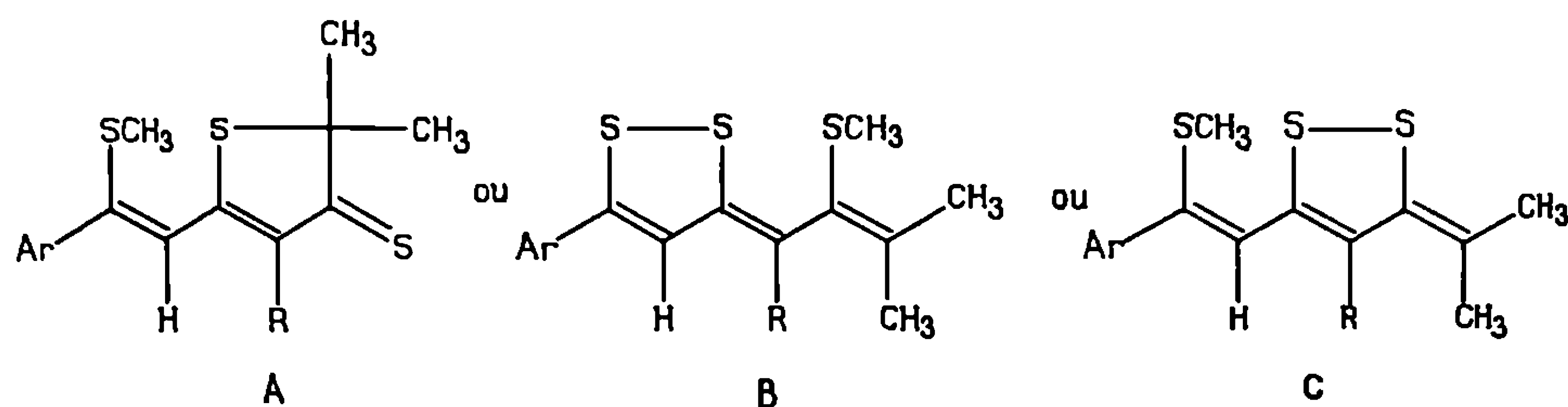
Ceci suppose qu'il y ait au moins deux hydrogènes sur le carbone en α du système trithiapentalénique.

Il nous a paru intéressant de voir ce qui se passerait à partir des aryl-2 isopropyl-5 trithia-1.6.6a ^{IV}S-pentalènes 1 qui n'ont qu'un seul hydrogène sur cet atome de carbone.

Nous avons observé que la méthylation de l'anion formé par action de l'hydrure de sodium dans le diméthylsulfoxyde sur 1 conduit à la (diméthyl-5.5 méthylthio-4 Δ-3-thiolénylidène-2) thioacétophénone 2.



Au lieu de la structure 2 on peut, *a priori*, envisager la possibilité des structures suivantes :

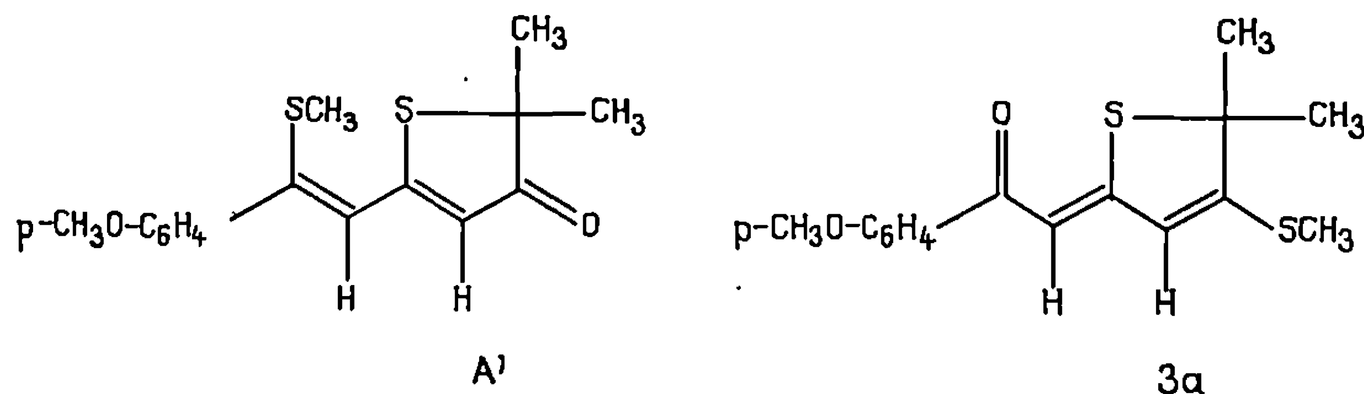


Pour les composés 2 que nous avons étudiés, la RMN indique l'équivalence des deux méthyles ce qui élimine les structures B et C.

La structure A a été éliminée en se basant sur les arguments suivants :

1. Le signal correspondant au SCH_3 varie notablement quand R varie. De $2{,}47.10^{-6}$ quand $R = H$, il passe à $2{,}33.10^{-6}$ quand $R = CH_3$ puis à $1{,}76.10^{-6}$ lorsque $R = C_6H_5$, ce qui n'est pas compatible avec la structure A dans laquelle ces groupes sont éloignés.

2. Nous avons oxydé le composé $2a$ ($Ar = p\text{-}CH_3O{-}C_6H_4$, $R = H$) par l'acétate mercurique. On obtient ainsi un composé $3a$ pour lequel la structure A', correspondant à A, peut être envisagée.

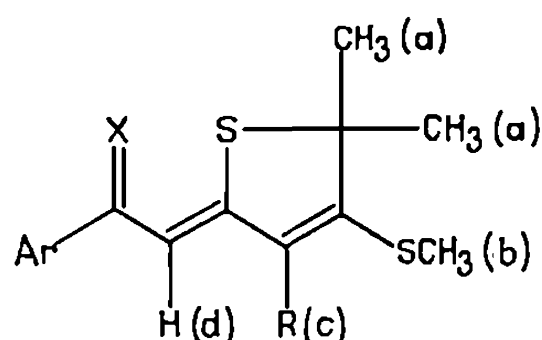


La comparaison des spectres de RMN de $2a$ et de $3a$ montre que les structures A et A' doivent être éliminées.

Le passage de la *p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 thione-3 à la *p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 one-3 provoque un déplacement de $0{,}59.10^{-6}$ vers les champs forts du signal correspondant au proton cyclique lié au carbone en α du carbonyle [4]. Or, lorsque l'on passe de $2a$ à $3a$, le pic dû au proton du cycle se déplace seulement de $0{,}16.10^{-6}$ vers les champs forts. Il est donc peu probable que R soit lié à l'atome de carbone en α du thiocarbonyle ou du carbonyle, comme ce serait le cas si les composés avaient les structures A et A'.

De plus, lors du passage de $2a$ à $3a$, le pic dû au proton vinylique se déplace de $0{,}74.10^{-6}$ vers les champs forts ce qui serait incompatible avec les structures A et A' dans lesquelles l'hydrogène vinylique et les groupes thiocarbonyle ou carbonyle sont éloignés. Par contre, cette variation est comparable à celle qui a été observée pour l'hydrogène lié au carbone 2 lors du passage des aryl-1 arylamino-3 propènethiones-1 aux aryl-1 arylamino-3 propénones-1, composés cisoïdes qui peuvent servir de modèles pour les produits de structure $2a$ et $3a$ [[5], [6]].

Enfin, le spectre infrarouge de $3a$ dans KBr présente une bande à $1618\ cm^{-1}$ attribuée au carbonyle parce qu'elle se déplace à $1625\ cm^{-1}$ lorsque le spectre est pris en solution dans C_2Cl_4. Ceci élimine la structure A' car dans la 2*H*-thiophénone-3, $\nu_{C=O} = 1665\ cm^{-1}$ dans KBr [7]. La faible valeur de $\nu_{C=O}$ peut s'expliquer par une interaction oxygène-soufre, comparable à celle qui a été observée pour les α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones [8].



	X.	R.	a.	b.	c.	d.
3 *a*.....	O	H	1,53	2,47	5,99	6,87
2 *a*.....	S	H	1,56	2,47	6,15	7,61
2 *b*.....	S	CH_3	1,53	2,33	2,31	7,75
2 *c*.....	S	C_6H_5	1,62	1,76	m 7,30-7,50	7,27

Composés obtenus. — Tous les produits décrits ci-dessous ont été analysés par le S. C. M. du C. N. R. S. Les résultats obtenus correspondent aux valeurs attendues.

Ar = *p*-CH_3O—C_6H_4, R = H : 1 *a*, F 155-156°; 2 *a*, F 125°; 3 *a*, F 146°
Ar = *p*-CH_3O—C_6H_4, R = CH_3 : 1 *b*, F 106° ; 2 *b*, F 90°
Ar = *p*-CH_3O—C_6H_4, R = C_6H_5 : 1 *c*, F 185° ; 2 *c*, F 162°

Conclusion — On doit envisager, pour l'anion intermédiaire entre les composés 1 et 2, plusieurs formules limites correspondant aux diverses structures possibles pour les produits 2. Il est remarquable que la méthylation se fait sur un atome de soufre dont la charge négative ne peut pas, éventuellement, être stabilisée par liaison partielle avec un autre atome de soufre.

(*) Séance du 22 mars 1971.

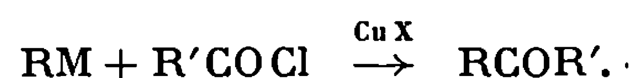
(1) F. Arndt et C. Martius, *Rev. Fac. Se. Istanbul.*, A, 13, 1948, p. 70.
(2) F. Arndt et G. Traverso, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 124.
(3) M. Stavaux et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3557.
(4) H. Prinzbach et E. Futterer, *in Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 7, 1966, p. 39.
(5) F. Clesse et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1940.
(6) G. Duguay et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1918.
(7) H. Hermann et W. Lüttke, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 1726.
(8) Y. Mollier, F. Terrier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1778.

(*Laboratoire des Composés thio-organiques,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
n° 171,
Faculté des Sciences de Caen,
Esplanade de la Paix,
14-*Caen, Calvados.*)

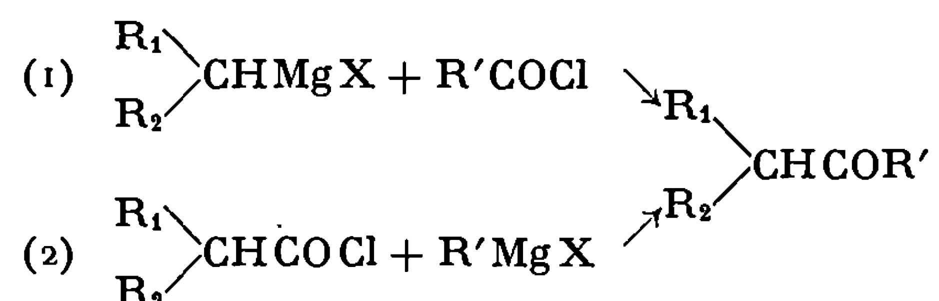
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétone α, α-disubstituées par alcoylation de « cétones intermédiaires » par les cuprates d'alcoyllithium.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

Une nouvelle voie de synthèse de cétones secondaires/primaires, de trace FO (2222) (1111) et tertiaires/secondaires de trace FO (3333) (2222) est décrite. On fait réagir les dérivés bromés de « cétones intermédiaires « des types primaires/primaires de trace FO (1111) (1111) et tertiaires/primaires de trace FO (3333) (1111) avec des cuprates d'alcoyllithium.

L'étude des méthodes de synthèse de cétones aliphatiques ([1]) indique que seules les méthodes de synthèse du type D_{3a} (action d'un organométallique sur un chlorure d'acide) permettent d'accéder à des cétones très encombrées [([2]), ([3])] :

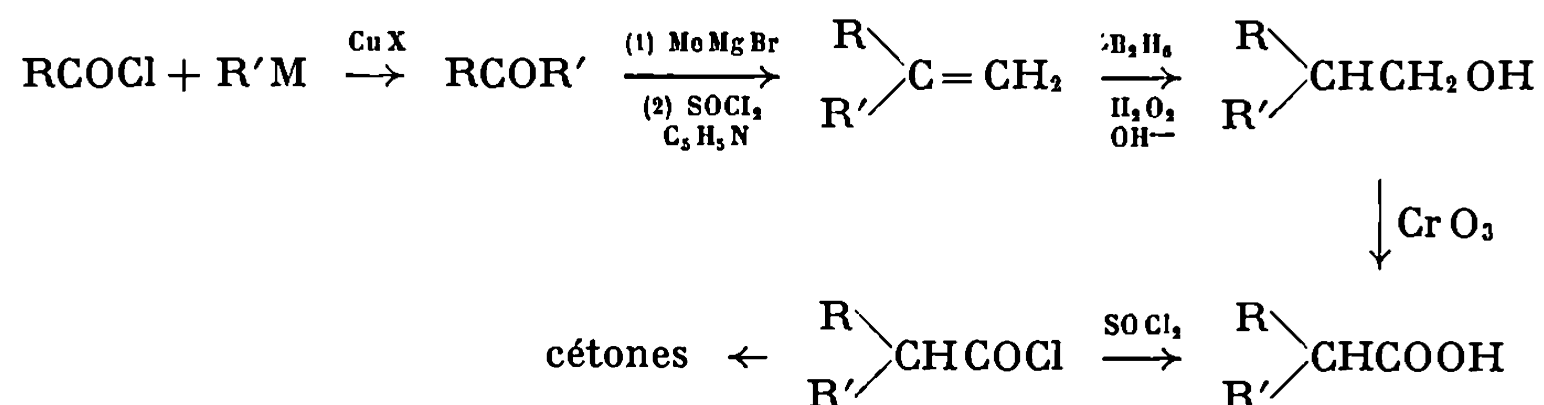


Récemment une recherche d'un protocole expérimental de la réaction a été réalisée ([3]); il s'avère néanmoins que les cétones secondaires/primaires de trace FO (2222) (1111) et tertiaires/secondaires de trace FO (3333) (2222) sont difficiles à préparer ([4]). En effet, l'obtention de ces composés doit faire appel à des organométalliques secondaires [éq. (1)] ou à des chlorures d'acides α, α-disubstitués [éq. (2)].



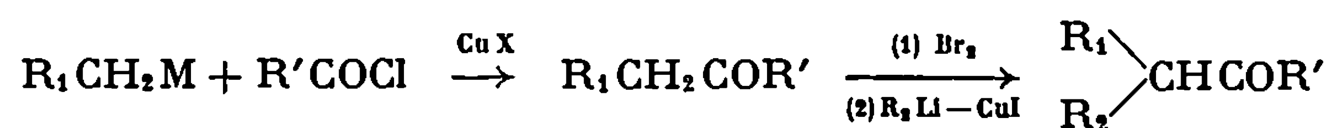
[R' est un radical alcoyle primaire ou tertiaire].

Si la préparation d'halogénures secondaires reste toujours délicate ([5]), celle des chlorures d'acides α, α-disubstitués est possible par des synthèses multiétapes laborieuses [([6]), ([7])]. La voie usuelle optimale paraît être souvent la suivante :



Le rendement global est environ 10 %. Si la cétonisation [éq. (2)] s'effectue avec 80 % de rendement, les cétones secondaires s'obtiennent avec un rendement de 8 %.

Dans cet article, nous présentons une voie de synthèse multiétape de quelques cétones α, α-disubstituées de trace FO (2222) (1111) ou FO (3333) (2222) où l'enchaînement et la nature des étapes sont différents. Au lieu d'introduire les squelettes substitués avant la cétonisation finale, nous préparons une « cétone intermédiaire » moins substituée que nous faisons réagir avec le brome ([8]), puis avec les cuprates d'alcoyllithium ([9]).



$$R_1CH_2M + R'COCl \xrightarrow{CuX} R_1CH_2COR' \xrightarrow[(2)\,R_2Li-CuI]{(1)\,Br_2} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CHCOR'$$

Dans un premier temps, différentes cétones ont été synthétisées par action d'un organométallique sur un chlorure d'acide en présence d'halogénure de cuivre (tableau I).

TABLEAU I.

Synthèse des « cétones intermédiaires » par action de RMgX *sur* R'COCl.

N°	RMgX.	R'COCl.	Cétone (%).	DEL.
1.......	–	–	*i*BuCO*i*Bu (*)	FO (1110) (1110)
2.......	*i*Bu	*t*Bu	*i* BuCO*t*Bu (51)	FO (3000) (1110)
3.......	*t*Am	*i*Bu	*i* BuCO*t*Am (62)	FO (3100) (1110)
4.......	Et_3C	*i*Bu	*i* BuCOEt_3 (48)	FO (3300) (1110)
5.......	*neo* Pen	*neo* Pen	*neo* PenCO*neo*Pen (63)	FO (1111) (1111)
6.......	*neo* Pen	*t*Bu	*neo* PenCO*t*Bu (76)	FO (3000) (1111)

(*) Produit commercial.

L'action du brome sur ces différentes « cétones intermédiaires » ([8]) conduit aux α-bromocétones correspondantes que nous avons fait réagir avec les cuprates d'alcoyllithium ([9]), afin d'obtenir des cétones substituées (tableau II) ([10]).

La préparation de cétones dérivant de *cinq différents groupes alcoyles secondaires* (halogénures secondaires ou chlorures d'acides α, α-disubstitués) à savoir (Me, *i* Pr); (Me, *t* Bu); (*i* Pr, *i* Pr); (*i* Pr, *t* Bu) et (*t* Bu, *t* Bu) est aisée (tableau II). Le rendement global de la synthèse à partir du chlorure d'acide R'COCl (tableau I), est d'environ 35 % pour les groupes (Me, *i* Pr) et (Me, *t* Bu), 20 % pour (*i* Pr, *i* Pr) et (*i* Pr, *t* Bu), 12 % pour (*t* Bu, *t* Bu).

Cette méthode rapide d'obtention de cétones α, α-disubstituées fournit des rendements supérieurs à ceux obtenus dans les réactions faisant appel

TABLEAU II.

Réactivité des cuprates vis-à-vis des α-bromocétones préparées par action du brome sur les cétones du tableau I.

Bromocétone de	R_2CuLi. R=	Produit de réaction.	DEL.
1	Me	*i*BuCOCH(Me)(*i* Pr)	FO (2110) (1110)
	i Pr	*i*BuCOCH(*i* Pr)(*i* Pr)	FO (2220) (1110)
	*t*Bu	*i*BuCOCH(*i* Pr)(*t*Bu)	FO (2221) (1110)
2	Me	*t*BuCOCH(Me)(*i* Pr)	FO (3000) (2110)
	i Pr	*t*BuCOCH(*i* Pr)(*i* Pr)	FO (3000) (2220)
	*t*Bu	*t*BuCOCH(*i* Pr)(*t* Bu)	FO (3000) (2221)
3	Me	*t*AmCOCH(Me)(*i* Pr)	FO (3100) (2110) (*)
	i Pr	*t*AmCOCH(*t* Pr)(*i* Pr)	FO (3100) (2220) (*)
	*t*Bu	*t*AmCOCH(*i* Pr)(*t* Bu)	FO (3100) (2221) (*)
4	*i* Pr	Et_3CCOCH(*i* Pr)(*i* Pr)	FO (3300) (2220)
5	Me	*neo*PenCOCH(Me)(*t* Bu)	FO (2111) (1111)
	i Pr	*neo*PenCOCH(*i* Pr)(*t* Bu)	FO (2211) (1111) (*)
	t Bu	*neo*PenCOCH(*t* Bu)(*t* Bu)	FO (2222) (1111) (*)
6	Me	*t*BuCOCH(Me)(*t* Bu)	FO (3000) (2111)
	i Pr	*t*BuCOCH(*i* Pr)(*t* Bu)	FO (3000) (2221)
	*t*Bu	*t*BuCOCH(*t* Bu)(*t* Bu)	FO (3000) (2222)

(*) Cétones nouvellement préparées.

aux chlorures d'acides α, α-disubstitués. Elle est générale, les seules limitations sont les possibilités d'obtention des α-bromocétones et des cuprates d'alcoyllithium.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) J.-E. DUBOIS et F. HENNEQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3572.

(2) J.-E. DUBOIS et M. BOUSSU, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2523.

(3) J. E. DUBOIS, M. BOUSSU et C. LION, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(4) (*a*) J.-E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; (*b*) J.-E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900; (*c*) J.-E. DUBOIS et D. LAURENT, *Ibid.*, 1969, p. 2449; (*d*) Dans la terminologie du système DARC (Description et Automatisation des Recherches de Corrélations), une cétone est décrite par un descripteur topologique unligne numérique, le DEL, qui rend compte de l'existence du foyer (FO = >C—C(=O)—C<) et des atomes de carbone de l'environnement ordonnés en modules E_B^i concentriques, isodistants du foyer et comprenant deux rangs d'atomes. On appelle trace, la description par le DEL de la réunion des environnements associés aux composés de la population.

(5) W. GERRARD et H. HUDSON, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 697.

(6) L. TSAI, T. MIWA et M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2530.

(7) M. S. NEWMAN, A. ARKELL et T. FUKUNAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2498.

(8) J. COLONGE et J. GRENET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1304.

(9) J.-E. DUBOIS, C. LION et C. MOULINEAU, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 177.

(10) Une autre possibilité consiste à utiliser la réaction d'alcoylation par les halogénures d'alcoyles. Cette méthode présente le désavantage de conduire généralement à un mélange, elle est difficile avec les halogénures d'alcoyles secondaires et impossible avec les halogénures d'alcoyles tertiaires. *Voir* J.-E. DUBOIS, M. CHASTRETTE et A. PANAYE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1413; J.-E. DUBOIS et A. PANAYE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1501 et 3275.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de l'Université de Paris VII, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des traitements thermiques sur la structure poreuse des fibres de polyacrylonitrile.* Note (*) de M. Michel Sotton et Mlle Anne-Marie Vialard, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'influence de traitements thermiques sur la structure fine des fibres de polyacrylonitrile, et notamment sur la distribution des zones microporeuses a été étudiée en microscopies optique et électronique, ainsi qu'en diffractométrie des rayons X. L'incidence du milieu et des conditions de traitement a été précisée.

L'importance relative des zones poreuses dans les polymères fibreux ainsi que leur localisation dépendent des conditions dans lesquelles les fibres sont obtenues au filage (collodion ou extrusion) et de la nature des traitements thermiques qu'elles subissent aux divers stades de leur transformation : séchage, craquage, fixage, etc. ([1]). Ce problème a fait l'objet de nombreuses études; mais il semble que, jusqu'à présent, on ne disposait pas de techniques parfaitement appropriées à la révélation spécifique de zones poreuses.

Nous avons développé une technique qui consiste à précipiter *in situ* du sulfure d'argent pour permettre l'examen, en microscopie, de la pénétration des réactifs et l'étude des micropores à l'intérieur de l'architecture fibrillaire ([2]). Dans le cas des fibres de polyacrylonitrile (PAN), nous avons obtenu des résultats intéressants pour suivre les voies de cheminement plus ou moins importantes issues des microlobes et des accidents de surface et associées à une distribution périphérique de très fins microcanalicules ([3]) (*fig.* 1, 2 et 3).

Afin de préciser la signification et la fiabilité des résultats obtenus sur quelques lots de fibres commerciales dont l'« histoire » thermique est mal définie, nous avons réalisé divers cycles de traitements dans des conditions de température, de milieu et de tension bien précises. Les examens micromorphologiques ont été appuyés pour contrôler la nature des modifications constatées.

Partie expérimentale. — *a. Traitement thermique.* — 15 mn en autoclave 140°C sous atmosphère d'azote ou de vapeur d'eau saturante, soit à l'état lâche, soit sous longueur constante.

b. Révélation de structure. — Traitement H_2S sous pression (20 kg/cm²), 30 mn à 20°C. Rinçage sommaire à l'alcool et l'eau distillée. Coloration par immersion en solution aqueuse 0,1 N de $AgNO_3$.

c. Étude cristallographique. — L'indice de cristallinité est calculé suivant la méthode proposée par Statton ([4]). L'orientation se caractérise par le demi-angle Φ des zones ordonnées par rapport à l'axe de fibres, mesuré à partir de l'ouverture angulaire des interférences (100). L'extension latérale des zones ordonnées dans la direction perpendiculaire aux plans (100), D 100, a été calculée selon l'équation de Scherrer (installation « Rigaku » 6 kW, anode tournante, λK_α Cu filtrée, 40 kV-60 mA). (Calculs sur ordinateur « IBM » 360-25.)

Résultats. — On notera sur les micrographies (*fig.* 4 et 5) que les traitements sous atmosphère d'azote ont pour effet, quel que soit le type de fibres, d'augmenter le nombre des zones poreuses en en réduisant sensiblement les dimensions propres, mais sans modifier leur répartition dans la structure fibreuse.

En atmosphère de vapeur d'eau saturante, on efface la porosité initiale pour faire apparaître une nouvelle distribution de microcanalicules fins, généralement localisés à la périphérie des fibres, et associés à de grosses fissures radiales.

Les paramètres de cristallinité et d'orientation pour deux types de fibres A et B sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Discussion. — Sous l'action de traitements thermiques, on provoque la rupture de l'état de pseudo-équilibre où se trouve l'édifice des chaînes macromoléculaires : sous l'effet thermique, les mouvements des chaînes favorisent l'évolution de la structure vers une configuration plus stable.

Explication des planches.

Planche I.

Fig. 1. et 2. — Influence des conditions de filature sur la porosité de deux types de fibres de PAN : fibres témoins 1 *a* et 2 *a*. La révélation d'une couronne périphérique sur 2 *a* pourrait être significative de conditions douces de « mise en brin ». Les traitements thermiques de stabilisation effacent partiellement la porosité des fibres initiales : 1 *b* et 2 *b*.

Fig. 3. — Incidence sur la structure de l'opération technologique de « craquage ». Dans la fibre continue initiale (3 *a*), la technique de révélation met en évidence une couronne périphérique microporeuse. La fibre craquée (3 *b*), qui avant la coupe a été portée dans un état métastable sous l'effet de différents traitements thermiques sous tension, présente des failles radiales associées à une mince couronne de micropores. Le « fixage » thermique efface les failles radiales, et des voies de cheminement nettement tangentielles sont révélées en périphérie.

Fig. 4. — Micrographies optiques de coupes transversales de fibres du lot A, initiales (4 *a*) et traitées thermiquement. Les traitements en phase sèche (4 *b*) augmentent le nombre des zones poreuses, tandis que ceux en phase humide (4 *c*) effacent la porosité initiale; seuls sont révélés les pores en périphérie.

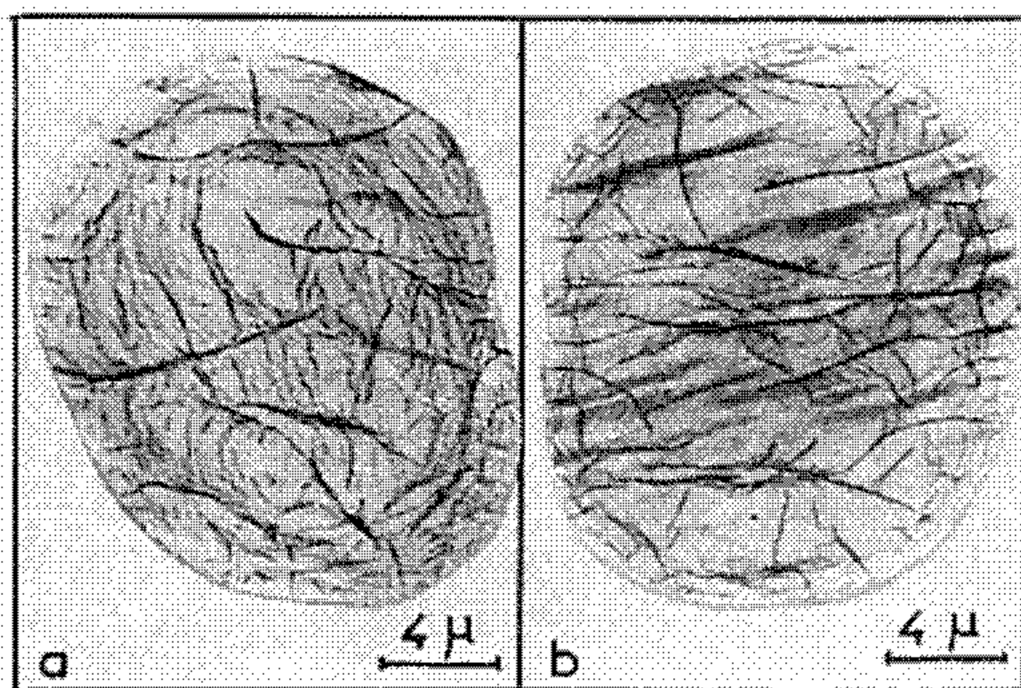


Fig. 1.

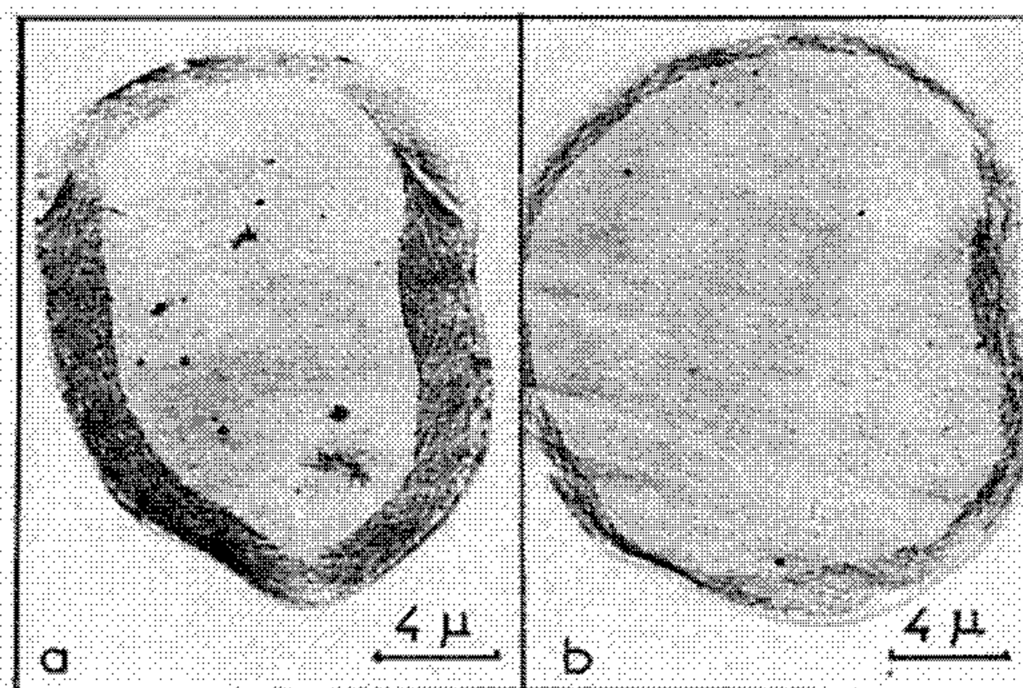


Fig. 2.

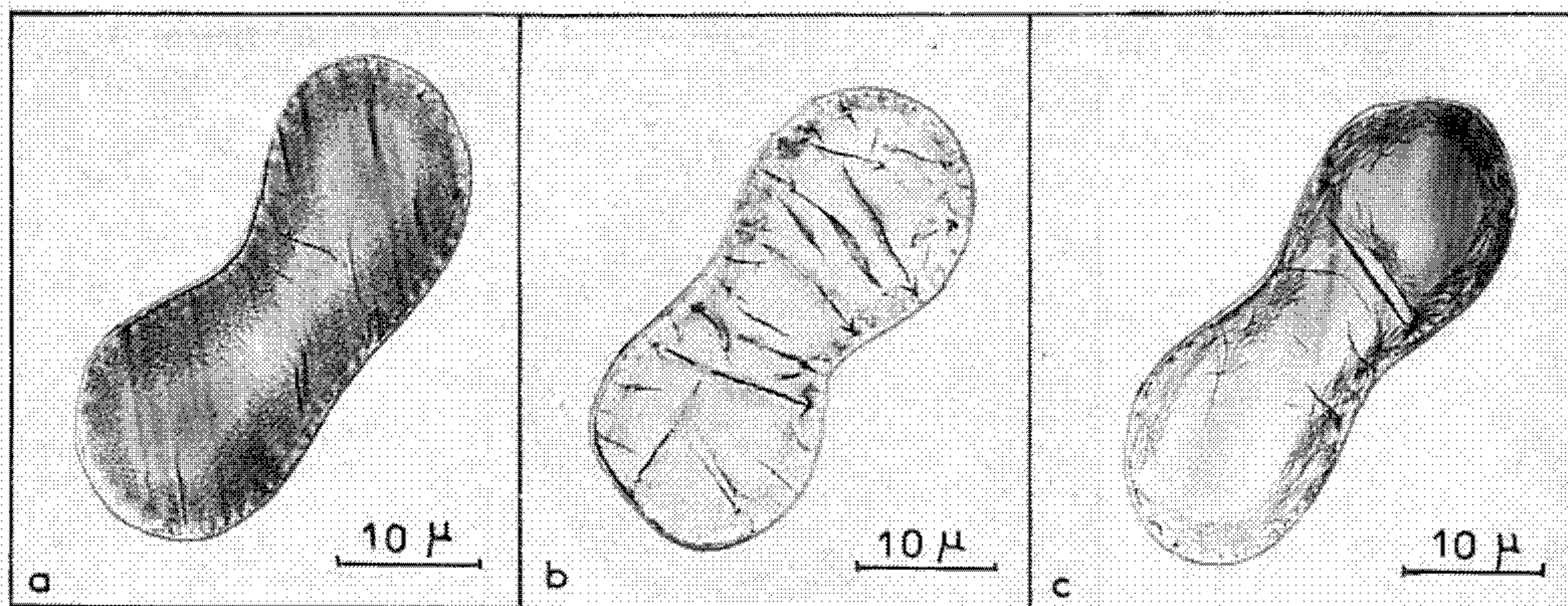


Fig. 3.

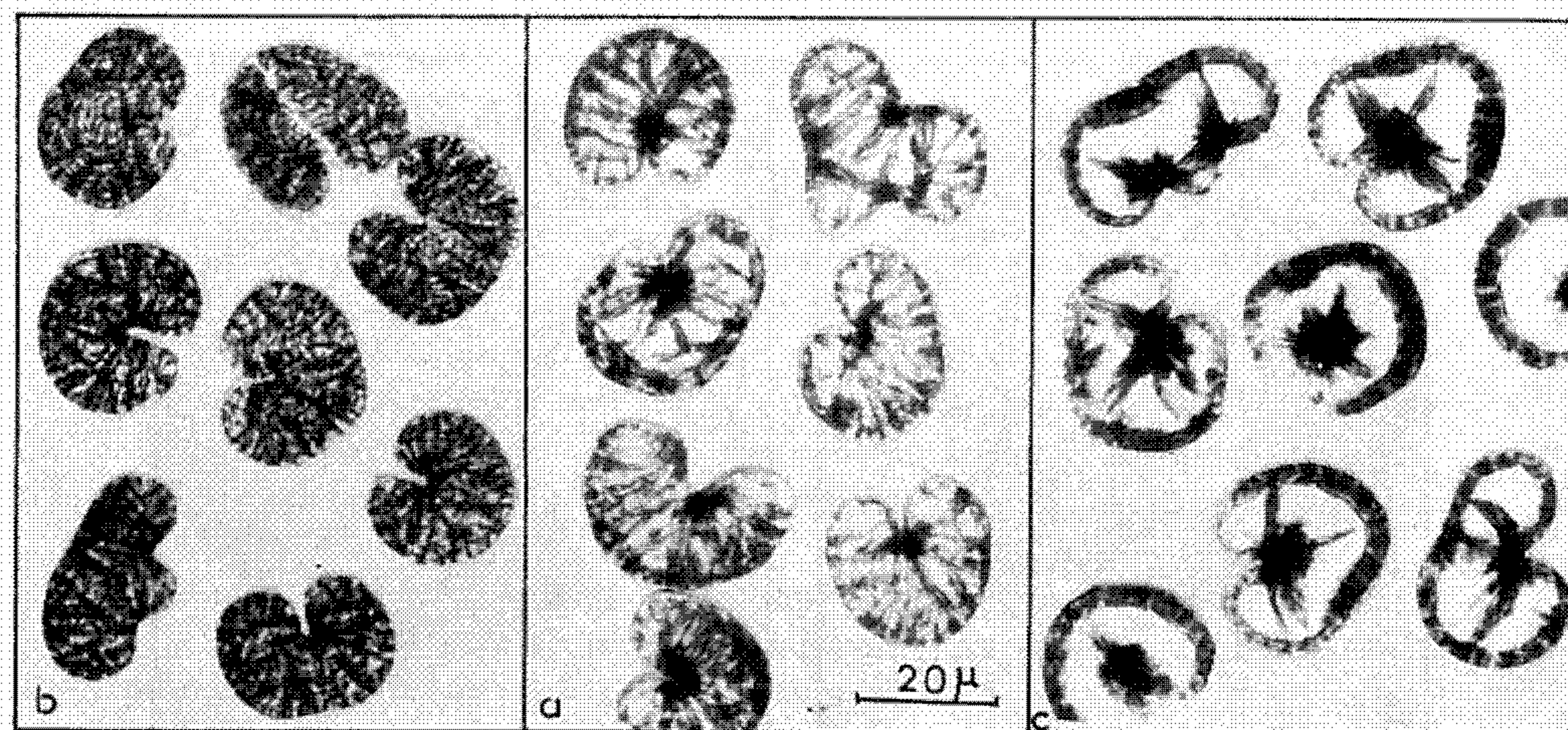


Fig. 4.

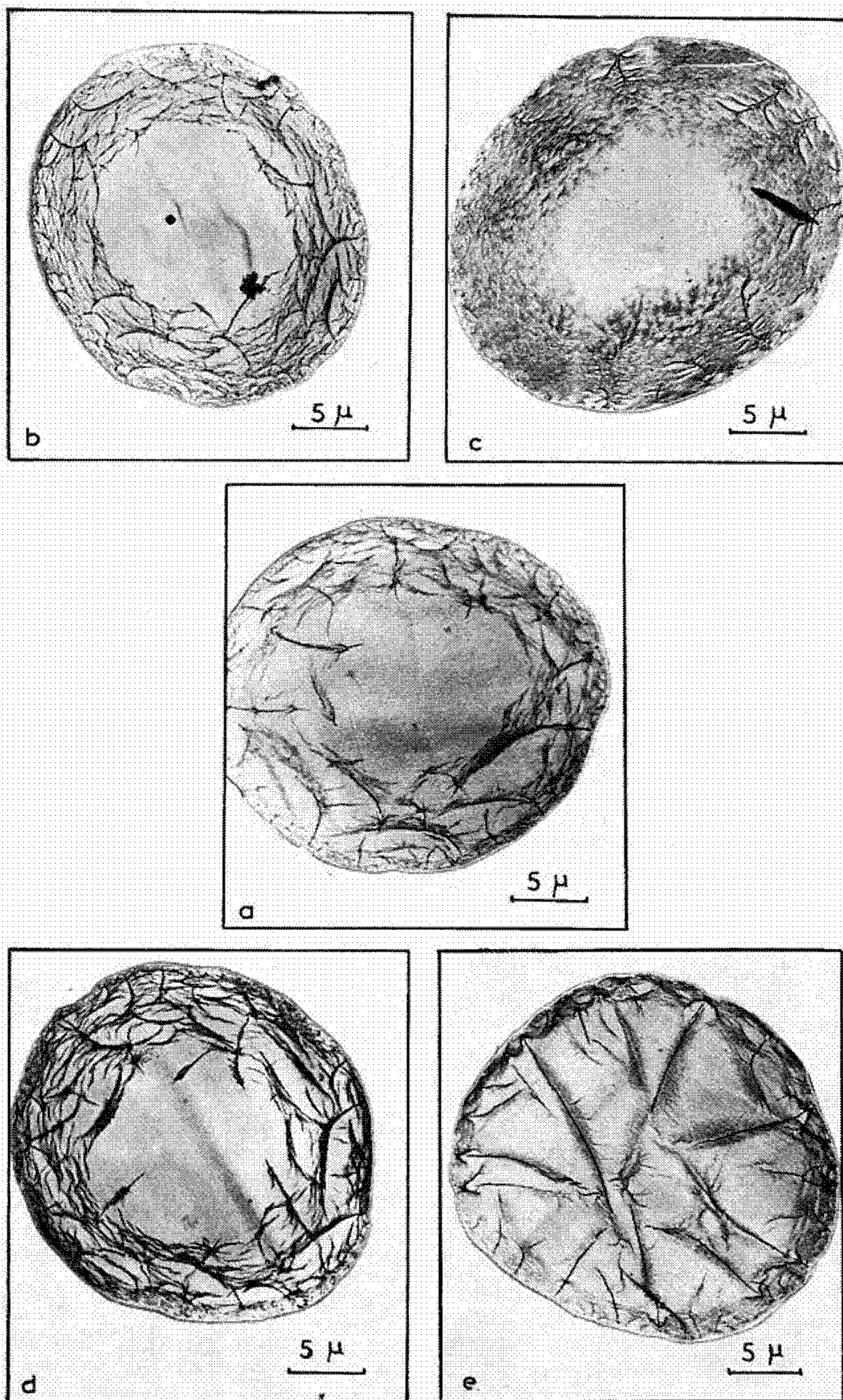


Fig. 5.

Planche II.

Fig. 5. — Micrographies électroniques de coupes transversales de fibres du lot B, initiales (5 *a*) et traitées thermiquement. Augmentation des zones poreuses en phase sèche, lâche (5 *b*) ou à largeur constante (5 *d*). Effacement de la porosité initiale par traitement hydrothermique au profit d'une microporosité importante pour les fibres traitées lâches (5 *c*), mais plus faible et associée à des failles radiales pour les fibres traitées à longueur constante (5 *e*).

Dans le cas de fibres traitées lâches, les macromolécules vont avoir la possibilité de se replier sur elles-mêmes et de se redistribuer de façon plus aléatoire, de telle sorte que le système tende vers l'état d'énergie libre minimale. Mais les repliements vont se faire en laissant persister une certaine quantité de microvides dans la structure, dont les dimensions et la répartition dépendent de l'amplitude des ondulations prises par les macromolécules et de leur mode d'association dans le réarrangement de structure. Les micrographies des figures 4 et 5 et les résultats des rayons X montrent que ce réarrangement n'est pas identique en atmosphère sèche et en atmosphère humide.

Traitement.	Fibre A. Orientation Φ.	Fibre A. Cristallinité (%).	Fibre A. D 100 (Å).	Fibre B. Orientation Φ.	Fibre B. Cristallinité (%).	Fibre B. D 100 (Å).
H_2O à longueur constante...	28°07′	82	78	34°11′	77	87
H_2O lâche......	33 26	79	75	41 31	77	94
Témoin.......	35 34	78	87	38 25	68	104
N_2 à longueur constante...	33 06	78	96	41 57	87	104
N_2 lâche......	33 48	78	85	45 54	75	104

On peut suggérer qu'en phase sèche, les macromolécules, du fait de leur entremêlement dans les zones « amorphes », vont voir leurs mouvements individuels se conjuguer pour entraîner finalement les déplacements d'éléments macrofibrillaires, à ordre latéral élevé, qui laisseront subsister dans les fibres des zones poreuses dont les dimensions correspondent au niveau de structure touché. Dans les traitements en phase humide, par contre, les molécules d'eau vont jouer le rôle de plastifiant et augmenter la thermoplasticité globale du matériel. L'insertion de molécules d'eau au sein de l'édifice fibrillaire favorise les mouvements individuels d'éléments de structure de moindres dimensions qui vont finalement conduire à une configuration homogène de la structure très différente de celle obtenue après traitement en atmosphère sèche.

Ainsi qu'on le note sur les micrographies électroniques (*fig.* 5*c*), les voies de cheminement préférentielles initiales ont été effacées et une porosité nouvelle persiste au niveau de structure plus fin.

Lorsque les fibres sont maintenues à longueur constante pendant le traitement thermique, les mouvements des chaînes macromoléculaires sont entravés. En l'absence de replis importants, les contractions, qui peuvent encore se produire dans les zones mal ordonnées, vont faire évoluer la structure vers un état mieux organisé et mieux orienté par rapport à l'axe de fibre. Si les évolutions de structure vont dans le même sens que celles constatées pour les traitements lâches, la microporosité résiduelle révélée, va être plus faible pour ces fibres traitées à longueur constante, ces différences sont notables dans le cas des traitements en phase vapeur (*fig.* 5 *c* et 5 *e*).

Le fait que les fibres traitées en présence de vapeur d'eau présentent souvent des fissures radiales importantes associées à une distribution périphérique de micropores (*fig.* 5 *e*) pourrait être révélateur des rôles antagonistes joués par la chaleur et l'eau. En effet, des études de sorption d'eau sur fibres de PAN [4] ont montré que la chaleur, au cours des traitements hydrothermiques, aurait pour effet de refermer les micropores alors que l'eau tendrait à ouvrir les failles.

CONCLUSIONS. — Les résultats obtenus en microscopie — en bon accord avec ceux fournis pour les examens aux rayons X — semblent donc significatifs de l'état de structure auquel se trouve l'édifice fibrillaire dans une fibre de PAN. Le développement actuel que connaissent les fibres de PAN dans les industries de la maille, du tapis et, récemment, leur choix comme support pour la fabrication des fibres de carbone, peuvent justifier l'adoption et le développement de la technique de révélation utilisée ici pour la mise au point ou le contrôle de produits nouveaux.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) Les filaments produits sous forme de câblés de fibres continues subissent une première transformation, le « craquage », qui a pour effet de distribuer les fibres en longueurs appropriées aux diverses filatures de fibres discontinues.

Cette opération fait passer les fibres dans un état métastable en longueur suivant l'étirage subi, et le fixage a pour effet de stabiliser la dimension des éléments fibreux en provoquant un retrait contrôlé.

(2) M. SOTTON, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1261.

(3) M. SOTTON, R. HAGEGE et J. JACQUEMART, *Bull. I. T. F.*, 24, n° 150, septembre-octobre 1970, p. 763-783.

(4) W. O. STATTON, *J. Appl. Polymer Sc.*, 7, 1963, p. 803-815.

(5) J. DIEMUNSCH, J. CHABERT et A. BANDERET, *Bull. I. T. F.*, vol. 19, n° 117, mars-avril 1965, p. 201-226.

(*Laboratoire de Physique de l'I. T. F.*,
35, *rue des Abondances*,
92-*Boulogne-sur-Seine*, *Hauts-de-Seine*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation du dysprosium métallique par action du tantale sur son dicarbure.* Note (*) de MM. **Germain Malé** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

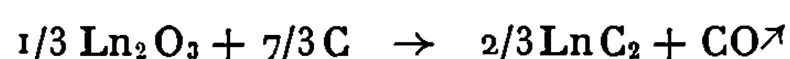
Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation des métaux des terres rares basé sur l'utilisation des données thermochimiques des carbures. L'application au dysprosium, déplacé de son carbure par le tantale conduit, après distillation, à un métal à 80.10^{-6} d'oxygène et 30.10^{-6} de carbone.

L'obtention des métaux des terres rares, de l'yttrium et du scandium dont on connaît la grande réactivité, comporte souvent des opérations compliquées sans que pour celà l'élimination des diverses impuretés, en particulier des métalloïdes et surtout de l'oxygène, soit totalement réalisée.

Nous nous sommes proposés de présenter ici les résultats obtenus par une méthode de déplacement basée sur les données thermochimiques des carbures (tableau III), très différentes des données relatives aux oxydes et aux halogénures.

On voit (tableau II) que les terres rares occupent le sommet de la hiérarchie thermochimique des oxydes. Pour les déplacer on ne peut exploiter que des différences de volatilité avec quelques métaux qui sont, par ailleurs, à leur niveau thermochimique [lanthane (1), (2) ou mieux thorium (3), (4)]. Dans les carbures (tableau III) la hiérarchie est très différente. Les terres rares y occupent une place modeste. Le zirconium, le tantale et le niobium sont sur les sommets. Par ailleurs, leurs pressions de vapeur et celles de leurs carbures sont très faibles. Ils doivent donc permettre de déplacer les terres rares de leurs carbures et de les vaporiser. Indiquons que Habermann et coll. (5) ont essayé de préparer des métaux yttriques. par action du lanthane sur leur carbure. Ils ne donnent pas de résultat analytique, mais signalent une pollution en carbone des métaux obtenus.

A. Préparation du dicarbure de dysprosium. — On utilise la réaction



$$1/3\,Ln_2O_3 + 7/3\,C \rightarrow 2/3\,LnC_2 + CO\nearrow$$

La réduction de l'oxyde est complète si l'oxyde de carbone peut être éliminé constamment sous une pression inférieure à sa pression d'équilibre. Pour calculer cette dernière, à une température donnée, il est nécessaire d'utiliser la valeur de l'énergie libre de formation du carbure de dysprosium; or celle-ci n'est pas connue. Nous admettrons en première approximation que les carbures de terres rares ont des énergies libres de formation voisine. En adoptant la valeur relative au carbure de lanthane (tableau III) on trouve une pression d'équilibre, à 2 000 K, de 5.10^{-1} Torr.

L'oxyde de dysporsium à 99,9 % est mélangé à du graphite spectrographique en excès de 10 % par rapport à la quantité stœchiométrique. On favorise ainsi l'élimination de l'oxygène.

Le mélange pastillé à la presse est placé dans un creuset de carbone muni d'un couvercle percé d'un trou par lequel se font les visées pyrométriques.

L'ensemble préalablement dégazé, est chauffé sous une pression de 10^{-5} Torr dans un four à résistor de tungstène.

TABLEAU I.

Métal.	Pression de vapeur en Torr à 2000° K.	Métal.	Pression de vapeur en Torr à 2000° K.
La	$8,5.10^{-3}$	Th	3.10^{-6}
Sm	1780	Nb	8.10^{-9}
Dy	19	Ta	9.10^{-11}
Y	$3,4.10^{-2}$	W	2.10^{-12}
Zr	2.10^{-6}		

TABLEAU II.

Oxyde.	$-\Delta G_f^0$ (2000° K).	Oxyde.	$-\Delta G_f^0$ (2000° K).
1/3 La_2O_3	97,2	1/2 ThO_2	101,8
1/3 Sm_2O_3	98,5	1/5 Nb_2O_5	51
1/3 Dy_2O_3	103	1/5 Ta_2O_5	57,5
1/3 Y_2O_3	106,3	1/3 WO_3	28,8
1/2 ZrO_2	86,8		

TABLEAU III.

Carbure.	$-\Delta G_f^0$ (2000° K).	Carbure.	$-\Delta G_f^0$ (2000° K).
1/2 LaC_2	0,2 ? (*)	1/2 ThC_2	20
1/2 CeC_2	0,4 ? (*)	Nb C	32,2
1/2 PrC_2	4,5 ? (*)	Ta C	34,4
1/2 NdC_2	10 ? (*)	WC	14,3
Zr C	43,6		

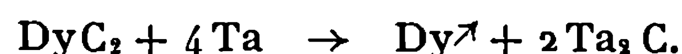
(*) Valeurs extrapolées.

Les préparations sont effectuées à diverses températures (1500 à 1800°C) et contrôlées ensuite par diffraction des rayons X. On observe deux phases, celle du dicarbure (6) et celle du sesquioxyde qui décroît lorsque la température de traitement augmente; elle disparaît à 1800°C. A cette température pour une durée de chauffage de 30 mn, la perte en dysprosium par dissociation du carbure est inférieure à 2 %.

Ces résultats concordent avec ceux de Makarenko et Kvas (7).

Le dicarbure de dysprosium de couleur jaune d'or est obtenu fritté mais bien cristallisé; il contient : Dy, 85,3 % ; C total, 14,6 %; C libre, 2,5 %.

B. DÉPLACEMENT DU DYSPROSIUM DE SON DICARBURE PAR LE TANTALE. — Les proportions de dicarbure et de tantale correspondent à la réaction



$$DyC_2 + 4Ta \rightarrow Dy\nearrow + 2Ta_2C.$$

En réalité il se forme les deux carbures de tantale TaC et Ta_2C; il y a donc un léger excès de tantale, nécessaire pour réagir avec le carbone libre.

La carbure finement broyé en atmosphère d'argon sec est mélangé à la poudre de tantale à 99,7 %, puis pastillé et introduit dans le creuset de

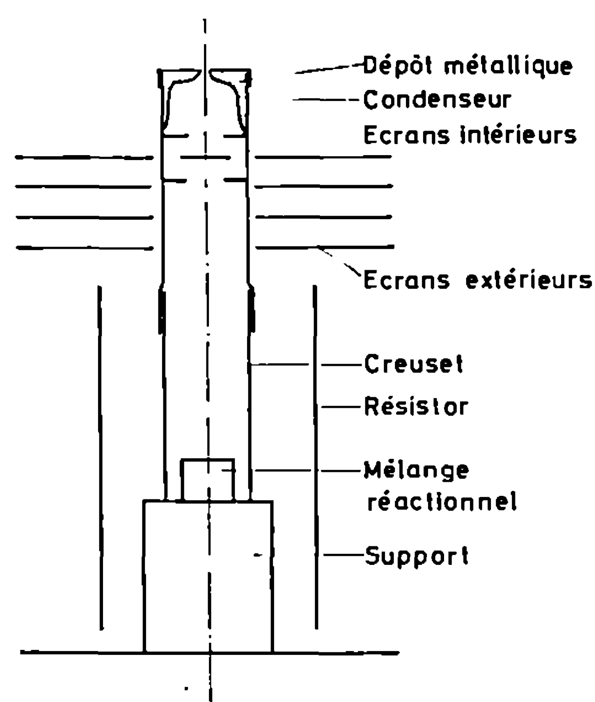


Fig. 1.

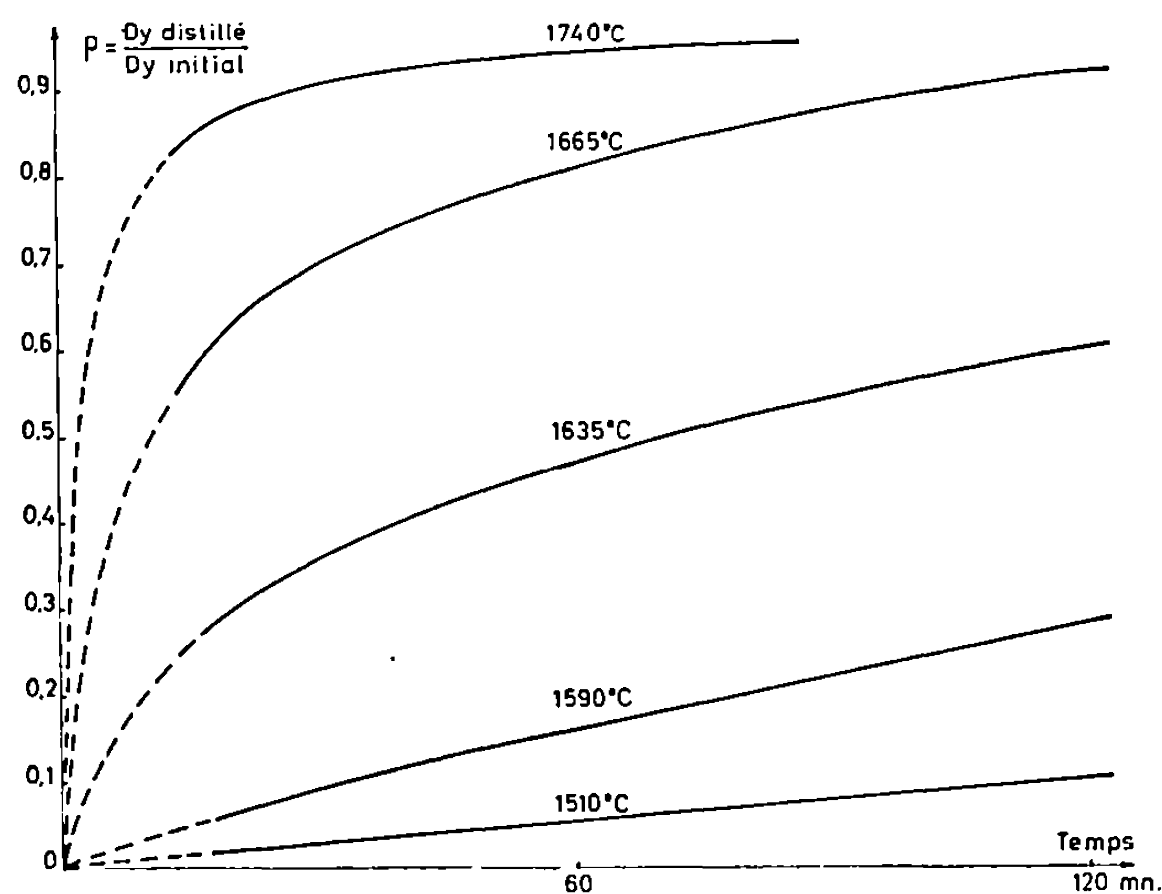


Fig. 2.

réaction surmonté d'un condenseur muni d'écrans intérieurs (*fig.* 1); l'ensemble est en tantale. La charge introduite dans un four à résistance de tungstène est d'abord dégazée entre 1300 et 1400°C, puis portée progressivement à la température d'expérience.

Les résultats des différents essais sont représentés sur la figure 2. La vitesse de la réaction, sensible dès 1400°C, reste assez faible jusqu'à 1600°C et augmente très rapidement au-delà. A 1750°C la réaction est presque

complète après une heure de chauffage et le rendement en dysprosium condensé par rapport au métal présent dans le carbure est voisin de 95 %.

Le rendement global des deux opérations (préparation du carbure, puis du métal) est très élevé; on obtient à 1750°C une quantité de métal distillé représentant environ 90 % du métal engagé dans l'oxyde initial. Avec le matériel utilisé une opération donne environ 10 g de dysprosium métallique.

L'analyse des métalloïdes dans le métal préparé a été effectuée par le laboratoire du Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses; on a les résultats suivants :

O_2 : 250.10^{-6}, N_2 : 15.10^{-6}, $H_2 < 2.10^{-6}$, C : 200.10^{-6}.

Après une distillation à 1500°C, au voisinage du point de fusion, on obtient

O_2 : 80.10^{-6}, N_2 : 13.10^{-6}, H_2 : $< 2.10^{-6}$, C : 30.10^{-6}.

Le tantale n'est pas décelé par la fluorescence des rayons X.

Les expériences précédentes montrent que cette nouvelle méthode de préparation des métaux des terres rares donne, dans le cas du dysprosium, à la fois d'excellents rendements et un métal de bonne pureté, en particulier à faible titre en oxygène. La suite des expériences avec d'autres métaux permettra de définir les limites de son utilisation dans le groupe des terres rares.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) A. H. DAANE, D. H. DENNISON et F. H. SPEDDING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2272-2273.

(2) CH. H. LA BLANCHETAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2785; *Proceedings of the Fourth Conference on Rare Earths Research*, Phœnix, Arizona, 22-25 avril 1964.

(3) E. H. KOBISK et W. B. GRISHAM, *Seventh Rare Earths Research Conf.*, 1968, Coronado, Californie.

(4) G. SCHIFFMACHER, G. MALÉ et F. TROMBE, *Conf. C. N. R. S., Les Éléments des Terres rares*, Paris, 1969, I, p. 89.

(5) C. E. HABERMANN, A. H. DAANE et P. E. PALMER, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965.

(6) K. A. GSCHNEIDNER Jr, *Thèse*, 1957.

(7) G. N. MAKARENKO et O. F. KVAS, *Porosh. Met.*, 7, n° 8, 1967, p. 34-38.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire*
du C. N. R. S.,
66-*Odeillo*,
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surface spécifique des vanadates de chrome.* Note (*) de Mme **Danièle Olivier** et M. **Jean-Luc Bourgeois**, présentée par M. Georges Champetier.

Les différents paramètres influant sur la surface spécifique des vanadates de chrome sont étudiés : nature du vanadate de chrome, degré d'hydratation, vitesse de déshydratation, organisation du réseau cristallin. Les aires spécifiques des vanadates préparés dans les meilleures conditions sont : 140 m²/g pour le pyrovanadate $Cr_6V_4O_{20,3}$, 52 m²/g pour l'orthovanadate $CrVO_{3,8}$, 23 m²/g pour le μoxométavanadate $Cr_2V_4O_{13}$ et 16 m²/g pour le métavanadate CrV_3O_9.

Les poudres étudiées sont les produits de la déshydratation sous vide secondaire (10^{-5} Torr) des vanadates de chrome hydratés dont la préparation a été décrite antérieurement [(1) à (4)].

Technique expérimentale. — Nous utilisons comme technique de mesure de surface celle du flux continu, dont le procédé a été décrit par Nelson et Eggersten (5). L'hélium sera le gaz vecteur, et suivant les cas, l'azote ou l'argon serviront d'adsorbat. Nous adopterons les valeurs suivantes pour la section de la molécule d'adsorbat : $\sigma_{(N_2)} = 16{,}2$ Å² pour l'azote et $\sigma_{(A)} = 16{,}6$ Å².

L'entassement des atomes d'argon à l'état adsorbé est très sensible à la nature chimique et à la texture de l'adsorbant; son utilisation est très controversée. Cependant, dans le cas des métavanadates de chrome nous avons observé une diminution du volume de gaz adsorbé avec l'augmentation de la pression partielle de l'azote : ce phénomène peut s'expliquer par le blocage des pores de l'adsorbant par la présence de molécules chimisorbées. C'est pourquoi pour ces composés nous avons préféré utiliser l'argon à cause de sa plus grande inertie chimique.

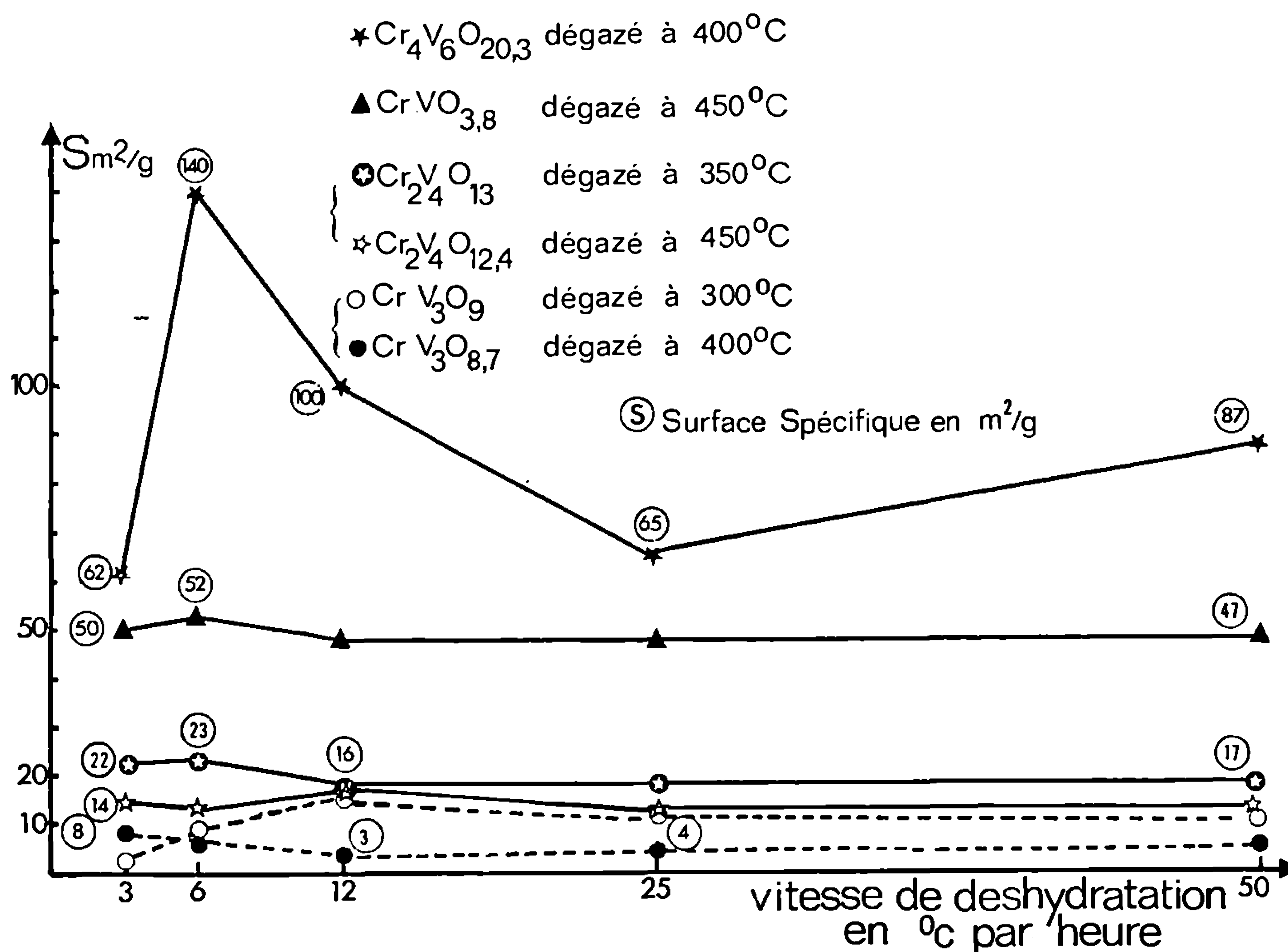
Un montage mis au point par nos soins permet de déshydrater *in situ* les échantillons dans la cellule de mesure à des vitesses de chauffage variant entre 3 et 50°C/h et sous un vide de 10^{-5} Torr. Les échantillons sont ensuite dégazés 12 h (temps qui correspond à l'obtention d'un échantillon de poids constant) à un isotherme dont la température correspond à un composé toujours anhydre mais soit amorphe, soit organisé mais avec un désordre partiel dû au départ de certains atomes d'oxygène du réseau cristallin (6).

Le calcul de la surface est effectué par la méthode BET : les transformées obtenues en portant $p/V(p_0 - p)$ en fonction de p/p_0 seront étudiées dans un domaine de pressions relatives comprenant la valeur

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_m = \frac{\sqrt{c} - 1}{c - 1},$$

où $(p/p_0)_m$ est la pression relative correspondant à l'établissement d'une couche d'adsorbat unimoléculaire; c'est une constante proportionnelle

à exp $[(E_1 - E_L)/RT]$; E_1 étant la chaleur d'adsorption de l'adsorbat dans la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. La pression de vapeur saturante de l'adsorbat : p_0, sera dans le cas de l'argon considérée comme égale à la tension de vapeur de l'argon liquide surfondu à — 195,5°C. Lorsque nous utilisons l'azote comme adsorbat p_0 de l'azote



Surface spécifique des vanadates de chrome.

est lue directement sur un manomètre à mercure qui mesure la pression de vapeur saturante de l'azote à la température du bain d'azote liquide utilisé.

Résultats expérimentaux et discussion. — Les données expérimentales sont résumées sur la figure.

A 300°C les métavanadates de chrome sont amorphes, à 400°C ils sont cristallisés [1]. On observe que pour une vitesse de déshydratation supérieure à 6°C/h, la cristallisation entraîne une diminution de l'aire spécifique. La vitesse de déshydratation influe peu sur la valeur de cette aire, cependant un traitement prolongé à une température voisine de 300°C entraîne une diminution de l'aire d'adsorption sans doute due à une organisation partielle du réseau.

De même, les μ-oxométavanadates amorphes (dégazés à 350°C) ont une surface plus grande que celle de ces composés cristallisés (450°C) même

quand le réseau de ceux-ci a été partiellement désorganisé par le traitement sous vide ([6]).

La surface des orthovanadates de chrome est plus importante, 52 m²/g. Les composés hydratés contiennent surtout de l'eau de structure qui ne part qu'à haute température (450°C) : la vitesse de déshydratation n'a pas d'influence sur la valeur de la surface spécifique.

Les pyrovanadates de chrome sont beaucoup plus hydratés que les autres vanadates de chrome : $14{,}5\,H_2O$. Une partie importante de cette eau est faiblement liée et part à basse température ([3]) : nous pouvons observer, d'une part, l'importance de la surface spécifique de ces composés qui atteint 140 m²/g dans les meilleures conditions (6°C/h) et la grande influence de la vitesse de déshydratation sur la valeur de cette aire puisqu'elle peut passer du simple au double.

Nous avons donc montré que de nombreux paramètres influent sur la valeur de la surface spécifique des vanadates de chrome : degré d'hydratation, la nature de l'eau fixée, la vitesse de déshydratation dans le cas de l'eau faiblement liée, et enfin l'organisation du réseau cristallin. Il est important de connaître le sens de la variation de ces différents facteurs en vue de la préparation de masses catalytiques de la plus grande surface possible.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. Amiel, D. Olivier et M. Dessolin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1045.
(2) D. Olivier, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1176.
(3) D. Olivier et P. Rabette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1451.
(4) K. Brandt, *Arkw. Kemi Mineral. Geol.*, 17 A, n° 6, 1943, p. 1.
(5) F. M. Nelson et F. T. Eggersten, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1387-1390.
(6) D. Olivier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1030.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie
des Solides,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution thermique des zéolites synthétiques de type 4 A. Étude, par dilatométrie, de la formation de carnégiéite.* Note (*) de M. **Michel Murat**, présentée par M. Jean Wyart.

La carnégiéite, qui apparaît au cours de l'évolution thermique des zéolites 4 A, présente une transformation α-β du second ordre vers 670°C, donc une discontinuité de dilatation thermique à cette température. On utilise cette propriété pour étudier sa cinétique de formation, de cristallisation et de disparition au profit de la néphéline en fonction des conditions de traitement thermique.

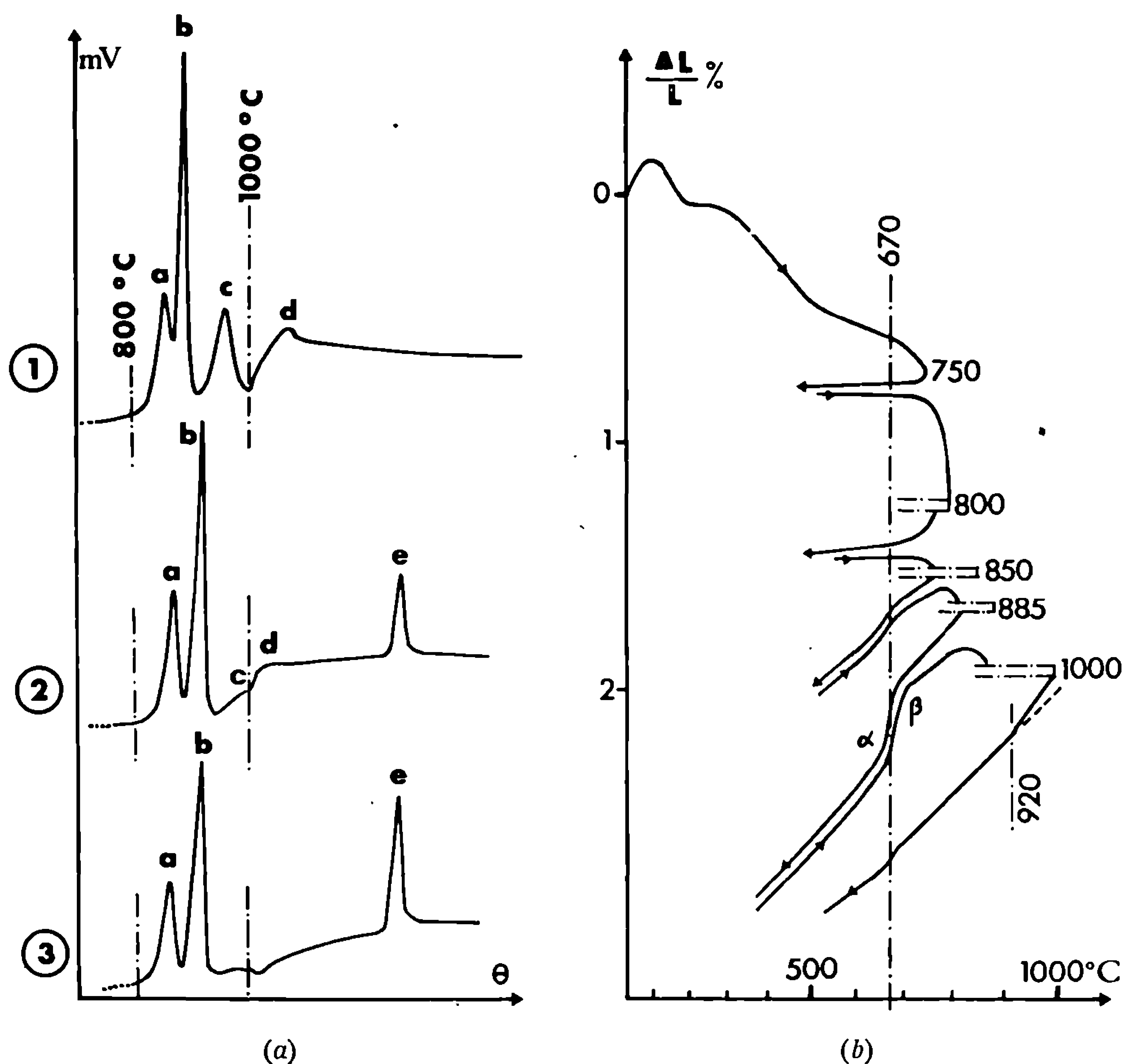
Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé l'intérêt présenté par l'étude des courbes « dilatation-retrait » associée à celle de l'évolution thermique des zéolites naturelles et synthétiques. Nous avons en particulier mis en évidence dans le cas des zéolites synthétiques NaA, NaX et NaY, un retrait marqué à partir de 650°C que nous avons attribué à une modification superficielle, phénomène difficilement décelable par A. T. D. et associé à la disparition de certaines propriétés d'adsorption ([2]). Nous étudions ici le comportement des zéolites 4 A entre 650 et 1 000°C.

Les thermogrammes A. T. D. ([3]) manifestent généralement trois effets exothermiques successifs *a*, *b*, *c* (*fig.* 1 *a*). Les deux premiers correspondent respectivement à l'apparition de carnégiéite amorphe et à sa cristallisation. L'effet *c*, qui n'apparaît pas toujours (sa présence est liée à la composition de la zéolite) traduit la formation de néphéline aux dépens de la carnégiéite, réaction dont la cinétique est d'autant plus rapide que la valeur du rapport silice-alumine est plus proche de la valeur 2 théorique ([4]). Sa présence n'est pas systématique lorsque l'on étudie des zéolites synthétisées au laboratoire ($SiO_2/Al_2O_3 \simeq 1,85$) ([5]) (*fig.* 1 *a*), par contre les pics *a* et *b* sont toujours présents, la température du maximum de *a* n'est pas sensiblement affectée par des variations de composition.

Nous avons réalisé une première série d'essais dilatométriques dans les conditions de traitement thermique utilisées pour l'A. T. D. (montée linéaire de température programmée à 300°/h). Les cycles thermiques (échauffement-refroidissement) sont limités à 750, 800, 850, 885 et 1000°C. Le chauffage est stoppé dès que l'on atteint la température désirée. Entre 800 et 1000°C la contraction peut atteindre 20 % ([4]). On traite donc toujours deux échantillons consolidés identiques, numérotés 1 et 2, placés côte à côte, le premier en appui contre le poussoir en silice solidaire du mécanisme d'enregistrement des variations dimensionnelles. Lorsque l'on sort des limites de mesures de l'appareillage au cours d'un traitement limité à une température θ donnée, on refroidit l'échantillon jusqu'à 25°C, on réajuste sa longueur à 65 mm en prélevant un morceau du barreau n° 2 et on enregistre la courbe dilatométrique entre 25°C et θ' au chauffage lors du cycle ther-

mique ultérieur. On peut observer ainsi d'éventuelles discontinuités de dilatation manifestées par la phase formée à la température θ lors du traitement thermique précédent.

C'est précisément le cas pour la carnégiéite, $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$, dont la structure cristalline est voisine de celle de la cristobalite ([6]) et qui



(a) (b)

Fig. 1 *a*. — Thermogrammes A. T. D. entre 800 et 1000°C, puis au refroidissement de trois zéolites 4 A (SiO_2/Al_2O_3 voisin de 1,85).

Fig. 1 *b*. — Courbes dilatométriques d'une zéolite 4 A en programmation thermique 300°/h.

présente une transformation α-β (du second ordre) ([7]), réversible vers 650-670°C. La discontinuité dans la variation $C_p = f(\theta)$ de la chaleur spécifique se traduit par l'effet thermique *e* en A. T. D. (*fig.* 1 *a*). Il doit lui correspondre une discontinuité dans la variation du coefficient de dilatation, ce que nous observons effectivement sur la figure 1 *b*. Cette discontinuité est de faible intensité étalée en température lorsque le traitement thermique de la zéolite est stoppé en 850°C, mais beaucoup plus intense lorsqu'il est

stoppé à 885°C. Après traitement à 1000°C, nous n'observons au refroidissement qu'un changement de pente vers 920°C au niveau du pic *d* observé en A. T. D. (*fig.* 1 *a*). que nous attribuons à une transformation polymorphique de la néphéline. Les essais en programmation linéaire de température rendent donc très nettement compte des transformations successives

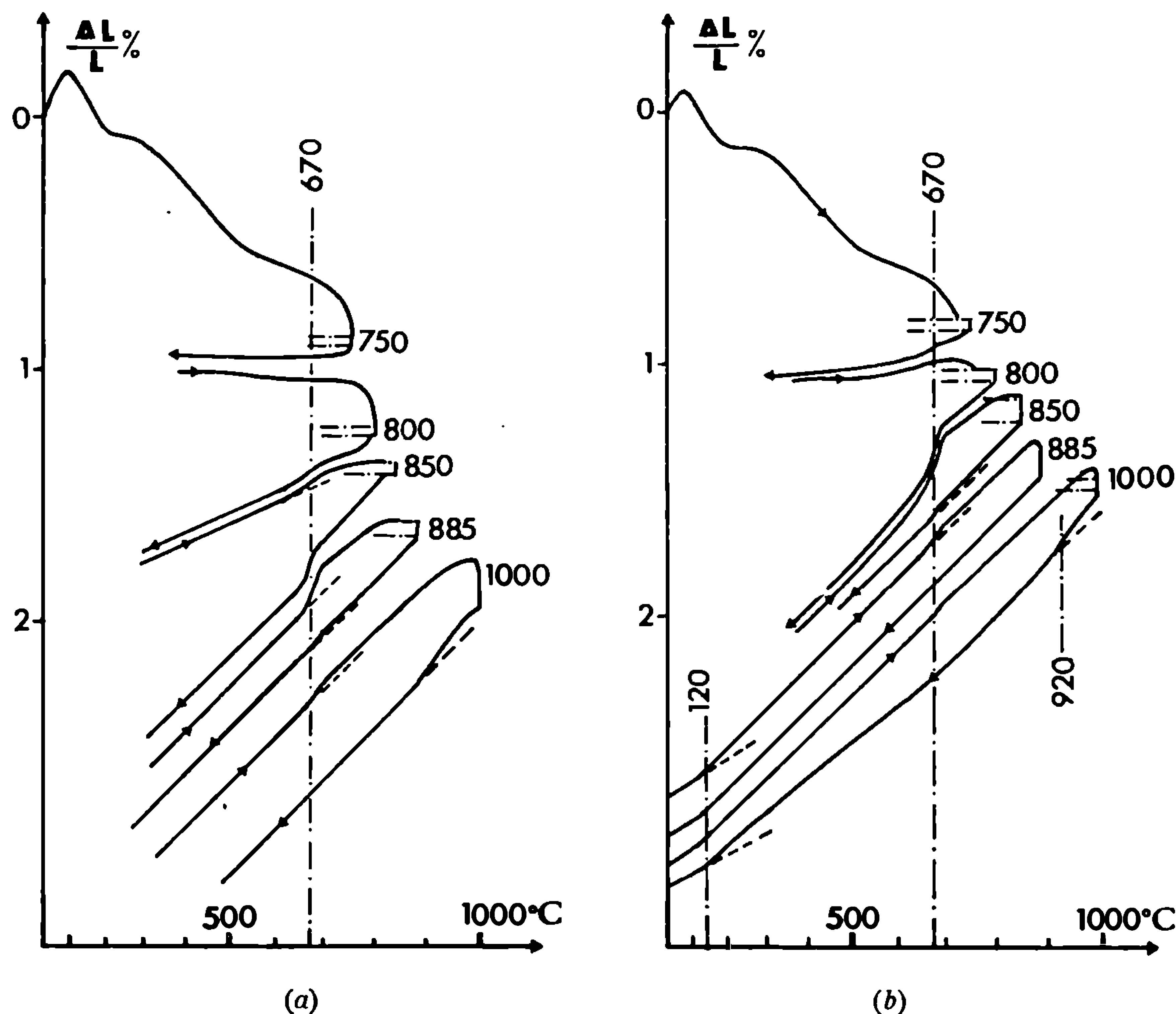


Fig. 2. — Courbes dilatométriques d'une zéolite 4 A maintenue *in situ* soit 1 h (*fig.* 2 *a*), soit 3 h (*fig.* 2 *b*) à la température θ indiquée.

d'une zéolite entre 700 et 1000°C, à savoir : zéolite 4 A→carnégiéite amorphe → carnégiéite cristallisée → néphéline. La dernière transformation n'est pas toujours totale dans le cas des zéolites 4 A synthétiques étudiées ici ($SiO_2/Al_2O_3 \simeq 1,85$), ce qui explique que nous retrouvions assez souvent au refroidissement après traitement à 1000°C, une discontinuité de dilatation de très faible intensité à 670°C.

Afin de déterminer la température de formation de la carnégiéite, nous avons soumis la zéolite à des cycles thermiques successifs en la maintenant dans le dilatomètre aux températures de 750, 800, 850, 885 et 1000°C

pendant 1 ou 3 h. Les résultats (*fig.* 2) permettent de faire les observations suivantes :

a. La cinétique de formation de la carnégiéite est lente : on ne décèle la présence de cette phase qu'après 3 h de traitement à 750°C, ce qui confirme les résultats de Thomas et coll. ([2]).

b. Après 1 h de traitement à 850°C on constate que l'intensité de la discontinuité de dilatation β-α au refroidissement est moins importante que celle que l'on avait observée en traitement dynamique à 885°C (*fig.* 1 *b*). Elle devient très faible lorsque la zéolite est traitée à 885°C pendant 1 h. On peut donc considérer que les deux phénomènes d'apparition et de cristallisation de la carnégiéite sont concurrentiels lorsque la zéolite est soumise à des traitements isothermes prolongés entre 750 et 850°C.

c. Après 3 h de traitement à 850°C on ne décèle que difficilement la présence de carnégiéite dans le cas des zéolites étudiées : elle s'est donc transformée en néphéline et le retrait associé à cette réaction est beaucoup moins important (0,6 %) que celui associé aux deux phénomènes concurrentiels cités plus haut. Le domaine de formation de la carnégiéite est donc limité à un intervalle très étroit de température entre 750 et 850°C. Des écarts de composition autour de la valeur $SiO_2/Al_2O_3 = 1,85$ n'ont d'influence que sur la cinétique d'apparition de la néphéline aux dépens de la carnégiéite.

d. La néphéline présente deux discontinuités de dilatation situées respectivement à 920 et 120°C.

Des essais parallèles en cours sur zéolites NaX, NaY et NaZ doivent permettre de préciser la nature et les domaines de stabilité des phases haute température qui résultent de l'effondrement de la structure de ces silico-aluminates.

(*) Séance du 5 avril 1971.

([1]) M. Murat, *Comptes rendus*, 270, série D, 1970, p. 1657.

([2]) J.-L. Thomas, *Thèse*, Lyon, 1970; J.-L. Thomas, M. Mange et C. Eyraud, *Second Int. Conf. on molecular Siewe Zeolites*, 8-11 septembre 1970, Worcester, Massachusetts, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1970, p. 748-753.

([3]) M. Murat, M. Mange, J.-L. Thomas et C. Eyraud, *Chim. Anal.*, 52, 1970, p. 57-63.

([4]) A. S. Berger et L. K. Yakoblev, *J. Prikl. Khim.*, 38, (6), 1965, p. 1240.

([5]) M. Murat, *J. Thermal Anal.*, 1971 (sous presse).

([6]) M. Z. Buerger, *Amer. Miner.*, 39, 1954, p. 600.

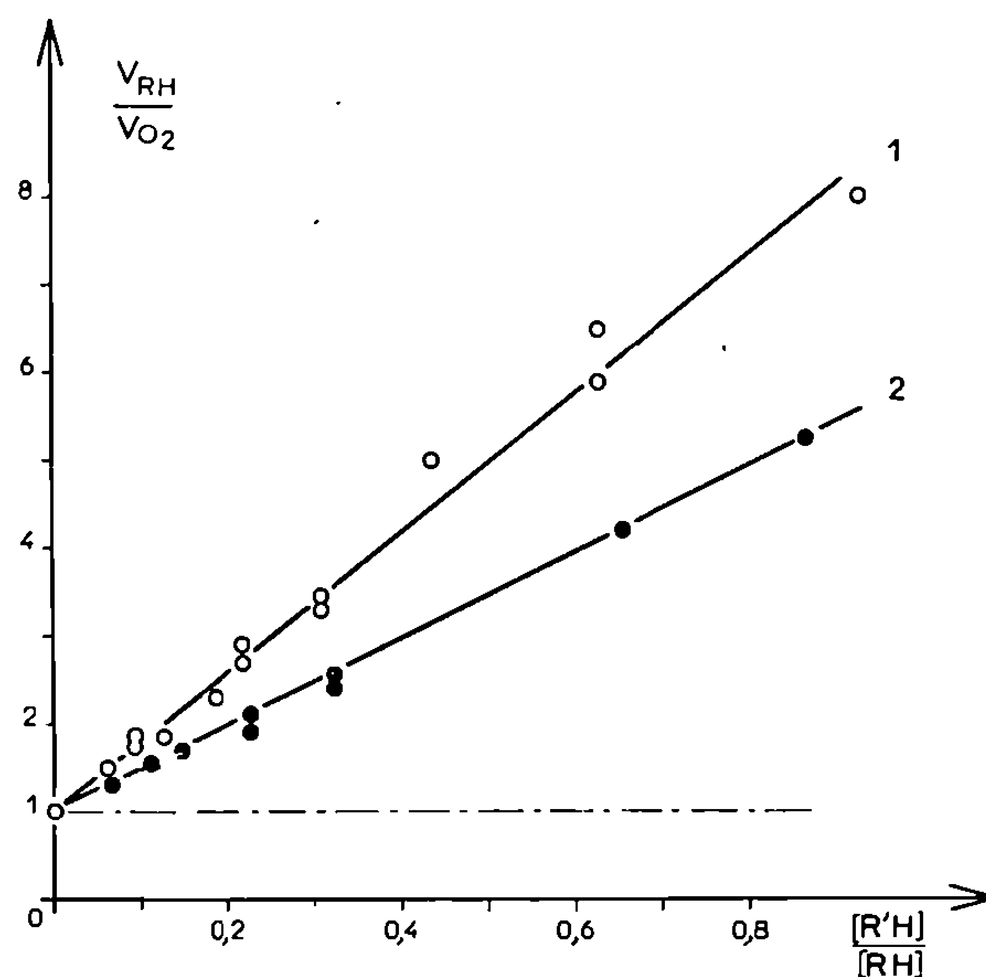
([7]) N. Z. Bowen et J. W. Wreig, *Amer. J. Sci.*, 10, 1925, p. 204.

(*Université Claude Bernard,*
Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et Génie chimique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Inhibition, par des alcools secondaires, de la photo-oxydation de l'heptanal en phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean-Claude André** et **Jacques Lemaire**, présentée par M. Maurice Letort.

Par mesure de la vitesse de consommation d'oxygène à pression constante, on étudie l'influence inhibitrice d'alcools secondaires sur la photo-oxydation de l'heptanal en phase liquide. On propose un schéma cinétique, qui rend compte quantitativement des résultats expérimentaux.

Les alcools primaires et secondaires sont des inhibiteurs de l'oxydation de certaines substances organiques, comme le cumène ([1]) et l'éthanal ([2]). Le mécanisme de l'inhibition, par les alcools, de l'oxydation thermique ou photochimique des aldéhydes, n'a jamais été examiné en détail; il nous a



RH = heptanal; θ = 5°C; p_{O_2} = 450 mm de mercure.
(1) R'H ≡ 2-pentanol;
(2) R'H ≡ cyclohexanol.

semblé intéressant, dans le cadre plus général d'études de « co-oxydation », d'examiner la photo-oxydation de l'*heptanal* en phase liquide, en présence d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires. Nous présentons, dans cette Note, les résultats concernant l'inhibition de cette photo-oxydation par le *cyclohexanol* et le 2-*pentanol*. Nous ne citerons que très accessoirement les résultats correspondant à l'emploi d'autres alcools.

Résultats expérimentaux. — Comme le montre la figure, le rapport de la vitesse initiale V_{RH} d'oxydation de l'aldéhyde seul à la vitesse initiale V_{O_2} de consommation d'oxygène par le mélange d'heptanal et d'alcool

(mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que V_{RH}) est une fonction linéaire du rapport (R'H)/(RH) (R'H désigne l'alcool et RH l'heptanal).

L'ordonnée à l'origine de la droite représentative est voisine de 1 :

$$\frac{V_{RH}}{V_{O_2}} \simeq 1 + E\,\frac{(R'H)}{(RH)}.$$

Le coefficient E permet d'évaluer l'efficacité inhibitrice d'un alcool (*cf.* tableau I).

TABLEAU I.

$\theta = 5^{\circ}C$; $p_{O_2} = 450$ mm de mercure; $(RH) \simeq 5$ mole.l^{-1}.

R'H.	3-méthyl 3-pentanol.	1-hexanol.	2-pentanol.
E	0,4	7,5	8

R'H.	2-propanol.	Cyclohexanol.	3-octanol.
E	5	5	3,7

L'efficacité inhibitrice E diminue quand la pression d'oxygène décroît ou quand la température augmente.

On peut définir, à partir de V_{O_2}, un « ordre » n par rapport à la vitesse d'amorçage v (v représente la vitesse de décomposition, en radicaux libres, de l'aldéhyde excité) par

$$V_{O_2} = k v^n.$$

Cet ordre varie de 0,5 [quand (R'H) = 0, l'heptanal s'oxydant alors selon un mécanisme en chaînes longues] à 1, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

$\theta = 5^{\circ}C$; $p_{O_2} = 450$ mm de mercure.

(cyclohexanol)/(heptanal)	0	0,13	0,26	0,64	1,04	1,3
n	0,5	0,6	0,68	0,79	0,87	0,92
(2-pentanol)/(heptanal)	0	0,13	0,31	0,54	0,62	1,23
n	0,5	0,65	0,69	0,80	0,85	0,95

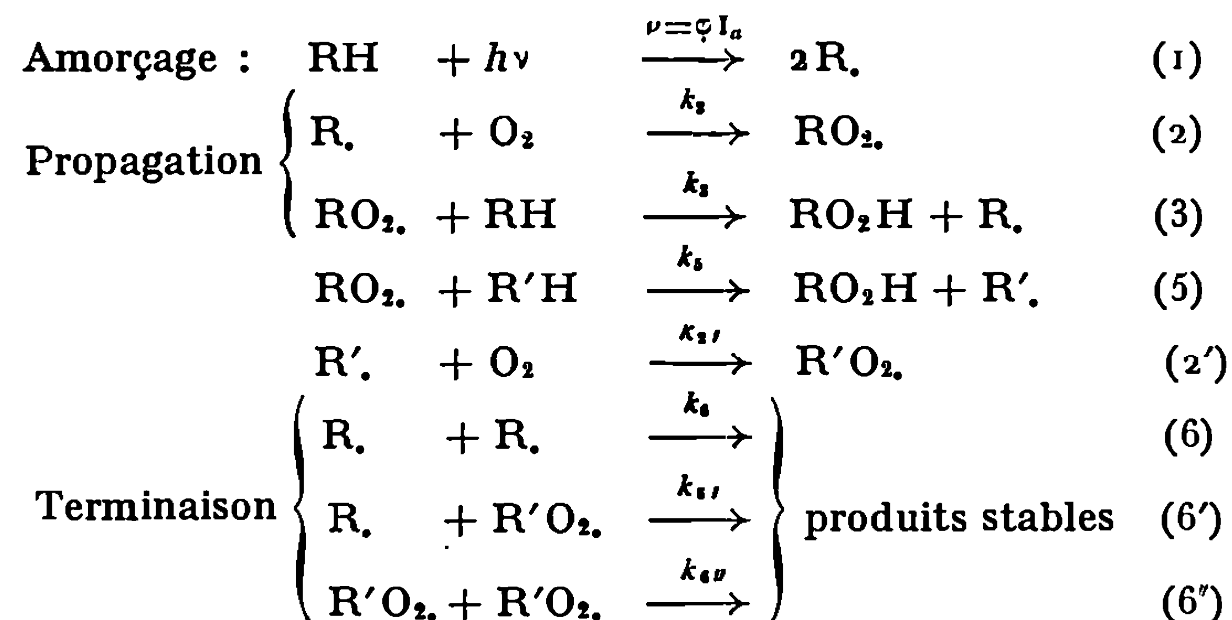
INTERPRÉTATION. — A la température ambiante, les alcools secondaires s'oxydent selon un mécanisme radicalaire en chaînes très courtes [(3), (4)]. Dans nos conditions expérimentales, les concentrations stationnaires des radicaux libres issus de l'alcool sont telles que

$$(R'O_2.) > (R'.).$$

Nous avons montré récemment ([8]) que, dans ces mêmes conditions expérimentales, l'oxydation en chaînes longues de l'heptanal implique les radicaux libres R. et $RO_2.$ issus de l'aldéhyde, en concentrations stationnaires telles que

$$(R.) > (RO_2.).$$

L'influence inhibitrice d'un alcool R'H peut alors être interprétée à l'aide du mécanisme suivant :



Ce schéma apparaît comme un cas limite d'un mécanisme plus général de co-oxydation; il suppose en particulier que les radicaux $R'O_2.$ n'extraient que très difficilement un atome d'hydrogène de l'aldéhyde et, *a fortiori*, d'un alcool.

Remarque. — Au cours de l'oxydation d'un alcool seul, les radicaux $R'O_2.$ participent en fait, dès 3°C, à deux processus compétitifs : ils peuvent soit extraire un atome d'hydrogène mobile de l'alcool, soit se décomposer thermiquement en une cétone et le radical $HO_2.$ ([8]). Les conséquences cinétiques du mécanisme proposé ne sont guères modifiées, si l'on tient compte de cette instabilité des radicaux $R'O_2.$.

Pour les faibles valeurs du rapport (R'H)/(RH), l'analyse du schéma cinétique conduit à la relation

$$\frac{V_{RH}}{V_{O_2}} = 1 + \frac{k_5}{k_3}\frac{V_{RH}}{2v}\frac{(R'H)}{(RH)},$$

si l'on suppose, en première approximation, que l'on a

$$k_{6'} = 2k_6^{\frac{1}{2}}k_{6''}^{\frac{1}{2}}.$$

Cette relation est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (*fig.*). L'efficacité inhibitrice d'un alcool est donc mesurée par

$$E = \frac{k_5}{k_3}\frac{V_{RH}}{2v}.$$

On peut alors interpréter les variations de cette efficacité avec la pression d'oxygène (dans le domaine d'étude, V_{RH} est sensiblement proportionnelle à la pression d'oxygène) et avec la température.

On peut également calculer à partir du schéma cinétique l'expression de n :

$$n = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_5}\,\frac{2v}{V_{RH}}\,\frac{(RH)}{(R'H)}}\right].$$

Quand (R'H)/(RH) croît, n augmente de 0,5 à 1.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) M. Durup, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 476.
(2) J. B. Farmer et C. A. Mc Dowell, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 624.
(3) T. Kwan et M. Kamiya, *International Conference on Photochemistry*, Tokyo, 1965.
(4) J.-C. André, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, 1968.
(5) J.-C. André, F. Baronnet, M. Niclause et J. Lemaire (à paraître).
(6) J.-C. André et J. Lemaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4231.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle
et *Laboratoire de Photochimie,*
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Incidences de la variation du coefficient de transfert avec le potentiel sur l'équation polarographique de la décharge irréversible d'ions métalliques complexés.* Note (*) de M. **Jean Piro**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application des théories du type de celles de Marcus à la décharge d'ions métalliques complexés permet de démontrer que le coefficient de transfert n'a sa valeur théorique qu'au potentiel standard de l'ion réduit et de déduire théoriquement certaines équations polarographiques.

L'équation classique la plus générale qui donne la variation du courant en fonction du potentiel, pour une décharge polarographiquement irréversible d'un cation en présence de complexant, a été donnée par Matsuda et Ayabe ([1]) et revue par Bennes ([2]) :

$$\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} = \frac{\sum_0^N \beta'_v C_X^0}{\sum_0^N \beta'_p C_X^p . 0,886 \frac{\sqrt{t_1}}{\sqrt{D_c}} k_f^p}, \tag{1}$$

où β'_v est la constante de formation du complexe MX_v; k_f^p, la constante de vitesse d'échange d'électron relative au complexe MX_p; D_c, la constante de diffusion du cation en milieu complexant.

Par ailleurs, l'application de la théorie de Marcus ([3]) à la détermination des constantes de vitesse conduit à écrire ([4]) :

$$k_f^p = \Lambda'_p \exp - \frac{nF}{RT} \int_0^{\eta'_p} \alpha_p \, d\eta'_p, \tag{2}$$

où Λ'_p est la constante de vitesse de la réduction du complexe MX_p au potentiel standard E_p^0, non corrigée pour les effets de la couche double,

$$\eta'_p = E - E_p^0 \tag{3}$$

et

$$\alpha_p = \frac{1}{2} + \frac{nF}{2\lambda_p}\eta'_p - \frac{nF}{2\lambda_p}\varphi_2 + \frac{d\varphi_2}{d\eta}\left[\frac{Z}{n} - \frac{1}{2} - \frac{nF}{2\lambda_p}\eta'_p + \frac{nF}{2\lambda_p}\varphi_2\right], \tag{4}$$

avec λ_p un facteur énergétique de réorganisation des couches internes et externes de l'ion étudié [([3]), ([4])] et φ_2 le potentiel de la couche double sur

le plan de moindre approche de l'électrode, généralement confondu avec celui d'Helmholtz. Cette équation permet de constater que α n'est égal à 0,5 qu'au potentiel E_p^0.

Si on considère le cas où plusieurs complexes se déchargent simultanément, il est nécessaire de prendre un même potentiel de référence, or

(5) $$E_0^p = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \beta'_p,$$

d'où

(6) $$\eta'_p = \eta'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \beta',$$

avec

$$\eta'_0 = E - E_0^0.$$

On peut donc écrire successivement :

(7) $$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = \sum_0^N \frac{\beta'_p C_X^p . 0,886 \sqrt{\frac{t_1}{D_c}} k_s'^p \exp\left(-\frac{nf}{RT}\int_0^{\eta'_0} \alpha'_p \, d\eta'\right)}{\sum_0^N \beta'_\nu C_X^\nu},$$

(8) $$k'_s = \Lambda'_p \beta_p^{-\left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{4\lambda_p} \ln \beta_p\right)},$$

(9) $$\alpha'_p = \frac{1}{2} + \frac{nF}{2\lambda_p}\eta'_0 + \frac{RT}{2\lambda_p}\ln\beta_p - \frac{nF}{2\lambda_p}\varphi_2 + \frac{d\varphi_2}{d\eta}\left[\frac{Z}{n} - \frac{1}{2} - \frac{nF}{2\lambda_p}\eta'_0 + \frac{RT}{2\lambda_p}\ln\beta_p + \frac{nF}{2\lambda_p}\varphi_2\right].$$

1. Cas général. — N complexes existent en solution et i complexes ($i \leqq N$) se déchargent. Si on connaît les valeurs des β'_p, l'équation générale peut être exploitée de façon identique à celle de Matsuda et Ayabe [1] ou de Bennes [2].

En effet, à potentiel (ou η'_0) constant on peut définir les équations

(10) $$II_0^{\eta'} = \sum_0^N \beta'_p C_X^p k_f'^p = 0,886 \sqrt{\frac{t_1}{D_c}} \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \frac{1}{\sum_0^N \beta'_\nu C_X^\nu}$$

et

(11) $$II_l^{\eta'} = \frac{II_{l-1}^{\eta'} - k_f'^{(l-1)} \beta'_{l-1}}{C_X}.$$

Ces équations extrapollées à o permettent d'obtenir $k_f'^0, k_f'^1, \ldots, k_f'^i$ au potentiel η'. En opérant à plusieurs potentiels, on peut obtenir les valeurs de α_i :

(12) $$\frac{d \ln k_f'^i}{n\mathrm{F}\, d\eta_0'} = \alpha_i'$$

et arriver ainsi à $k_s'^p$ ou Λ_p'.

Un cas particulier important est représenté par celui où un complexes, MX_N, prédomine en solution mais un autre, MX_p se décharge à l'électrode. Les équations deviennent successivement :

(13) $$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = 0{,}886\sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_c}}\,\frac{\beta_p'}{\beta_\mathrm{N}'}\,\mathrm{C}_\mathrm{X}^{(p-\mathrm{N})} k_s'^p \exp - \frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\int_0^{\eta'} \alpha_p'\, d\eta',$$

(14) $$\frac{d}{d \ln \mathrm{C_X}} \ln \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = \mathrm{P} - \mathrm{N}$$

et au potentiel de demi palier

(15) $$\frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\int_0^{(\eta_{1/2}')_c} \alpha_p'\, d\eta' = \ln 0{,}886\sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_c}}\, k_s'^p\,\frac{\beta_p'}{\beta_\mathrm{N}'} + (\mathrm{P} - \mathrm{N}) \ln \mathrm{C_X}.$$

Ces équations sont comparables à celles de Matsuda et Ayabe [(5), (6)], mis à part l'intégrale de o à $\eta_{1/2}'$ remplaçant la valeur $E_{1/2} - E_0$, classiquement utilisée.

2. Seul l'ion métallique non complexe se décharge. — Dans ce cas, l'équation (7) devient

(16) $$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = 0{,}886\sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_c}}\left(\sum_0^\mathrm{N} \beta_\nu' \mathrm{C}_\mathrm{X}^\nu\right)^{-1} k_s'^0 \exp - \frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\int_0^{\eta_0'} \alpha_0'\, d\eta'.$$

D'où on obtient au potentiel de demi-aplier :

(17) $$\sum_0^\mathrm{N} \beta_\nu' \mathrm{C}_\mathrm{X}^\nu = \exp\left[\frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}\int_{(\eta_{1/2}')_c}^{(\eta_{1/2}')_s} \alpha_0'\, d\eta' + \ln \frac{(i_d)_s}{(i_d)_c}\right].$$

Compte tenu de

(18) $$\sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_c}} = \sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_s}}\,\frac{(i_d)_s}{(i_d)_c},$$

où l'indice (s) indique ce qui concerne l'ion métallique non complexé

(19) $$\ln 0{,}886\sqrt{\frac{t_1}{\mathrm{D}_c}}\, k_s'^0 = \int_0^{(\eta_{1/2}')_s} \alpha_0'\, d\eta'.$$

On a déduit ainsi l'équation de Biernat [7] qui a déjà été utilisée [8] mais dont les origines semblaient jusqu'à présent avoir été plus intuitives que théoriques.

Ces résultats démontrent l'intérêt de l'application des théories du type de celles de Marcus aux problèmes électrocinétiques généraux et dans le cas particulier de la polarographie.

(*) Séance du 29 mars 1971.

[1] H. MATSUDA et Y. AYABE, *Reports gov. chem. Industrial Research Inst.*, Tokyo, 61, 1966, p. 315.

[2] R. BENNES, B. BALETTE et E. VERDIER, *J. Electroanal. Chem.*, 31, 1971.

[3] R. A. MARCUS, *J. Chem. Phys.*, 11, 1965, p. 679.

[4] J. PIRO, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

[5] H. MATSUDA et Y. AYABE, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 1164.

[6] R. BENNES, J. PIRO et E. VERDIER, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1385.

[7] J. BIERNAT, *Theory and structure of complex compounds*, Pergamon Press, London, 1964, p. 628.

[8] E. VERDIER et J. PIRO, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 213.

(Équipe Polarographique C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier,*
Hérault.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse des courbes capacité différentielle-potentiel des électrodes d'or au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium à différentes concentrations; étude de la densité de charge superficielle.* Note (*) de Mme NGUYEN VAN HUONG et M. JEAN CLAVILIER, présentée par M. Georges Champetier.

On analyse dans cette Note les courbes capacité différentielle-potentiel C(V) d'une électrode d'or au contact de solutions de fluorure de sodium. Les valeurs numériques de la capacité différentielle (C) au potentiel de charge nulle sont données aux concentrations comprises entre 4.10^{-2} M et $1,67.10^{-3}$ M et étudiées en fonction de la capacité différentielle de la couche diffuse. La densité de charge superficielle de l'électrode d'or q^{Au} est déterminée par les courbes C (V). On donne le réseau des courbes C (q^{Au}) pour les concentrations 4.10^{-2}; 2.10^{-2}, 10^{-2}, $7,5.10^{-3}$, 5.10^{-3} et $3,3.10^{-3}$ M. Le tableau des valeurs de la densité de charge de l'électrode d'or au contact d'une solution 10^{-2} M est donné en fonction du potentiel rationnel et ces valeurs sont comparées à celles du mercure au même potentiel rationnel. Le coefficient de rugosité des électrodes d'or est déterminé. L'ensemble des résultats contribue à établir que le modèle de couche double sans adsorption spécifique des ions de l'électrolyte est susceptible de s'appliquer au système or-NaF en solution aqueuse.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons présenté les courbes capacité différentielle-potentiel C(V) de l'électrode d'or au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium à différentes concentrations. Ces courbes étaient enregistrées en régime potentiodynamique au cours d'un balayage anodique du domaine de polarisation s'étendant du début de la réduction du solvant (— 1,0 V/e. c. s.) au début du dégagement de l'oxygène (+ 1,2 V/e. c. s.). L'oxyde superficiel se formant à chaque cycle entre + 0,6 et 1,2 V/e. c. s. était réduit au cours du balayage cathodique. Les courbes C(V) n'évoluaient pas avec le nombre croissant des cycles de polarisation imposés aux électrodes.

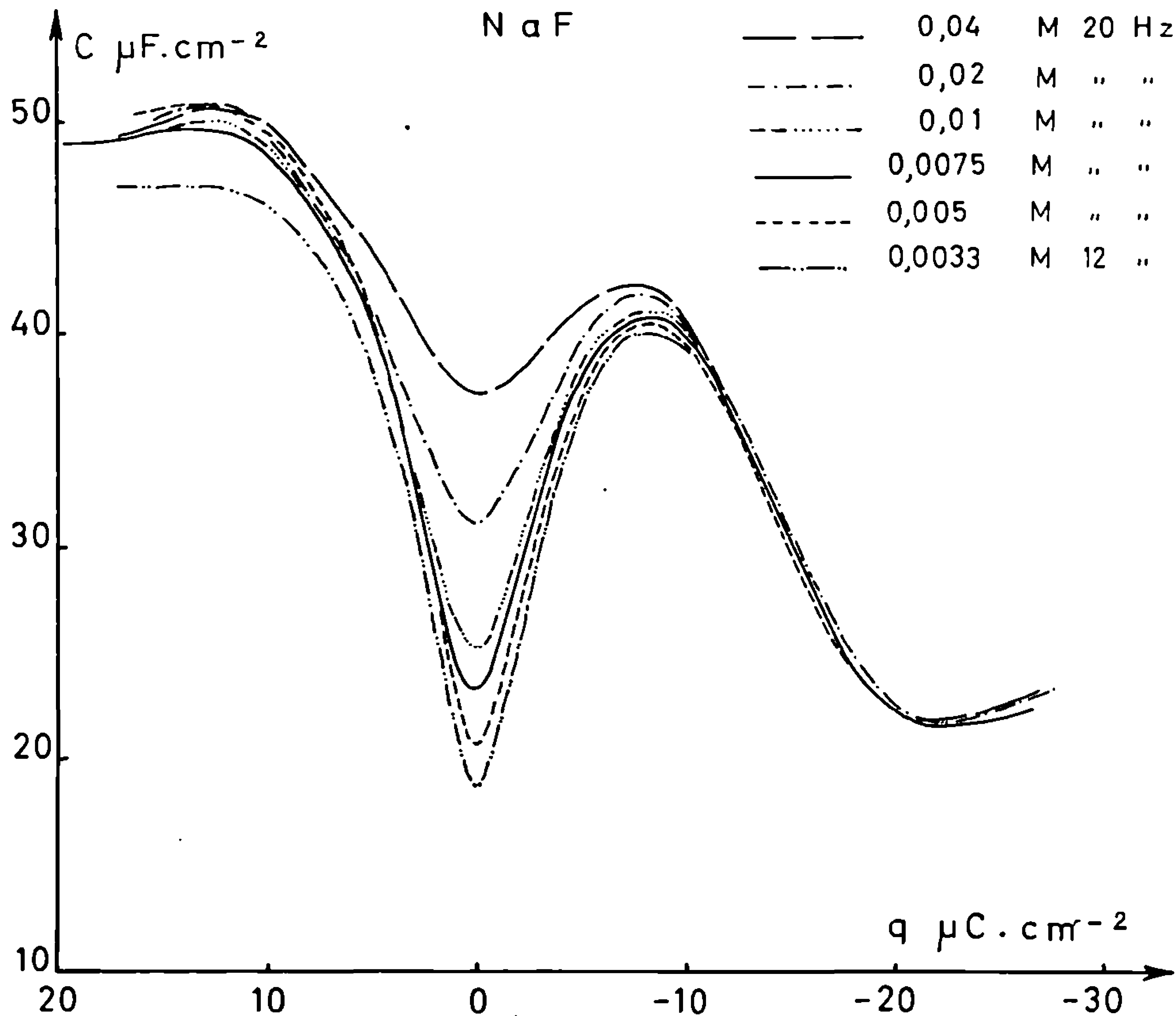
L'examen du réseau des courbes C(V) ([1]) permet de supposer, à partir de l'invariance du potentiel du minimum, dans les limites de la précision des mesures, qu'il ne devrait pas exister d'adsorption spécifique des ions du fluorure de sodium sur l'électrode d'or. Cependant les courbes C(V) ainsi obtenues ne vérifient pas directement toutes les conséquences du modèle de couche double sans adsorption spécifique pour lequel la relation entre la capacité différentielle mesurée C et la capacité différentielle de la couche diffuse C_d est

$$C^{-1} = C_i^{-1} + C_d^{-1}, \quad (1)$$

où la capacité différentielle de la couche interne C_i est fonction de la densité de charge de l'électrode et indépendante de la concentration de l'électrolyte ([2]).

Une façon de vérifier la relation (1) consiste à étudier à densité de charge superficielle constante la variation de C^{-1} en fonction de C_d^{-1} donnée par

la théorie de la couche diffuse pour différentes concentrations de l'électrolyte ([3]); dans ces conditions, C_i est une constante en raison des propriétés de cette grandeur rappelées précédemment. Nous avons appliqué cette méthode aux valeurs de la capacité différentielle figurant dans le tableau I, mesurées au potentiel de charge nulle :



Courbes de la capacité différentielle
en fonction de la densité de charge superficielle de l'électrode d'or.

TABLEAU I.

mole.l⁻¹.	4.10⁻².	2.10⁻².	10⁻².	7,5.10⁻³.	5.10⁻³.	3,3.10⁻³.	2,5.10⁻³.	1,67.10⁻³.
C (µF.cm⁻²).....	37,4	31,2	25,4	23,4	20,8	18,6	16,6	15,3
C_d..............	45,6	32,2	22,8	19,7	16,1	13,2	11,4	9,32

La loi de variation trouvée est bien linéaire, mais la pente expérimentale est égale à 0,5 alors que la relation (1) laisse prévoir une pente égale à l'unité.

On a alors calculé la densité de charge superficielle de l'électrode d'or q^{Au} définie par

$$q^{Au} = \int_{V_q}^{V} C(V)\, dV, \tag{2}$$

en intégrant les courbes C (V) à partir du minimum où la densité de charge superficielle est nulle (hypothèse de l'absence d'adsorption spécifique). Les résultats de ce calcul permettent de représenter le réseau des courbes de capacité différentielle en fonction de la densité de charge superficielle aux différentes concentrations étudiées. On constate que le maximum placé du côté cathodique du potentiel de charge nulle apparaît quelle que soit la concentration étudiée pour une valeur constante de la densité de charge $q^{Au} = -8\ \mu C.cm^{-2}$ alors que dans la représentation C(V) ce maximum se situe à un potentiel dépendant de la concentration de l'électrolyte. Il faut noter également la superposition des courbes $C(q^{Au})$ de $-11\ \mu C.cm^{-2}$ jusqu'à l'extrémité cathodique; dans cette même zone, la disposition des courbes C(V) dépend de la concentration de l'électrolyte.

On a porté sur le tableau II pour une solution 10^{-2} M en fluorure de sodium les valeurs de la densité de charge superficielle de l'électrode d'or (q^{Au}) ainsi que les densités de charge du mercure (q^{Hg}) déterminées à partir du tableau des valeurs donné dans la référence [2]. On a comparé pour les deux systèmes électrochimiques les densités de charges à une même valeur du potentiel rationnel φ en effectuant le rapport

$$\rho = \frac{q^{Hg}}{q^{Au}}. \tag{3}$$

Le tableau montre qu'il existe un grand domaine de polarisation entourant le potentiel de charge nulle contenant, en particulier, la totalité du domaine anodique où le coefficient ρ est constant, sa valeur moyenne étant très proche de 0,50 (φ compris entre + 0,5 et — 0,15 V).

TABLEAU II.

φ (V).	q^{Hg} (μC.cm⁻²).	q^{Au} (μC.cm⁻²).	ρ.	φ (V).	q^{Hg} (μC.cm⁻²).	q^{Au} (μC.cm⁻²).	σ.
+0,50...	10,85	21,80	0,50 ± 0,005	—0,20...	3,10	6,45	0,48 ± 0,005
+0,45...	9,50	18,90	0,50	—0,25...	4,05	8,45	0,48
+0,40...	8,20	16,45	0,50	—0,30...	4,95	10,55	0,47
+0,35...	6,95	14,00	0,50	—0,35...	5,85	12,45	0,47
+0,30...	5,70	11,50	0,495	—0,40...	6,73	14,20	0,475
+0,25...	4,50	9,05	0,50	—0,45...	7,60	15,70	0,485
+0,20...	3,35	6,80	0,495	—0,50...	8,40	17,10	0,49
+0,15...	2,30	4,60	0,50	—0,55...	9,18	18,40	0,50
+0,10...	1,43	2,85	0,50	—0,60...	10,00	19,55	0,51
+0,05...	0,62	1,25	0,49	—0,65...	10,80	20,70	0,52
—0,05...	0,65	1,30	0,50	—0,70...	11,60	21,85	0,53
—0,10...	1,40	2,80	0,50	—0,75...	12,35	22,90	0,54
—0,15...	2,23	4,50	0,495	—0,80...	13,15	24,0	0,55

La valeur commune 0,50 du coefficient obtenu, soit à densité de charge constante et à concentration variable, soit à concentration constante et

densité de charge variable peut s'interpréter en supposant que ce coefficient s'applique à la valeur de la surface géométrique des électrodes dans le calcul des grandeurs superficielles spécifiques. On est donc conduit à adopter pour les électrodes d'or utilisées dans ces expériences un coefficient de rugosité, rapporté à la surface du mercure liquide, égal à 2. D'après les résultats précédents, il est intéressant de constater qu'on pourra rendre compte des courbes C(V) ou C(q^{Au}) avec le modèle de couche double sans adsorption spécifique, en considérant la rugosité comme principal facteur d'hétérogénéité superficielle des électrodes d'or sphériques composées d'un nombre réduit de cristaux (mono- ou bicristallines) et en négligeant l'hétérogénéité cristalline de leurs surfaces.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 736.
(2) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, n° 19, 1954, p. 4819.
(3) R. Parsons et F. G. R. Zobel, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 333.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Variation de l'enthalpie libre de vaporisation d'un soluté avec la pression, et application à la détermination du temps de rétention de ce soluté.* Note (*) de MM. **Khelifa Abdeddaim, Sid-Ahmed Taleb-Ben-Diab** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le problème de la variation de l'enthalpie libre de vaporisation des solutés avec la pression est abordé, dans le cas de l'élution du soluté dans une colonne de chromatographie isotherme. En formulant l'hypothèse que la propagation du gaz vecteur est régie par la loi de Darcy, nous avons déterminé la variation le long de la colonne de plusieurs paramètres : la pression et la vitesse linéaire du gaz vecteur, l'enthalpie libre de vaporisation et le facteur de rétention R_f du soluté. Il nous a été ensuite possible de calculer la valeur du temps de rétention d'un soluté lorsque l'on tient compte de la variation de l'enthalpie libre de vaporisation du soluté avec la pression du gaz vecteur le long de la colonne.

Malgré l'introduction du facteur j par Martin [1] tenant compte de la variation de la vitesse linéaire du gaz vecteur le long de la colonne, la théorie de la rétention d'un soluté en chromatographie isotherme a été élaborée en utilisant uniquement les grandeurs thermodynamiques standard de vaporisation. Or, on constate d'une part que la pression du gaz vecteur à l'intérieur de la colonne est supérieure à la pression atmosphérique, et que d'autre part cette pression varie le long de la colonne.

Nous nous proposons donc d'élaborer une théorie générale de la rétention d'un soluté qui tienne compte de ces deux caractéristiques de la pression du gaz vecteur.

Nous formulerons plusieurs hypothèses :

— L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est réalisé.

— La vapeur du soluté et le gaz vecteur sont considérés comme des gaz parfaits.

— La vitesse de propagation du gaz vecteur est définie par la relation de Darcy, et la pression à la sortie de la colonne est égale à la pression atmosphérique.

— Le volume molaire du soluté liquide est négligeable devant le molaire du soluté gazeux.

— La concentration du soluté est très faible, dans le solvant et dans la phase gazeuse.

La vitesse d'élution du soluté de facteur de rétention R_{fx} au point d'abscisse x de la colonne, est définie par la relation classique

$$\frac{dx}{dt} = U_x R_{fx}, \qquad (1)$$

dans laquelle U_x est la vitesse linéaire du gaz vecteur en ce point.

Avec la quatrième hypothèse, la vitesse linéaire U_x du gaz vecteur est égale à

$$U_x = U_s P_s \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{-\frac{1}{2}}, \qquad (2)$$

P_s et U_s étant la pression et la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne de longueur L. P_e étant la pression du gaz vecteur à l'entrée.

Comme nous l'avons défini précédemment [3], le facteur de rétention d'un soluté est égal à

$$R_{fx} = \frac{\frac{N_g}{N_l} \exp - \frac{\Delta G_x}{RT}}{1 + \frac{N_g}{N_l} \exp - \frac{\Delta G_x}{RT}}, \qquad (3)$$

avec N_g et N_l égaux respectivement au nombre de moles de gaz vec teur et de solvant situées dans la colonne;

ΔG_x égal à l'enthalpie libre de vaporisation du soluté, à l'abscisse x le long de la colonne, à la température T;

R égal à la constante des gaz parfaits.

La variation de l'enthalpie libre d'un corps avec la pression, à température constante, représentée par la relation classique

$$dG = V\, dP \qquad (4)$$

devient dans le cas de la vaporisation d'un soluté :

$$d(\Delta G) = (V_g - V_l)\, dP. \qquad (5)$$

En négligeant le volume molaire du soluté liquide V_l devant le volume molaire du soluté gazeux V_g, conformément à la quatrième hypothèse, et de plus en tenant compte de la seconde hypothèse selon laquelle la pression du gaz vecteur à la sortie est égale à la pression atmosphérique, l'équation (5) s'intègre aisément :

$$\Delta G_x - \Delta G^0 = RT \operatorname{Log}_e \frac{P_x}{P_s}, \qquad (6)$$

avec ΔG^0 représentant l'enthalpie libre standard de vaporisation correspondant à la pression P_s et ΔG_x, l'enthalpie libre de vaporisation à l'abscisse x de la colonne, correspond à la pression P_x.

Le temps de rétention du soluté est déterminé en intégrant l'équation (1) :

$$t_r = \int_0^L \frac{dx}{U_x R_{fx}}. \qquad (7)$$

En remplaçant U_x et R_{fx} par leur valeur tirée des relations (2) et (3), l'intégrale (7) devient

$$\text{(8)} \qquad U_s P_s t_r = \int_0^L \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} dx + \frac{N_l}{N_g} \exp + \frac{\Delta G^0}{RT} \int_0^L \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2) \right] dx.$$

La résolution de cette intégrale permet d'obtenir la valeur du temps de rétention t_r du soluté :

$$\text{(9)} \qquad t_r = \frac{2}{3} \frac{L}{U_s P_s} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} + \frac{1}{2} \frac{L}{U_s P_s} \frac{P_e^4 - P_s^4}{P_e^2 - P_s^2} \frac{N_l}{N_g} \exp \frac{\Delta G^0}{RT}.$$

On retrouve dans le premier terme du second membre, la valeur du temps de rétention du gaz vecteur t_g. En corrigeant la valeur du temps de rétention t_g par le facteur de compressibilité j de Martin, l'équation (9) peut alors s'écrire plus simplement :

$$\text{(10)} \qquad t_r - t_g = \frac{3(P_e^4 - P_s^4) N_l}{4(P_e^3 - P_s^3) N_g} t_g \exp \frac{\Delta G^0}{RT}.$$

L'équation (10) représentant le temps de rétention a la même forme que l'équation classique obtenue en admettant que l'enthalpie libre de vaporisation du soluté est constante et égale à sa valeur standard.

L'équation est très générale, puisqu'elle tient compte de la variation de l'enthalpie libre de vaporisation avec la pression, et elle est très simple :

$$\text{(11)} \qquad t_r - t_g = r t_g \frac{N_l}{N_g} \exp \frac{\Delta G^0}{RT},$$

en posant :

$$\text{(12)} \qquad r = \frac{3(P_e^4 - P_s^4)}{4(P_e^3 - P_s^3)}.$$

Évidemment, la valeur de r est égale à l'unité lorsque la pression P_e à l'entrée de la colonne est égale à la pression P_s à la sortie.

On constante ainsi avec l'équation (11) qu'une augmentation de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne provoque un effet complexe sur le temps de rétention, puisque, d'une part, le temps de rétention du gaz vecteur t_g est réduit, et d'autre part, le facteur r est augmenté.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) R. CONSDEN, A. H. GORDON et A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* (London), 38, 1944, p. 224.

(2) M. FATSCHER et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 795.

(Laboratoire de Chimie analytique et industrielle, Département Chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.)

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'absorption du monochlorure d'antimoine.* Note (*) de MM. **Nejat Danon**, **André Chatalic** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le spectre d'absorption du monochlorure d'antimoine est photographié après photolyse par éclair du pentachlorure. Il contient trois groupes de bandes situés entre 2 270 et 2 550 Å; 2 160 et 2 230 Å et 2 010 et 2130 Å, les deux derniers étant obtenus pour la première fois. Nous les attribuons à une transition $^3\Pi$ — $X\,^3\Sigma$.

Nous avons étudié récemment les spectres d'absorption des monobromure et monoiodure d'antimoine obtenus après photolyse-éclair des trihalogénures correspondants [1]. Chacun d'eux comporte trois groupes de bandes diffuses, situés vers 2 400 Å et équidistants les uns des autres.

Le spectre du monochlorure d'antimoine photographié par Basco et Yee après photodissociation du trichlorure contient un seul groupe de bandes [2]. Nous reprenons son étude afin de pouvoir le comparer à ceux de SbBr et SbI.

Obtention du spectre. — Les radicaux SbCl sont produits par photolyse éclair du pentachlorure d'antimoine. La photolyse de ce composé à l'aide de photons dont l'énergie peut atteindre 7,7 eV ($\lambda = 1600$ Å) est aisée, puisqu'il absorbe la lumière de longueur d'onde inférieure à 2 900 Å.

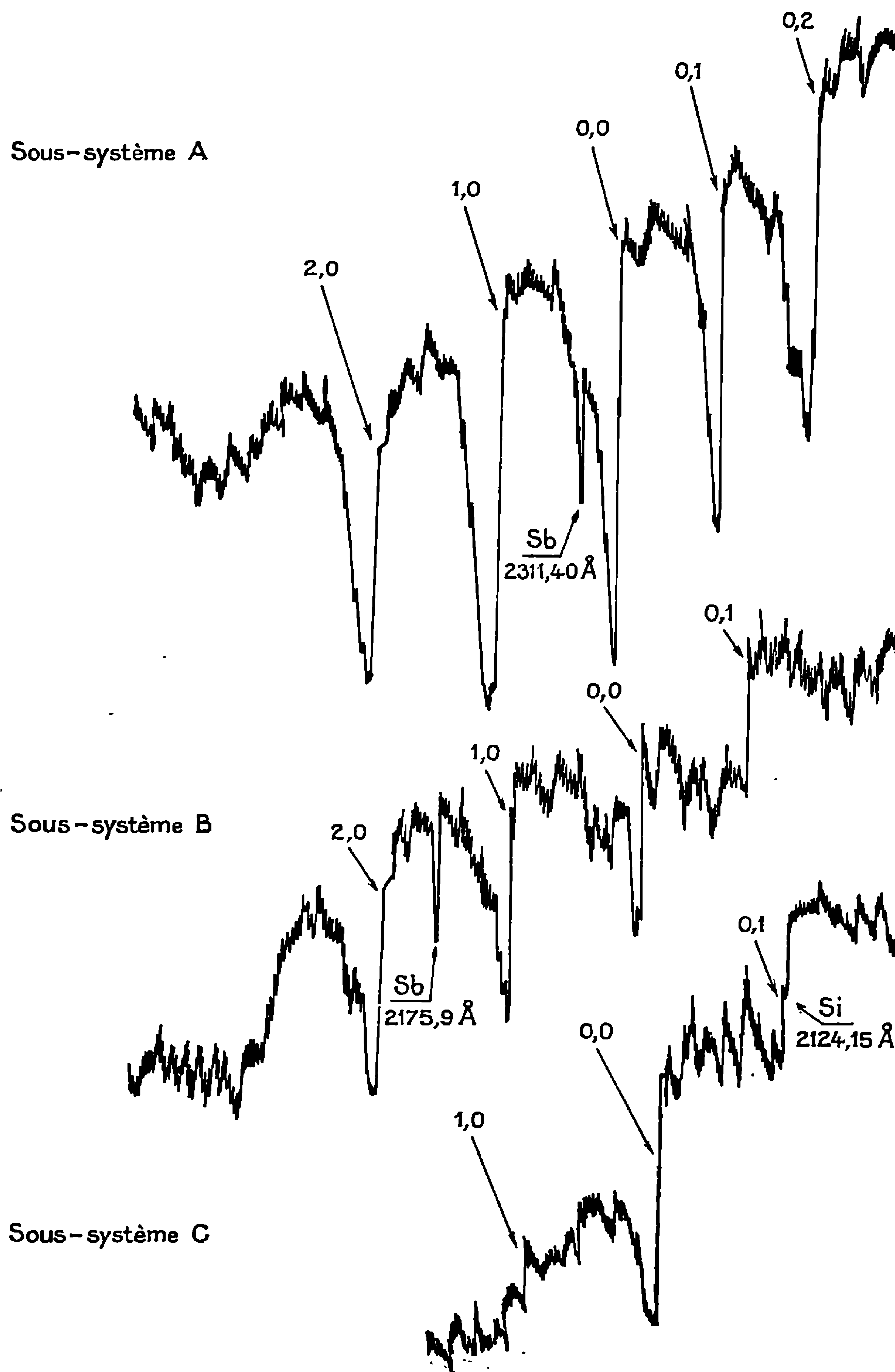
Nous photographions le spectre à l'aide d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 7 Å/mm vers 2 300 Å, sur plaques « Kodak » 103.0, et sur films « Kodak » SC 7 au-dessous de 2 250 Å; dans ce domaine nous devons répéter une dizaine d'éclairs spectroscopiques pour une même pose.

Les meilleurs résultats sont obtenus en photolysant le pentachlorure dilué 700 fois par de l'hélium U dans les conditions suivantes :

— pression totale : 10 Torr;
— énergie de l'éclair photolytique : 1800 J;
— retard entre les deux éclairs : 20 μs.

Les bandes qui apparaissent 5 μs après le début de l'éclair photolytique présentent une intensité maximale pour un délai de 20 μs et persistent jusqu'à 1500 μs.

Le spectre contient trois groupes de bandes dégradées vers le violet situés entre 2 273 et 2 480 Å; 2165 et 2 230 Å; 2 090 et 2125 Å (*fig.* 1). Seul le premier d'entre eux avait été signalé par Basco et Yee [2]. Nous l'obtenons nous-mêmes après photolyse du trichlorure d'antimoine; mais dans ces expériences, le fond continu est très faible au-dessous de 2 250 Å, ce qui nous empêche sans doute de repérer les deux autres groupes. Remarquons que les radicaux SbCl apparaissent dans des états vibrationnellement excités lorsqu'ils sont formés à partir du trichlorure puisque les bandes 3,4;



Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption du radical SbCl.

1,3 et 1,4 sont les plus intenses 20 μs après l'éclair photolytique. Au contraire, si nous partons du pentachlorure ces bandes sont toujours très faibles.

ANALYSE VIBRATIONNELLE. — Les nombres d'onde des bandes et la classification proposée sont contenus dans le tableau I. Le tableau II donne la répartition isotopique naturelle du monochlorure d'antimoine.

TABLEAU I.

Nombres d'onde et classification vibrationnelle des bandes d'absorption de SbCl.

v'.	Sous-système A ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système B ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système C ν (cm^{-1}).
2,0.......	43 971	2143	46 114	–	–
1,0.......	43 540	2146	45 686	2154	(47 840)
0,0.......	43 104	2145	45 249	2145	47 394
0,1.......	42 736	2146	44 882	2140	(47 022)
0,2.......	42 372	–	–	–	–
0,3.......	42 013	–	–	–	–
0,4.......	(41 667)	–	–	–	–
0,5.......	(41 324)	–	–	–	–
1,4.......	(42 101)	–	–	–	–
1,5.......	(41 737)	–	–	–	–

TABLEAU II.

Répartition isotopique naturelle du monochlorure d'antimoine.

Isotope.	Abondance (%).	$1-\rho$.
$^{121}Sb^{35}Cl$..........................	43,24	–
$^{123}Sb^{35}Cl$..........................	32,29	0,0018
$^{121}Sb^{37}Cl$..........................	14,01	0,0212
$^{123}Sb^{37}Cl$..........................	10,46	0,0231

TABLEAU III.

Déplacements isotopiques.

Bandes................	2,0 (A).	2,0 (B).	1,0 (B).
$\Delta\nu$(obs.) (cm^{-1})................	23	20	11
$\Delta\nu$(calc.) (cm^{-1})................	20	20	10

Nous y avons porté aussi le coefficient $(1-\rho)$ qui permet de calculer le déplacement isotopique par la formule approchée $(\nu - \nu_i) = (\nu - \nu_e)(1-\rho)$.

Nous voyons que seul le déplacement dû au chlore est important; il ne pourra être décelé que du côté des courtes longueurs d'onde, là où les bandes faibles qui correspondent à $Sb^{37}Cl$ ne sont pas noyées dans les bandes intenses de $Sb^{35}Cl$. Nous avons pu le mesurer pour les bandes 2,0 des deux premiers groupes. Il correspond bien à la valeur calculée, ce qui confirme l'attribution des bandes à SbCl et la classification proposée (tableau III).

Les constantes vibrationnelles ($\omega''_e \simeq 372\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\omega'_e \simeq 442\ \mathrm{cm}^{-1}$) sont pratiquement les mêmes pour les trois sous-systèmes et les distances entre les bandes (0, 0) des sous-systèmes A et B d'une part, B et C d'autre part, sont égales; il semble donc raisonnable de les attribuer à une transition entre deux états triplets.

TABLEAU IV.

Constantes vibrationnelles pour les états impliqués dans les transitions $^3\Pi - X\,^3\Sigma$.

Constantes.	A.	ω'_e.	ω''_e.
SbCl (cm^{-1})..................	2145	441	372
SbBr (cm^{-1})................	1010	340	258
SbI (cm^{-1})..................	545	254	202

La configuration électronique de l'état fondamental des monohalogénures des éléments du Ve groupe B est

$$(z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (w\sigma)^4 (x\sigma)^2 (v\pi)^2, \quad {}^3\Sigma, \quad {}^1\Sigma, \quad {}^1\Delta,$$

il lui correspond un seul état triplet $^3\Sigma$; la transition serait donc $^3\Pi - X\,^3\Sigma$ comme celles que nous avons analysées pour SbBr et SbI dans ce même domaine spectral; la régularité avec laquelle varient les constantes vibrationnelles et l'intervalle entre les composants de l'état $^3\Pi$ montrent bien que ces systèmes sont semblables (tableau IV).

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) N. DANON, A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1249.

(2) N. BASCO et K. K. YEE, *Spectroscopy Letters*, 1 (1), 1968, p. 19-22.

(*Laboratoire de Cinétique chimique,*
Université de Paris VI,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence des traitements thermiques sur la structure de l'alliage d'Heusler* Cu_2MnAl. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lisse** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors du chauffage de l'alliage d'Heusler trempé, deux transitions ordre-désordre existent entre l'ambiante et 840°C, tandis que la température de Curie se situe vers 340°C. La structure $L2_1$ obtenue après recuit à basse température de l'état trempé se désordonne partiellement vers 610 ± 10°C et la structure B_2 apparaît. Cette structure est stable jusqu'à 770 ± 10°C, température à laquelle le désordre survient. Cependant les phénomènes précédents ne sont pas indépendants de la décomposition de Cu_2MnAl (phase β), qui apparaît dès 600°C lors du refroidissement de l'alliage.

Découvert en 1903, l'alliage d'Heusler Cu_2MnAl a fait l'objet de nombreuses études structurales et magnétiques [(1), (2)]. Cependant peu d'attention a été portée à son élaboration pourtant délicate du fait d'une teneur importante en manganèse. Nous avons élaboré un alliage d'Heusler à partir de métaux de pureté courante (titre $\geq$ 99,92 %). La fusion d'alliages binaires à base de manganèse, ajustés de façon à obtenir Cu_2MnAl, a été réalisée en creuset d'alumine par induction de courants de haute fréquence (3). L'alliage ternaire obtenu est, soit solidifié en creuset, soit coulé en lingotière de cuivre à l'aide d'un dispositif à quenouille. La structure de solidification d'un alliage coulé est présentée sur la figure 1. Il y a lieu de noter l'absence de la précipitation qui apparaît, soit dans le même alliage recuit à 560° pendant 40 mn (*fig.* 2), soit dans un alliage solidifié en creuset. Les diagrammes de rayons X et l'analyse à la microsonde de Castaing nous ont permis de déceler dans les bâtonnets observés la présence de manganèse β. Ainsi la phase de haute température (appelée phase β) se décompose lors du refroidissement de l'alliage. Cette précipitation est fondamentalement différente de la structure « quadrillée » observée après découpage à la scie ou travail à la lime de l'alliage coulé ou solidifié en creuset (*fig.* 3). L'analyse à la microsonde ne fournit alors aucun élément susceptible d'expliquer cet aspect « quadrillé » qui disparaît par polissage mécanique.

Les compositions de nos alliages ont été déterminées par volumétrie (3) et cette première étude se rapporte à $Cu_2MnAl_{0,7}$. Les diagrammes de Debye-Scherrer, effectués sur une poudre trempée à l'eau depuis 800°C, indiquent la présence simultanée des structures B_2 et $L2_1$. Il n'est pas possible d'obtenir un état désordonné dans ces conditions [(1), (5)]. Après un recuit de 63 h à 190°C les rayons X permettent de conclure à un développement de la structure $L2_1$ aux dépens de B_2. L'analyse thermomagnétique

détecte un point de Curie à 340°C (*fig.* 4) mais après maintien de 4 h à 450°C, cette température s'abaisse à 288°C. La décomposition de la phase β peut vraisemblablement être prise en compte pour expliquer une telle variation de la température de Curie.

Une précipitation aussi abondante doit modifier les courbes d'analyse thermique et de dilatométrie différentielles utilisées pour l'étude des transitions ordre-désordre. Les résultats consignés sur la figure 4 sont relatifs à des études effectuées au chauffage et au refroidissement. Plusieurs phénomènes apparaissent nettement sur les courbes dilatométriques dérivées. Leur interprétation est complexe et exige la connaissance des coupes isothermes du diagramme ternaire [(6), (7)]. Lors du chauffage de l'alliage trempé, la décomposition de la phase métastable β produit la phase γ (Cu_9Al_4) et le composé Cu_3Mn_2Al. La connaissance de la maille des phases et la comparaison des courbes de la figure 4 permet de relier le point B, sur la courbe dérivée, à la précipitation de Cu_3Mn_2Al. Ce composé disparaît par chauffage à des températures supérieures pour laisser la place en D, au manganèse de structure β qui ne se dissoudra à son tour qu'en G. La contraction EF, correspondant à un pic en A. T. D., est alors attribuée à la transition $L2_1 \rightarrow B_2$ à 610 ± 10°C. Les phénomènes précédents sont reproduits lors du refroidissement depuis 750°C; cependant des expériences récentes effectuées entre l'ambiante et 840°C permettent de situer à 770 ± 10°C la transition $B_2 \rightarrow$ désordre. Nos résultats sont analogues à ceux obtenus par résistivité (5), microscopie électronique (8) et rayons X (10). Par contre, les chercheurs utilisant la diffraction des neutrons (9), obtiennent la même température pour le désordre complet mais situent la transition $L2_1 \rightarrow B_2$ vers 400°C, c'est-à-dire près de la température de Curie. Nous envisageons donc de préciser les phénomènes observés par l'étude d'alliages très purs et de rechercher les relations entre précipitation, propriétés magnétiques et transformations ordre-désordre.

Explication des Planches.

Planche I

Fig. 1. — Alliage d'Heusler coulé (G × 5).

Fig. 2. — Précipitation du manganèse après recuit à 560° (G × 130).

Planche II

Fig. 3. — Structure « quadrillée » d'un alliage d'Heusler après découpage à la scie (G × 120).



Fig. 1.

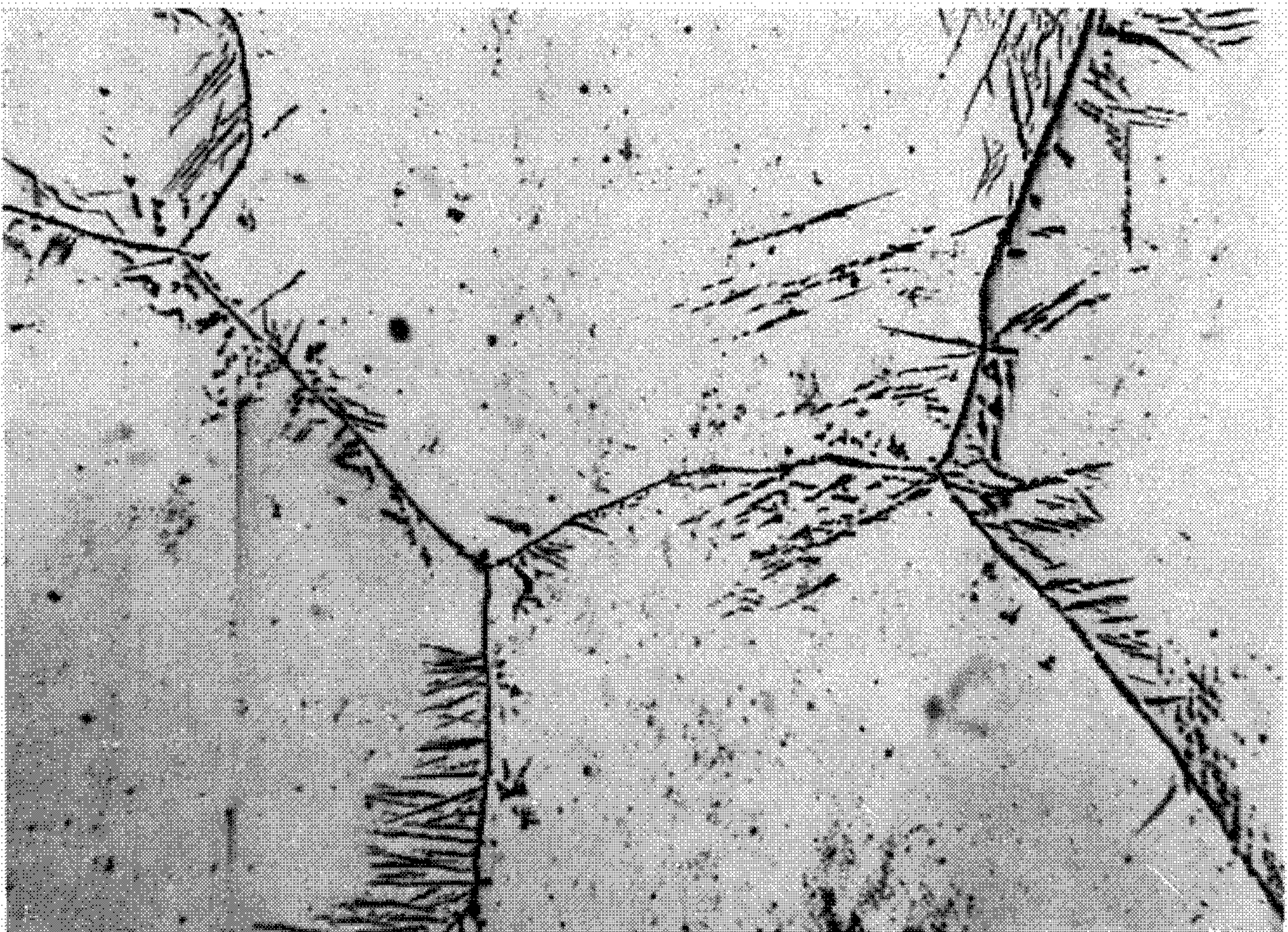


Fig. 2.

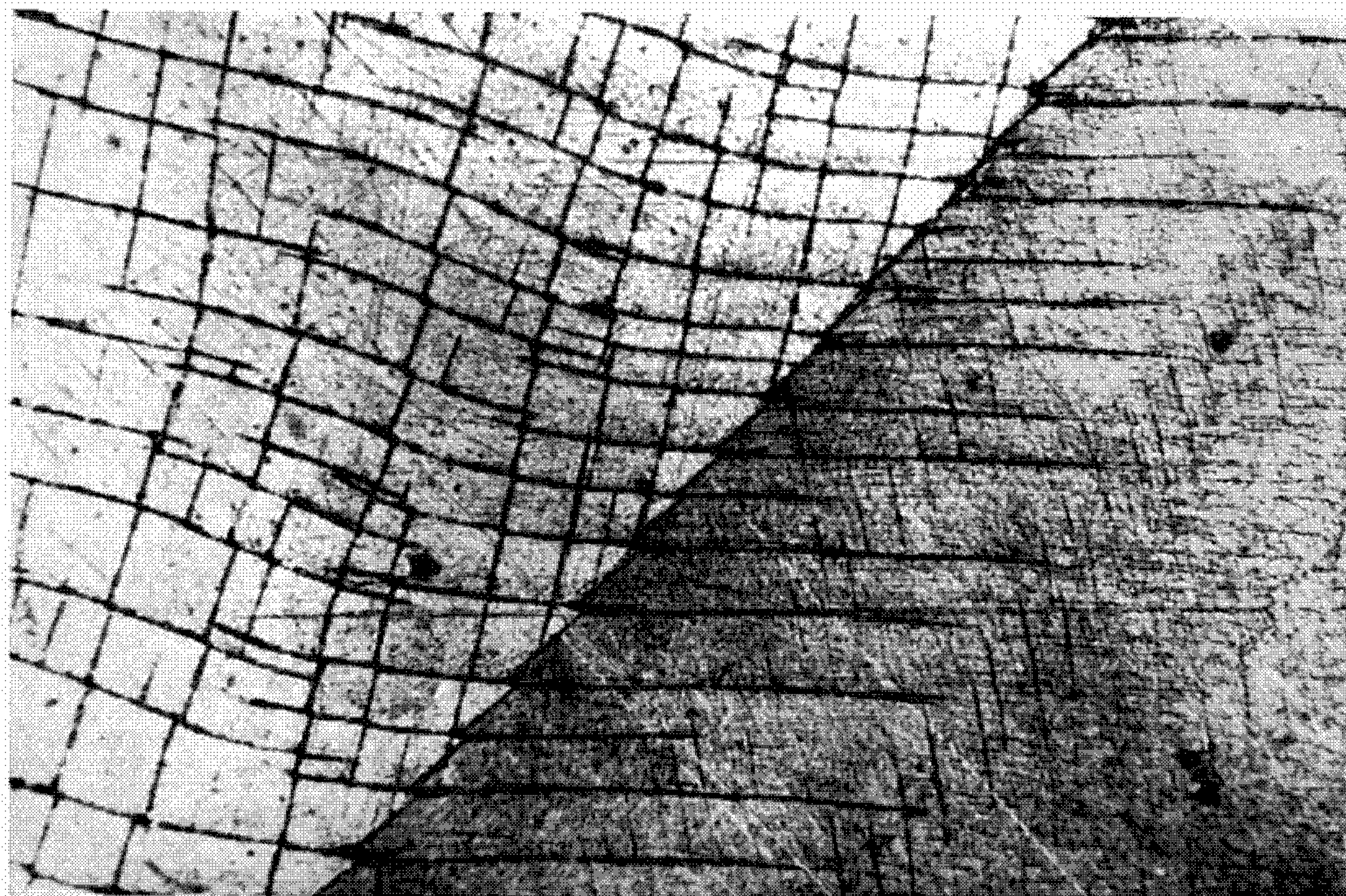


Fig. 3.

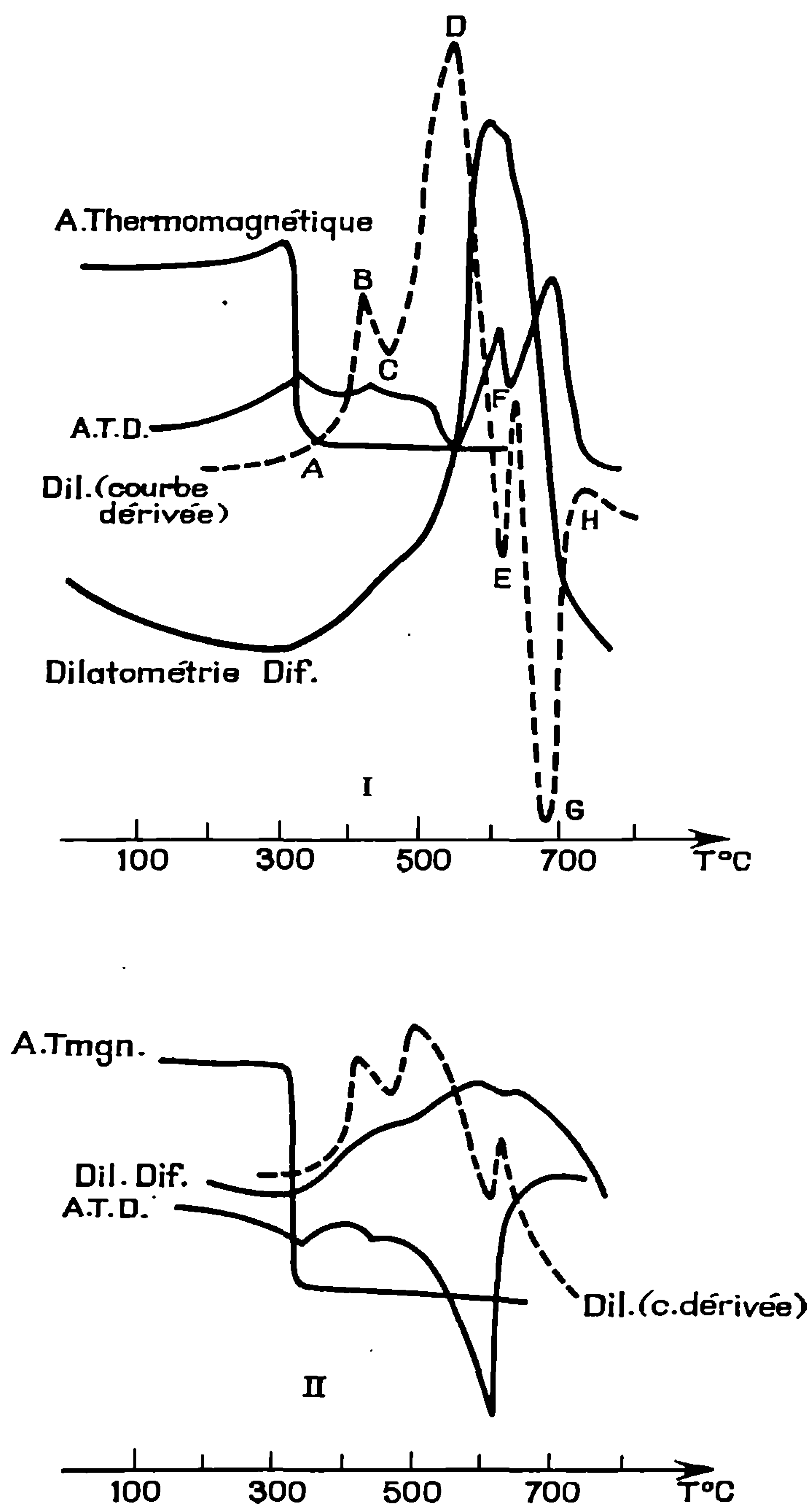


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique, analyse thermique différentielle et dilatométrie différentielle de l'alliage d'Heusler.

I : chauffage à 300°C/h; II : refroidissement à 300°C/h.

A. T. D. : ╱╲ pic endothermique; ╲╱ pic exothermique.

Dilatométries : ↗ ou ↖ contraction; ↘ ou ↙ dilatation.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) A. J. BRADLEY et J. W. RODGERS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 340.
(2) O. HEUSLER cité par R. M. BOZORTH, *Ferromagnetism*, Van Nostrand, 1951.
(3) J. P. LISSE et B. DUBOIS, *Mém. scient. Rev. Métal.* (sous presse).
(4) G. B. JOHNSTON et E. O. HALL, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 193.
(5) T. OHOYAMA, P. J. WEBSTER et R. S. TEBBLE, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, 1968, p. 951.
(6) D. R. F. WEST et D. LLOYD THOMAS, *J. Inst. Met.*, 85, 1956 — 1957, p. 97.
(7) W. KÖSTER et T. GODECKE, *Z. Metallk.*, 57, 1966, p. 889.
(8) M. BOUCHARD et P. R. SWANN, 7e *Congrès de Microscopie électronique*, Grenoble, II, 1970, p. 475.
(9) YE. G. NESTERENKO, I. A. OSIPENKO et S. A. FIRSTOV, *Phys. Met. Metallog.*, 27, 1969, p. 135.
(10) R. KIMURA, T. OHOYAMA et K. ENDO, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 1266 et 17, 1962, p. 723.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
Laboratoire de Métallurgie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Relations entre la solvatation préférentielle et les dimensions moléculaires des polymères en solution dans des mélanges solvant-précipitant.* Note (*) de M. **Anastasios Dondos**, présentée par M. Georges Champetier.

Il existe une relation entre le coefficient de solvatation préférentielle d'une chaîne macromoléculaire en solution dans un mélange solvant-précipitant, et les dimensions de celle-ci caractérisées par son coefficient d'expansion α ou par sa viscosité intrinsèque $[\eta]$.

Quand on étudie un polymère en solution dans un mélange de solvants on voit souvent apparaître un phénomène de solvatation préférentielle qui se manifeste par le fait que la composition du mélange des solvants est modifiée au voisinage de la molécule du polymère dissous.

En général, c'est le meilleur solvant du polymère qui est retenu au voisinage; il existe cependant des exceptions qui ont déjà été signalées [(1), (2)].

En partant des théories des solutions régulières, généralisées au cas des solutions des polymères, on peut évaluer la solvatation préférentielle en fonction des paramètres d'interaction entre les trois constituants (3) du mélange. Toutefois la validité de ces calculs n'a pu être vérifiée par l'expérience que dans un petit nombre de cas particuliers. Il est établi que la viscosité intrinsèque d'un polymère dans un mélange de solvants dépend de ces mêmes paramètres : aussi bien les dimensions non perturbées que les coefficients d'expansion dépendent des coefficients d'interactions.

Nous avons cherché à voir s'il était possible d'établir, tout au moins de façon empirique, une relation entre les quantités : solvatation préférentielle et dimensions moléculaires. Nous proposons ici une relation très simple et nous montrons de quelle manière elle permet de rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Dans un récent article (4) nous avons montré que le coefficient de solvatation préférentielle λ' varie avec la densité ρ en segments à l'intérieur de la pelote; nous avons donc essayé de voir si on pouvait relier, de façon simple, la variation de λ' avec celle de ρ. Nous avons donc posé

$$\Delta\lambda' = K\Delta\rho.$$

Si on prend pour état de référence la solution dans le solvant 1 pur, caractérisé par l'indice 1, pour laquelle $\lambda' = 0$, on a

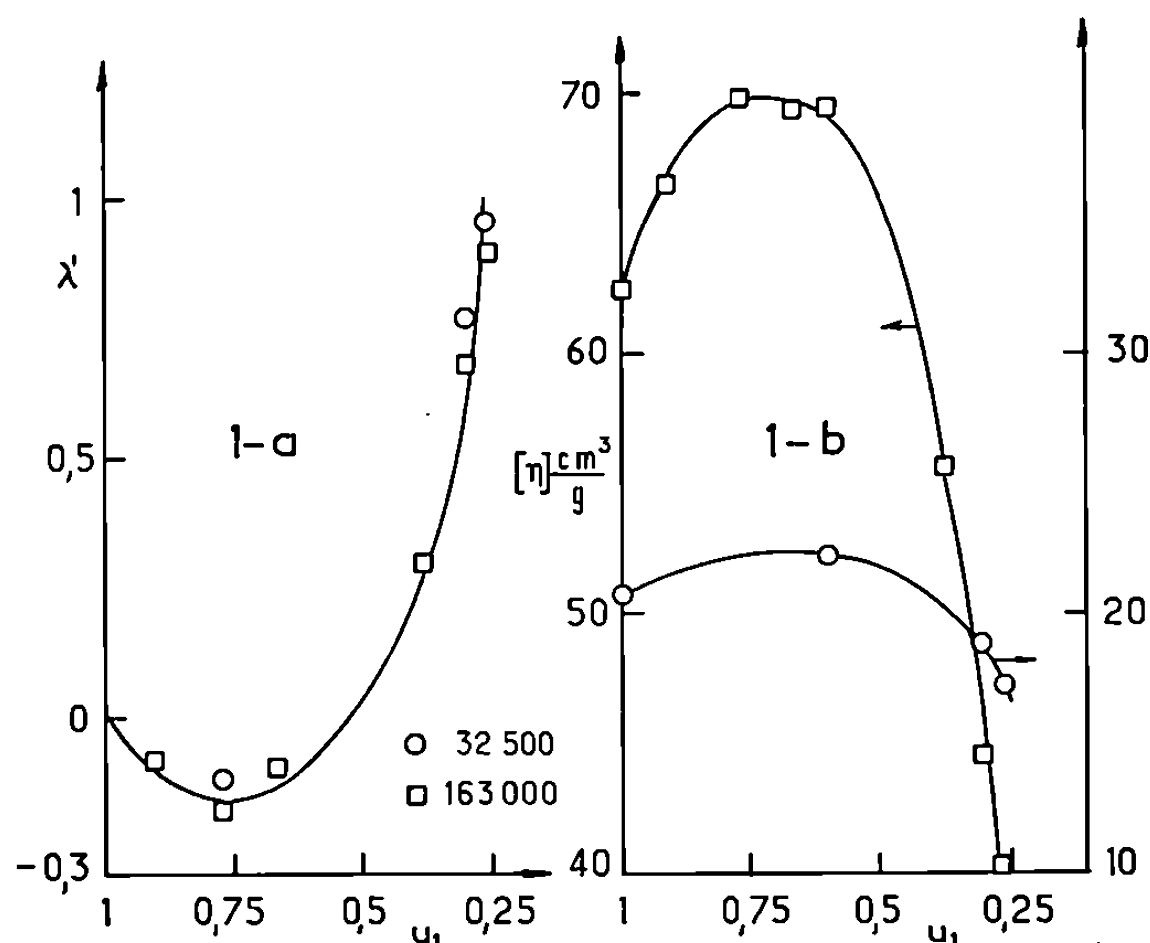
$$\lambda' = K(\rho - \rho_1). \qquad (a)$$

En supposant que ni l'effet du volume, ni la solvatation préférentielle n'entraînent de perturbations notables à la statistique de Gauss, la densité en segments ρ est proportionnelle à la quantité $N(3/2\pi\overline{R}^2)^{3/2}$, où $\overline{R}^2$ est

le rayon de giration perturbé, c'est-à-dire la quantité $Nb^2\alpha^2/6$, α étant le coefficient d'expansion de la chaîne, b la longueur des éléments statistiques et N le nombre de ceux-ci. Si on suppose que b ne dépend pas de la composition du mélange de solvants la formule (a) devient

$$(b) \qquad \lambda' = K' \frac{1}{\sqrt{M}} \left(\frac{1}{\alpha^3} - \frac{1}{\alpha_1^3} \right).$$

Une façon simple de réécrire cette équation serait d'utiliser la viscosité intrinsèque du polymère en utilisant la formule de Flory. Entre ρ et $[\eta]$



il existe une relation de la forme $[\eta] = A/\rho$, A étant une constante qui ne dépend pas de la nature du polymère. En introduisant donc $[\eta]$ dans l'équation (a) on obtient la relation très simple :

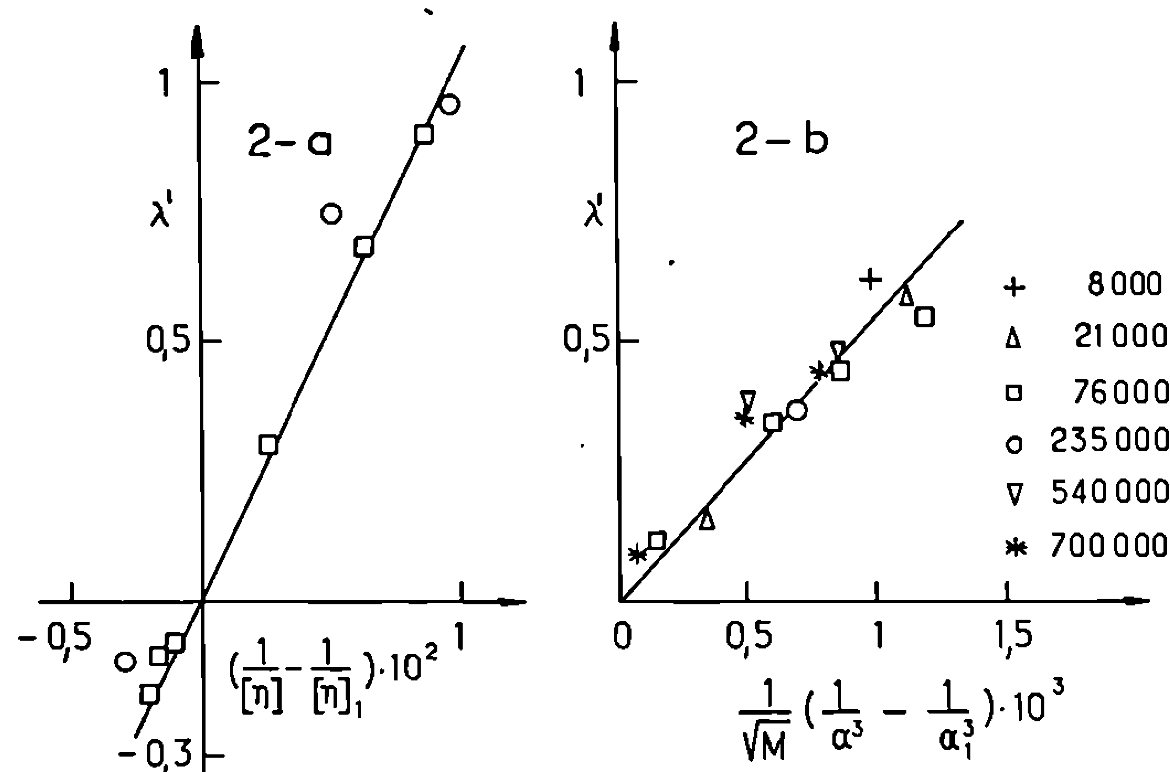
$$(c) \qquad \lambda' = C \left[\frac{1}{[\eta]} - \frac{1}{[\eta]_1} \right] = C \left[\frac{[\eta]_1 - [\eta]}{[\eta] \cdot [\eta]_1} \right],$$

où $[\eta]$ et $[\eta]_1$ sont respectivement les viscosités intrinsèques dans le mélange de solvants et dans le solvant 1 pur. Si cette équation est exacte, plus la différence entre $[\eta]_1$ et $[\eta]$ est grande, plus élevée est la valeur de λ'. Si la différence $[\eta]_1 - [\eta]$ est négative, λ' l'est aussi, ce qui signifie que le mauvais solvant est adsorbé, l'inversion correspondant à la composition u pour laquelle $[\eta] = [\eta]_1$.

Vérifications expérimentales. — Nous avons mesuré λ' en appliquant la méthode de Strazielle et Benoit ([5]) qui consiste à mesurer l'intensité lumineuse diffusée par les solutions. La masse moléculaire apparente du polymère est comparée à sa valeur réelle, mesurée dans un solvant pur. Le coefficient λ' est positif lorsque le bon solvant est préférentiellement

adsorbé sur la chaîne. Si λ' est négatif, cela signifie que nous observons une solvatation préférentielle de la chaîne par le mauvais solvant.

Sur la figure 1 *a*, nous avons représenté la variation de λ' pour deux échantillons de polyvinyl-2 pyridine (PV-2-P) en solution dans le mélange éthanol (1)-cyclohexane en fonction de la composition du mélange, caractérisée par la fraction en volume de bon solvant (u_1). La figure 1 *b* représente la variation de la viscosité intrinsèque de ces échantillons en fonction de u_1 dans les mêmes mélanges de solvants. Sur la figure 2 *a* nous avons représenté λ' en fonction du paramètre de l'équation (*c*) pour les mélanges



déjà cités. La figure 2 *b* est relative à un autre système : polystyrène dans des mélanges benzène-méthanol pour lesquels les valeurs de λ' sont déjà publiées ([4]). Dans ces mélanges, les dimensions non perturbées du PS ne varient pratiquement pas et les formules (*b*) et (*c*) conduisent au même résultat. Aux erreurs d'expérience près, les points se placent sur une droite, ce qui justifie les équations empiriques proposées.

En conclusion, nos résultats montrent qu'il existe une corrélation étroite entre l'expansion de la chaîne et la solvatation préférentielle quand on considère les solutions dans des mélanges solvant-précipitant. La règle que nous venons d'énoncer s'applique également parfaitement aux résultats de Tuzar et Beachell ([2]). Pour être pleinement satisfaisante, elle mériterait une justification théorique mieux fondée.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. Pouchly, A. Zivny et K. Solc, *J. Polymer Sci.*, C 23, 1968, p. 245.
(2) Z. Tuzar et H. C. Beachell, *Polymer Letters*, 9, 1971, p. 37.
(3) B. G. Read, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 382.
(4) A. Dondos et H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 133, 1970, p. 119.
(5) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 675 et 678.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, C. N. R. S., 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur la détermination des phases initiales dans les méthodes directes de résolution des structures cristallines.* Note (*) de M. **Claude Riche**, transmise par M. Georges Champetier.

Les méthodes de détermination des structures cristallines basées sur la formule des tangentes [1] nécessitent la connaissance de la valeur numérique d'un petit nombre de phases initiales. Celles-ci sont les phases symboliques dans la méthode d'addition symbolique de Karle et Karle [2] et les phases de départ dans la méthode de la multisolution de Germain et Woolfson [3].

Dans une Note précédente [4] nous avons proposé une méthode de recherche des valeurs numériques des phases initiales. Ces valeurs numériques rendent maximale la fonction

$$\mathcal{F}(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n) = \sum_{\mathrm{H}} \frac{1}{p_{\mathrm{H}}} \sum_{i=1}^{p_{\mathrm{H}}} \sum_{j=1}^{p_{\mathrm{H}}} a_i a_j \cos(\alpha_i - \alpha_j), \tag{1}$$

dans laquelle $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ sont les phases de départ. Les notations utilisées dans la relation (1) ont été définies dans la référence [4].

Dans la première partie de cette Note nous exposerons comment a été utilisée la fonction (1) lors de la résolution de la structure de la phyllochrysine [5]. Nous montrerons dans la deuxième partie qu'une utilisation systématique de la fonction des phases permet d'obtenir un nombre limité de solutions de départ pour un ensemble de phases convenablement choisies.

La phyllochrysine ($C_{13}H_{15}O_2N$) cristallise dans le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. L'origine de la maille et l'énantiomorphe ont été fixés en choisissant arbitrairement les valeurs 0, $\pi/2$, $\pi/2$, $\pi/2$ pour les nœuds réciproques 0 4 13, 3 3 0, 7 0 7, et 0 7 9. En effectuant plusieurs cycles d'addition symbolique avec la formule

$$\varphi_{\mathrm{H}} \approx \varphi_{\mathrm{K}} + \varphi_{\mathrm{H-K}}, \tag{2}$$

trente-trois phases ont été déterminées en fonction des quatre symboles :

a =	phase de	5	1	10,
b =	»	6	10	3,
c =	»	3	2	0,
d =	»	0	4	6.

Nous avons alors calculé la fonction des phases $\mathcal{F}(a, b, c, d)$. Cette dernière présente quatre maximums. Pour ces quatre solutions le nombre des phases connues a été étendu par la formule des tangentes. Sur la synthèse de Fourier correspondant au maximum le plus important de (1) les atomes composant la molécule ont pu être localisés.

D'autres séquences de phases, correspondant à des choix différents pour les symboles de départ, avaient été développées précédemment sans succès. La structure résolue, il est apparu que deux relations principales du type (2) $(-\varphi_H + \varphi_K + \varphi_{H-K})$ s'éloignent fortement de la valeur présumée : zéro (écart de 115 et 155°). L'utilisation de ces phases « fausses » au début de la procédure d'addition symbolique engendre un ensemble de phases incohérentes.

Par la suite nous avons analysé l'évolution des fonctions (1) au cours des cycles successifs d'addition symbolique. Ceci nous a conduit à définir un test pratique : « le taux de cohérence » d'un maximum de la fonction des phases

$$(3) \qquad \tau = \frac{\mathcal{F}(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)}{\sum_H \frac{1}{p_H} \sum_{i,j} a_i a_j}.$$

Ce paramètre a pour valeur maximale 1. L'introduction des « phases fausses » dans la procédure d'addition symbolique entraîne une diminution notable du « taux de cohérence ». Ce test peut donc servir à repérer certaines phases suspectes. Il n'est évidemment pas général mais l'expérience nous a montré que la solution recherchée correspond toujours à un τ voisin de 1.

Rechercher le maximum ou les maximums de la fonction (1) à partir d'un grand nombre de phases inconnues était *a priori* exclu; aussi avons-nous essayé de développer une technique qui permettrait, d'une part, de fournir les valeurs numériques probables pour les phases de départ en utilisant la formule (1), et d'autre part, de diminuer le risque de générer une « fausse séquence ».

Nous appellerons Φ^0 l'ensemble formé par les phases définissant l'origine et par un certain nombre de phases symboliques que l'on cherche à déterminer; Φ^1 l'ensemble des phases obtenues par un seul cycle d'addition symbolique. Une phase appartenant à Φ^1, de la forme $\varphi^1 = \varphi^0 + \varphi^0$, sera acceptée si l'écart type, estimé à partir du triple produit $|E_H . E_K . E_{H-K}|$, est inférieur à une valeur choisie à l'avance.

Dans une première étape on recherche les valeurs numériques les plus probables d'un petit nombre de phases symboliques appartenant à Φ^0. La fonction (1) est calculée avec les phases connues φ^0 et φ^1 et les maximums de cette fonction sont soigneusement étudiés. On peut déjà, en général, déduire de cette étude la valeur numérique de quelques-unes des phases symboliques introduites. Pour celles-ci la fonction (1) présente, au maximum considéré, un « constraste » acceptable. L'absence de « constraste » dans une direction φ_p^0 correspond au fait que les phases φ_p^0 n'interagissent pas avec les autres phases φ_i^0. L'introduction dans l'ensemble Φ^0 d'inconnues supplémentaires, convenablement choisies, permet de préciser la valeur numérique des symboles sélectionnés au départ ou de découvrir des relations entre symboles. Une baisse notable du « taux de cohérence » au cours de l'intro-

duction d'une nouvelle inconnue permet de repérer les phases que l'on peut suspecter de fournir des « relations fausses ». Des projections de la fonction des phases (1) du type

$$(4) \qquad \mathcal{F}_p(\varphi_1, \ldots, \varphi_{p-1}, \varphi_{p+1}, \ldots, \varphi_n) = \sum_{\varphi_p} \mathcal{F}(\varphi_1, \ldots, \varphi_p, \ldots, \varphi_n)$$

se sont révélées être très intéressantes dans le cas où il n'existe pas de relation forte entre les phases φ_i^0 introduites.

Dans une deuxième étape la formule des tangentes permet d'étendre le nombre des phases connues et d'affiner leurs valeurs. Et ceci pour un nombre limité de solutions. Au cours de ce calcul les « phases suspectes » détectées au cours de la première étape ne sont pas introduites dans les premiers cycles d'affinement. La fonction (1) calculée pour chacune des solutions sert de « figure de mérite » pour les classer avant de calculer des synthèses de Fourier.

Cette technique particulière de l'addition symbolique a été testée, avec succès, sur plusieurs structures connues et a été utilisée pour déterminer la structure d'un composé de formule brute $C_{14}H_{14}O_4$ [6].

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) J. Karle et H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.
(2) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(3) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
(4) C. Riche, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 396.
(5) C. Riche, Travaux à paraître.
(6) C. Riche, Travaux à paraître.

(Laboratoire de Cristallochimie,
E. R. n° 63 *du C. N. R. S.,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures de lithium. Application à la rupture des éthers aryliques.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

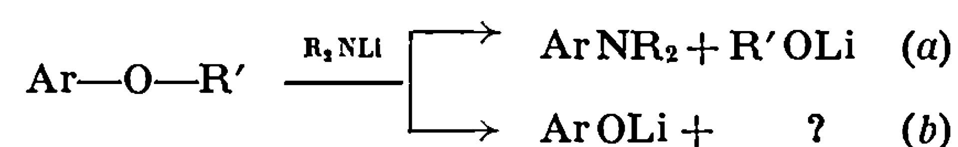
Les amidures R_2NLi préparés et utilisés en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT), clivent les éthers aryliques. Le mode de rupture des éthers ArOR′ dépend de la nature du groupe aliphatique. L'influence des substituants du noyau arylique sur la rupture des oxydes ArOR′ et ArOAr′ est examinée.

Nous avons montré récemment que les dialcoylamidures R_2NLi préparés directement en milieu HMPT [1] provoquent la rupture des liaisons oxygène-hétéroélément [2].

Nous étudions ici leur action sur divers éthers oxydes de formule générale ArOA, A représentant un groupe aryle ou alcoyle simple ou substitué. Nous avons employé dans tous les cas le même mode opératoire :

A l'amidure de lithium préparé en milieu HMPT on ajoute en une seule fois l'éther oxyde, on agite 12 h à température ambiante, puis 6 h à 80°. Le traitement habituel a fourni à partir des diverses phases, neutre, acide et basique, les produits de rupture.

1. Les oxydes d'aryle et d'alcoyle présentent deux modes de rupture selon la nature du groupe aliphatique :



La rupture dominante selon (*a*), conduisant aux amines aryliques et aux alcoolates est illustrée dans le tableau I. Dans certains cas il a été possible d'isoler les alcools formés (essais 4 et 5). Le taux d'amine est élevé 65 à 90 %, ceci est certainement dû à l'influence du solvant basique HMPT.

En effet, Me_2NLi utilisé en milieu éther et au reflux de celui-ci ne fournit que 2 % de diméthylaniline à partir de l'anisole, au reflux de l'anisole pris en excès comme solvant, le rendement en diméthylaniline n'atteint que 7 % [3].

Influence de la quantité d'amidure Me_2NLi. — Les rendements les plus élevés en amine sont obtenus en employant 2 mol d'amidure par molécule d'éther à cliver. Ils sont encore satisfaisants si l'on remplace l'une des molécules d'amidure par 1 mol d'amine libre mais l'utilisation de 1 mol d'amidure pour 1 mol d'éther conduit à un rendement plus faible en amine tandis que la rupture selon (*b*) devient plus importante (comparer les essais 1, 2 et 3).

TABLEAU I.

N° essai.	Produit initial.	Amidure.	Amidure / Éther	Amine	Rdt (%).	Phénol (%) alcool	(Rdt %).	Produit récupéré (%).
1...	$PhOCH_3$	Me_2NLi	1/1	$PhNMe_2$	41	PhOH	28	27
2...	»	»	2/1	»	74	»	20	–
3...	»	Me_2NLi + Me_2NH	1 + 1/1	»	65	»	6	19
4...	$PhOC_4H_9$	Me_2NLi	2/1	»	78	» / BuOH	10 / 34	–
5...	$PhOC_7CH_{15}$	»	2/1	»	83	PhOH / $C_7H_{15}OH$	5 / 80	–
6...	–OMe	»	2/1	–NMe_2	90	–OH	7	3
7...	–OEt	»	2/1	»	80	»	7	7
8...	$PhOCH_3$	Et_2NLi	2/1	$PhNMe_2$ / $PhNEt_2$	22 / 11	PhOH	22	22
9...	»	Bu_2NLi	2/1	$PhNMe_2$ / $PhNBu_2$	23 / 4	»	15	33

(*) Phénol à l'état libre ou « complexé » par le HMPT.

INFLUENCE DE L'AMIDURE R_2NLi. — La scission selon (*a*) semble très sensible au groupe R de l'amidure. En effet, traité par Et_2NLi ou Bu_2NLi l'anisole conduit à un mélange d'amines et au phénol (essais 8 et 9). Les deux amidures envisagés fournissent peu d'aniline substituée $PhNEt_2$ ou $PhNBu_2$. La présence de la diméthylaniline pourrait s'expliquer par la rupture déjà observée ([4]) de l'un des groupes diméthylamino du HMPT, ce qui conduit à la formation de $Me_2N^{\ominus}$ et Me_2NH.

L'influence des substituants du noyau arylique apparaît dans le tableau II. Nous avons étudié cette influence dans le cas particulier de l'anisole. Un groupe *p*-méthyle diminue la réaction (*a*) au profit de (*b*) (essai 1). Un groupe méthoxy en ortho ou en méta modifie peu le rapport amine/phénol; par contre, s'il se trouve en para la formation de *p*-méthoxyphénol est dominante (essai 7).

Les essais 2 et 3 nous permettent également d'éliminer le mécanisme arynique qui pouvait être envisagé pour expliquer la formation des amines aryliques. En effet, nous n'observons jamais d'isomère méta, ce qui serait le cas si l'on passait par un intermédiaire arynique :

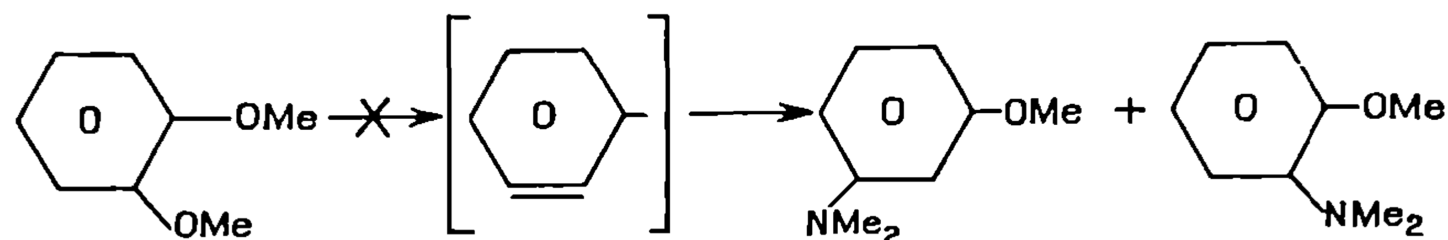


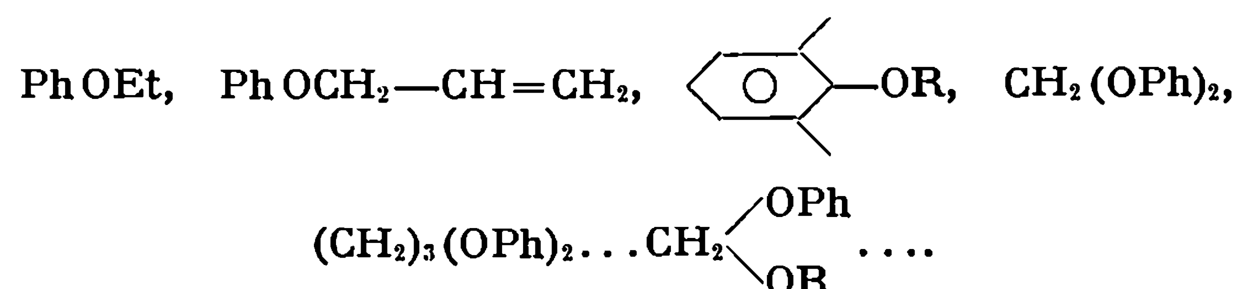
TABLEAU II.

Nº essai.	Produit initial.	Amidure.	Amidure / Éther.	Amines (Rdt %).		Phénols Rdt (%).		Produit récupéré (%).
1...	Me—⟨O⟩—OMe	Me_2NLi	2/1	Me—⟨O⟩—NMe_2	40	Me—⟨O⟩—OH	39	19
2...	⟨O⟩—OMe, OMe (ortho)	Me_2NLi + Me_2NH	1 + 1/1	⟨O⟩—OMe, NMe_2 (ortho)	72	⟨O⟩—OH, OMe (ortho)	11	15
3...	»	Me_2NLi	2/1	»	13	»	5	–
				+ ⟨O⟩—NMe_2, NMe_2 (ortho)	78			
4...	⟨O⟩—OMe, OMe (meta)	Me_2NLi + Me_2NH	1 + 1/1	⟨O⟩—OMe, NMe_2 (meta) 47 + ⟨O⟩—NMe_2, NMe_2 (meta)	12	⟨O⟩—OH, OMe (meta)	23	15
5...	»	Me_2NLi	2/1	» 41 »	20	»	23	–
6...	»	»	4/1	» 8 »	41	»	16	5
						+ ⟨O⟩—OH, OH (meta)	10	
7...	MeO—⟨O⟩—OMe	»	2/1	MeO—⟨O⟩—NMe_2	26	HO—⟨O⟩—OMe	45	27

TABLEAU III.

Nº essai	Produit initial (Ar. O. Ar'.)	Rupture (*a*). Amine (Rdt %).		Rupture (*a*). Phénol (Rdt %).		Rupture (*b*). Amine (Rdt %).		Rupture (*b*). Phénol (Rdt %).	
1...	C_6H_5–O–C_6H_5	PhNMe$_2$	81	PhOH	83	–		–	
2...	C_6H_5–O–C_6H_4–CH_3 (p)	CH_3–C_6H_4–NMe$_2$ (p)	12	»	6	PhNMe$_2$	75	CH_3–C_6H_4–OH (p)	86
3...	C_6H_5–O–C_6H_4 (o-CH_3)	C_6H_4(o-CH_3)–NMe$_2$	39	»	45	»	39	C_6H_4(o-CH_3)–OH	47
4...	C_6H_5–O–C_6H_4–OMe (p)	0		0		»	76	MeO–C_6H_4–OH (p)	65
5...	C_6H_5–O–C_6H_4 (o-OMe)	C_6H_4(o-OMe)–NMe$_2$	22	PhOH	68	»	30	C_6H_4(o-OMe)–OH	10
		+ C_6H_4(o-NMe$_2$)–NMe$_2$	28					+ C_6H_4(o-OH)–OH	8
6...	C_6H_5–O–C_6H_4–NMe$_2$ (p)	0		0		»	74	Me$_2$N–C_6H_4–OH (p)	24
7...	CH_3–C_6H_4–O–C_6H_4–OMe (p, p)	MeO–C_6H_4–NMe$_2$ (p)	5	CH_3–C_6H_4–OH (p)	7	CH_3–C_6H_4–NMe$_2$ (p)	67	MeO–C_6H_4–OH (p)	35

La scission selon (*b*) a lieu avec divers éthers et acétals :

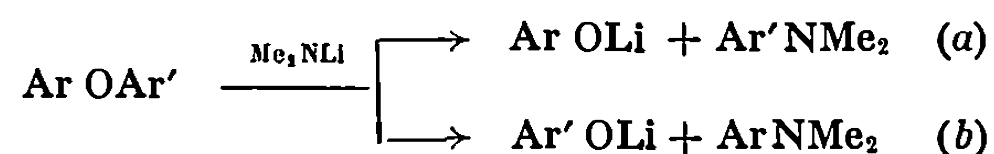


Le pourcentage d'amine formée est souvent nul ou très faible. On isole les phénols à l'état libre ou « complexé » par le HMPT avec des rendements de 75 à 95 %.

Contrairement à la précédente, cette rupture s'est montrée indépendante de la nature du groupe R de l'amidure. Le sort du groupe R' de l'éther n'a pu être précisé pour le moment.

2. Oxydes aryliques. Influence des substituants (tableau III). — Traité par le diméthylamidure de lithium l'oxyde de phényle permet d'isoler en quantités égales la diméthylaniline et le phénol (essai 1), on a employé 1 mol d'amidure par molécule d'oxyde.

Avec les éthers dissymétriques les clivages (*a*) et (*b*) peuvent se produire simultanément :



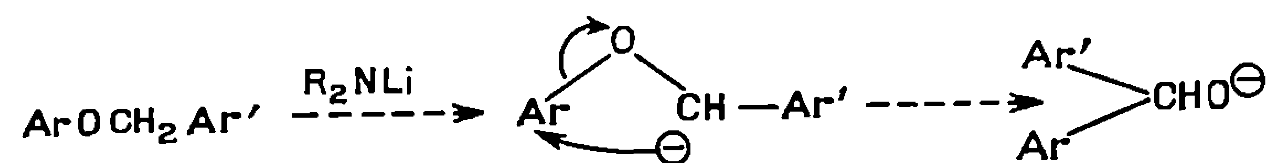
Nous avons, dans quelques cas, déterminé le pourcentage des produits formés (essais 2 à 7). On a utilisé 2 mol d'amidure par molécule d'oxyde.

Essais 4 et 7 : un groupe méthyl en para influe peu sur le sens de la rupture. Nous remarquons d'autre part, que la rupture (*a*) est défavorisée par les groupes suivants dans l'ordre :



Il est intéressant de noter que nous retrouvons là le classement établi par Sowa ([5]) dans la rupture de ces éthers par le sodium dans l'ammoniac liquide.

3. Les oxydes d'aryle et de benzyle, dans les conditions précédentes, ne sont guère clivés mais subissent principalement le réarrangement de Wittig :



A partir de $Ph\,CH_2OPh$ et Ph_2CHOPh sous l'action du diméthylamidure de lithium, base forte en milieu HMPT, nous avons isolé respectivement les alcools Ph_2CHOH et Ph_3COH avec un rendement de 75 %.

Le mécanisme de ces diverses ruptures, en cours d'étude, sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 29 mars 1971.

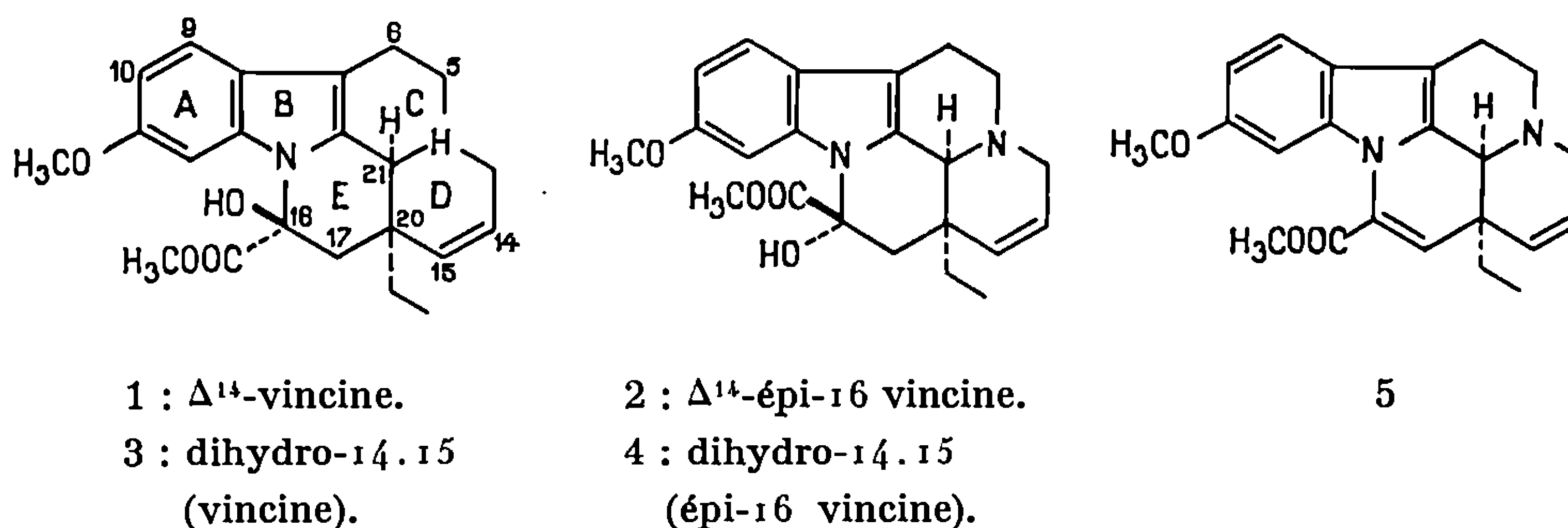
(1) H. Normant, T. Cuvigny et D. Reisdorf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.
(2) T. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1398.
(3) R. A. Benkeser et C. E. De Boer, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 365.
(4) H. Normant, T. Cuvigny et G. J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1605.
(5) P. A. Sartoretto et F. J. Sowa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 603.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux alcaloïdes du* Craspidospermum verticillatum *Boj. ex DC (Apocynacées)* : Δ^{14}-*vincine et* Δ^{14}-*épi-16 vincine* ([1]). Note ([*]) de Mme **Christiane Kan-Fan**, MM. **Richard Besselièvre**, **Adrien Cavé**, **Bhupesh C. Das** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des feuilles et des écorces de tronc de *Craspidospermum verticillatum* Boj. ex. DC (Apocynacées) ont été isolés plusieurs alcaloïdes indoliques : méthoxy-11 (—)-tabersonine, hydroxy-11 (—)-tabersonine et vénalstonine ([2]).

L'étude des alcaloïdes totaux extraits des feuilles a été poursuivie et a permis d'isoler deux alcaloïdes indoliques d'un type nouveau : la Δ^{14}-vincine, 1, et la Δ^{14}-épi-16 vincine, 2 ([3]); la détermination de leur structure est ici brièvement rapportée.



1 : Δ^{14}-vincine.
3 : dihydro-14.15 (vincine).

2 : Δ^{14}-épi-16 vincine.
4 : dihydro-14.15 (épi-16 vincine).

5

Les rendements obtenus en ces deux alcaloïdes, à partir des feuilles sèches sont, respectivement, de 0,4 et de 0,3 g/kg, en moyenne; toutefois, des variations en fonction de la saison ont été constatées. Ces mêmes alcaloïdes sont bien extraits par les solvants chlorés.

La structure de la Δ^{14}-vincine, 1, découle de sa transformation en vincine, 3 ([4]), par hydrogénation catalytique; dans les mêmes conditions, 2 conduit à un alcaloïde nouveau : l'épi-16 vincine, 4.

La Δ^{14}-vincine peut être obtenue directement par cristallisation des alcaloïdes totaux dans l'éthanol : F 211° (Kofler); $[\alpha]_D + 70°$ ($c = 1$, chloroforme). Les analyses centésimales conduisent à la formule brute : $C_{22}H_{26}O_4N_2$, confirmée par spectrométrie de masse ($M^+ = 382$). Le spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 230 (4,50), 272 (3,85) et 298 (3,75), est pratiquement identique à celui de la vincine ([5]).

Le spectre de masse est également très proche de celui de la vincamine ou de la vincine (") et est en accord avec la structure 1. Les fragments indoliques habituels s'observent à *m/e* 173 et 174, confirmant ainsi la présence d'un noyau indolique substitué par un méthoxyle; les pics à *m/e* 381, 367, 353 et 323 correspondent, respectivement, à la perte de H, CH_3, C_2H_5 et $-COOCH_3$ à partir de l'ion moléculaire; la perte des éléments de l'eau à partir des ions à *m/e* 367 et 353 conduit aux fragments à *m/e* 349

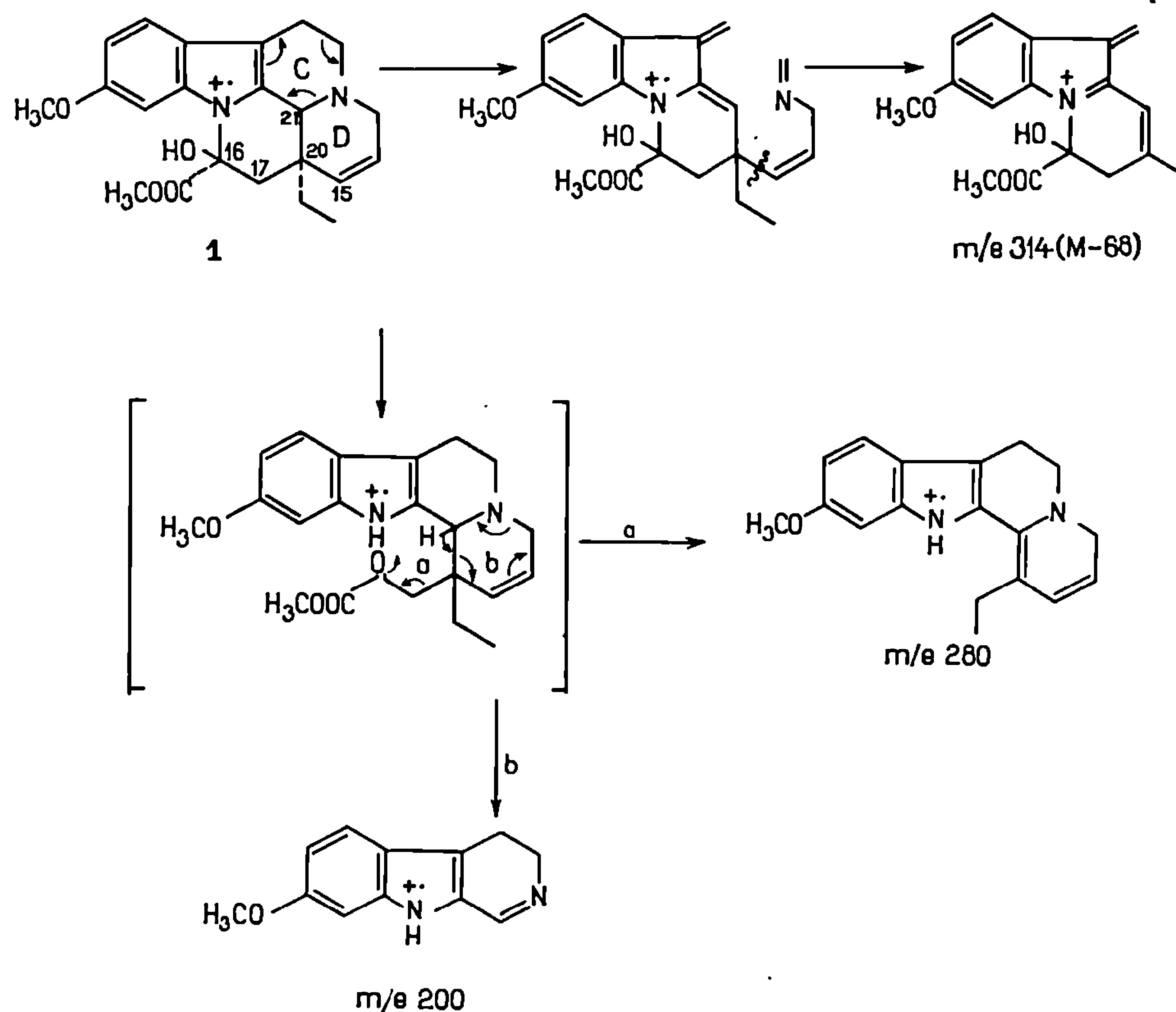


Schéma 1.

et 335. Il est particulièrement important de noter la présence d'un pic à *m/e* 314 (M-68) dont l'origine peut être attribuée à un mécanisme de « rétro-Diels-Alder » au niveau du cycle C suivi d'une rupture de la liaison $C_{15}-C_{20}$ (schéma 1). La présence de ce pic confirme la position Δ^{14} de la double liaison dans le cycle D. La genèse des ions à *m/e* 280 et 200 peut s'expliquer par les fragmentations représentées sur le schéma 1. La perte d'hydrogène à partir de l'ion à *m/e* 280 conduit à un ion à *m/e* 279. Les pics à *m/e* 322, 321, 293 et 254 sont dus à la perte concomitante du groupe carbométhoxyle et d'un atome d'hydrogène à partir des ions à *m/e* 382, 381, 353 et 314, respectivement. L'ion à *m/e* 291 peut résulter de la perte de $COOCH_2$, du groupe carbométhoxyle, à partir de l'ion à *m/e* 349.

Par hydrogénation catalytique (platine Adams, éthanol), 1 conduit à la vincine, 3, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. L'examen du spectre de RMN de 1 ($CDCl_3$) montre deux protons oléfiniques à $\delta = 5,52$ et $5,70.10^{-6}$, sous forme d'un quadruplet (J = 10 Hz), disparaissant après hydrogénation catalytique. Ainsi, compte tenu des faits précédemment exposés, la double liaison ne peut être placée qu'en position Δ^{14}.

La Δ^{14}-épi-16 vincine, 2, est obtenue par chromatographie sur alumine des eaux mères de cristallisation de 1; les dernières fractions benzéniques de chromatographie contiennent 2 qui est purifié sous forme de chlorhydrate. La base n'a pu être cristallisée mais son spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)], diffère du spectre ultraviolet de 1 par un léger effet bathochrome : 228 (4,52), 276 (3,84) et 301 (3,71).

Les analyses élémentaires en font un isomère de 1, ce que confirme la spectrométrie de masse. L'examen du spectre de RMN, identique à celui de 1 dans la région des protons aromatiques, montre cependant quelques différences : en particulier, le signal attribuable au groupe carbométhoxyle en 16 apparaît à $\delta = 3,38.10^{-6}$ (au lieu de $\delta = 3,75$ ou $3,83.10^{-6}$ dans le cas de 1), ce qui confirme que 1 et 2 ne doivent être qu'épimères en 16 l'un par rapport à l'autre. Ainsi, le groupe OH en 16 est β, pseudo-axial dans 1, alors qu'il est α, pseudo-équatorial en 2; ceci explique que, dans le spectre de RMN de 2 le signal (singulet, 3 H) du groupe carbométhoxyle en 16 apparaisse à champ fort, ce groupement étant, dans l'espace, situé dans la zone d'influence du noyau aromatique.

Cette épimérie est encore mise en évidence en mesurant les spectres de RMN de 1 et 2 dans l'acide trifluoroacétique : 1 et 2 conduisent à 5 (proton oléfinique à $\delta = 5,9.10^{-6}$). Si l'on fait agir, à température ambiante, l'anhydride trifluoroacétique, dans $CDCl_3$, seul 2 conduit en 30 mn à 5; dans les mêmes conditions, 1 n'est transformé qu'à 10 % en 5 après 24 h. Ces faits peuvent s'expliquer par la moins grande accessibilité de l'hydroxyle en 16, qui est β en 1, au réactif acylant.

Le spectre de masse de la Δ^{14}-épi-16 vincine, qualitativement identique à celui de la Δ^{14}-vincine, en diffère seulement par l'intensité relative des différents ions.

Par hydrogénation catalytique (platine Adams, éthanol), 2 conduit à l'épi-16 vincine, 4, cristallisée dans un mélange éther/hexane, F 192°, $[\alpha]_D - 50°$, $c = 1$; chloroforme); spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 228 (4,54), 272 (3,86) et 298 (3,70).

1 et 2 représentent un nouveau type d'alcaloïdes indoliques pouvant, du point de vue biogénétique, dériver de la méthoxy-11 (—)-tabersonine présente dans la même plante. Récemment, Kutney et coll. [6] ont démontré la transformation *in vivo* de la tabersonine en vincamine chez *Vinca minor*.

Cavé et coll. [7] ont isolé la Δ^{14}-vincamine et la Δ^{14}-épi-16 vincamine d'une Apocynacée africaine : *Crioceras longiflorus*.

On peut encore rapprocher ces résultats de ceux publiés par Renner et coll. [8] concernant l'isolement d'alcaloïdes du type de la schizogamine de *Schizozygia caffaeoides*, dans lesquels la liaison Δ^{14} de la tabersonine est également préservée.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) Plantes malgaches V; pour plantes malgaches IV : C. Kan-Fan, B. C. Das, P. Boiteau et P. Potier, *Phytochem.*, 9, 1970, p. 1283.

(2) C. Kan-Fan, B. C. Das, P. Potier, J. Le Men et P. Boiteau, *Ann. pharm. franç.*, 26, 1968, p. 577.

(3) Le système de numérotation adopté ici est celui proposé par J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 21, 1965, p. 508.

(4) M. Hesse, *Indolalkaloide in Tabellen*, Springer-Verlag, 1964, p. 29; supplément 1968, p. 50.

(5) J. Trojanek, K. Kavkova, O. Strouf et Z. Cekan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 867.

(6) J. P. Kutney, J. F. Beck, V. R. Nelson et R. S. Sood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 255.

(7) A. Cavé, A. Bouquet et B. C. Das, *Comples rendus*, 272, série C, 1971, p. 1367.

(8) U. Renner et P. Kernweiz, *Experientia*, 19, 1963, p. 244.

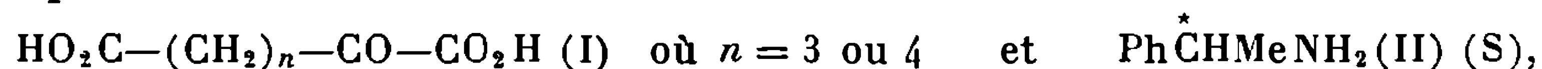
(9) M. Plat, D. D. Manh, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1082.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le choix de modèles d'induction asymétrique susceptibles d'interpréter l'hydrogénation asymétrique, en catalyse hétérogène, d'imines chirales.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet**, **Pierre Braquet** et Mme **Françoise Moulines**, présentée par M. Henri Normant.

Pour expliquer la nature de la configuration du centre chiral créé au cours des réactions catalytiques de transamination hydrogénolytique de dérivés carbonylés il est envisagé de guider le choix des modèles d'induction asymétrique en recherchant des causes physicochimiques; des exemples sont étudiés, et en particulier le cas de la formation d'acides aminés optiquement actifs à partir de diacides cétoniques $HO_2C-(CH_2)_n-CO-CO_2H$ avec n variant de 1 à 4.

L'extension de la réaction asymétrique exposée par R. G. Hiskey et R. C. Northrop [(1), (2)] nous a permis d'obtenir (3), à partir des diacides cétoniques

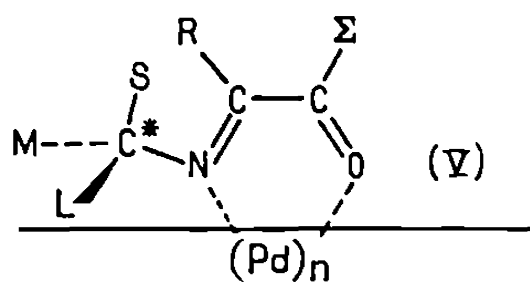


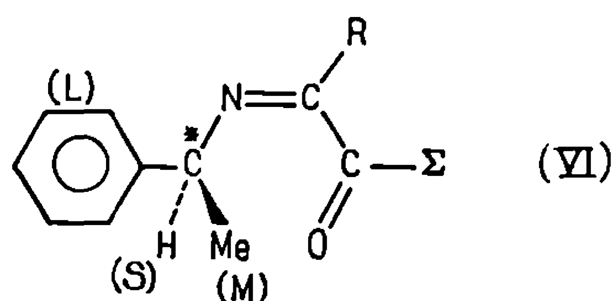
$$HO_2C-(CH_2)_n-CO-CO_2H \text{ (I) où } n = 3 \text{ ou } 4 \quad \text{et} \quad Ph\overset{*}{C}HMeNH_2 \text{(II) (S)},$$

les acides aminés (Aad) (S) et (Apm) (S) de pureté optique (respectivement 35 et 64 %) nettement supérieure à ce que laissaient attendre les travaux d'autres auteurs [(1), (2), (4)] sur les homologues inférieurs de (I); pour l'acide glutamique des puretés optiques différentes avaient été trouvées : 35 % (2) et 13 % (4); nous avons confirmé cette dernière valeur.

Ces données nous ont amenés à rechercher des modèles d'induction asymétrique susceptibles d'interpréter ces résultats et ceux, variés des différentes synthèses asymétriques de ce type. Les applications de la réaction de R. G. Hiskey et R. C. Northrop sont nombreuses [(5), (6), (7)]. Les théories de K. Harada et coll. ont retenu notre attention par la richesse des interprétations que ces auteurs ont pu donner. Toutefois, certains de leurs modèles nous semblent présenter des défauts (tensions stériques et autres); pour expliquer les résultats observés à partir des diacides cétoniques (I) ($n = 1$ à 4) il nous a semblé que l'on doive faire intervenir des considérations non envisagées jusqu'ici.

Dans le cas des acides cétoniques $R-CO-CO_2H$ (III) et, de façon plus générale, pour les dérivés α carbonylés de la forme $R-CO-CO-\Sigma$ (IV) ($\Sigma = OH, OR, NH-R'$) K. Harada et coll. interprètent souvent la nature de la configuration du centre chiral créé en utilisant un modèle de type (V).





Le modèle (V) présente des tensions stériques fortes entre S=H et R; on peut bien obtenir une certaine décompression stérique en approchant le plan bissecteur de $S\overset{*}{C}L$ du plan médian de la figure, ce qui respecte la

nature du centre chiral créé, mais on n'explique pas pour autant les résultats notés dans la série (I).

Il nous a paru préférable de guider, d'une façon générale, le choix des modèles d'induction asymétrique en tenant compte des propositions suivantes : 1° recherche des structures assurant les meilleures interactions avec le catalyseur d'abord par les électrons π de la double liaison C=N (siège de la réaction) et aussi par d'autres électrons π ou paires libres d'autres groupes (noyaux aromatiques, groupes carboxyliques, etc.) tout en tenant compte 2° des tensions stériques et 3° d'autres facteurs physicochimiques (chélations éventuelles, moments dipolaires des groupes et polarité du solvant, effets de température, etc.). Il est évident que l'on ne pourra pas retenir *a priori* un modèle général; il faudra envisager chaque cas séparément, en tenant compte des différents facteurs dont certains pourront se contrarier. Cette théorie, après application aux différents exemples de réactions de ce type, nous paraît générale. Nous ne verrons ici que quelques cas.

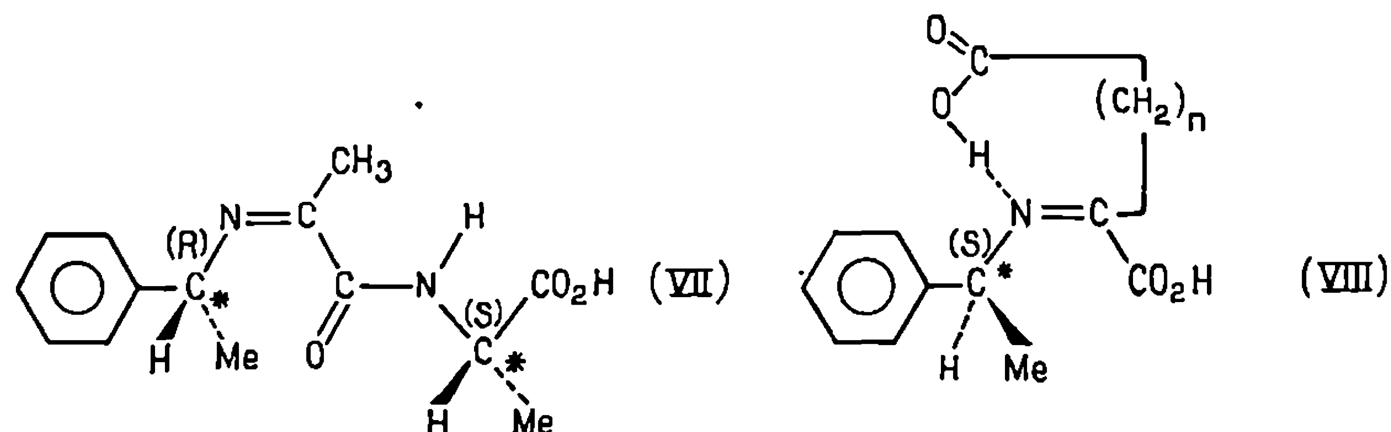
EXEMPLES D'APPLICATION. — Dans les réactions réalisées avec


R—CO—CO_2H (III) (R ≠ H) et Ph$\overset{*}{C}$HMeNH_2 (II), (S)

par exemple, le modèle (VI), déjà envisagé par S. Kanaï et S. Mitsuï [8], nous paraît généralement le mieux adapté : meilleur plaquage de la molécule sur le catalyseur avec interaction substrat catalyseur par C=N et par Ph et le groupe carboxylique; contraintes stériques moindres. Par ailleurs, le modèle (VI) semble aussi convenir pour interpréter divers résultats : quand on remplace R=Me par R=Et, *i*Pr, etc. (en excluant ici le cas R = $(CH_2)_nCO_2H$ examiné plus loin) des rotamères de R pourront gêner le plaquage sur le catalyseur du côté S=H, d'où la chute de la pureté optique observée; si, à présent, on remplace sur le carbone asymétrique le groupe M=Me par M=Et ce dernier, plus encombrant, interférerait nettement dans (VI); il semble normal d'envisager une décompression stérique produite par une rotation du carbone chiral rapprochant S=H du plan médian; L=Ph vient alors encombrer plus ou moins le côté S=H du modèle (VI), d'où diminution de la pureté optique.

Dans la réaction de Hiskey et coll. [2] avec la N-pyruvylglycine et Ph$\overset{*}{C}$HMeNH_2(S) le modèle (VII) où l'on remplace NH—$\overset{*}{C}$HMeCO_2H par NH—CH_2—CO_2H et $\overset{*}{C}$ (R) par $\overset{*}{C}$ (S) justifie bien la prépondérance de l'alanyl (S) glycine. Quand ces auteurs [2] partent de N-pyruvylalanine (S) et de PhCH_2NH_2 il n'est pas évident qu'un modèle de type (VII) (*syn* et *s-cis* par rapport à C=O) soit le seul à considérer, car la forme *trans* et *s-cis*, avec Ph dans le plan médian, présente des contraintes stériques qui semblent peu différentes; par contre, avec Ph$\overset{*}{C}$HMeNH_2, optiquement actif, le modèle (VII) paraît rendre compte des résultats, à savoir prédo-

minance d'alanyl (R) alanine (S) avec l'amine chirale (R), alors qu'avec $Ph\overset{*}{C}HMeNH_2$ (S) l'alanyl (S) alanine (S) prédomine; dans ce dernier cas, en effet, on attend que l'induction par $Ph\overset{*}{C}HMe$ soit la plus forte du fait de sa proximité du carbone prochiral; et, les groupes Me des deux carbones asymétriques étant de part et d'autre du plan médian, on prévoit, aussi, une plus faible stéréospécificité qu'avec $Ph\overset{*}{C}HMeNH_2$ (R), ce qui est vérifié.



Pour les réactions avec $HO_2C—(CH_2)_nCO—CO_2H$ (I) ($n = 1$ à 4) et $Ph\overset{*}{C}HMeNH_2$, (S) par exemple, le modèle (VIII) rend compte des résultats obtenus en solvant peu polaire (éthanol). En effet, pour $n = 1$, le modèle (VIII) convient à la décarboxylation donnant finalement l'alanine (S) du fait de l'intervention d'un transfert électronique cyclique [9]; en milieu suffisamment polaire (éthanol aqueux-soude) on obtient [10] un mélange d'alanine (S) et d'acide aspartique (R) : ici il semble que l'on puisse envisager une compétition entre une forme de type (VIII) stériquement moins tendue ($\overset{*}{C}$ étant en *syn* par rapport au CO_2 lié au carbone iminé) et la forme anticorrespondante, stériquement plus comprimée, où les dipôles peuvent donner un plus fort moment dipolaire résultant. Quand n varie de 2 à 4, le modèle (VIII) paraît pouvoir expliquer, avec un solvant peu polaire (EtOH), l'augmentation de la pureté optique observée; il nous semble que l'on puisse l'attribuer à une meilleure chélation; pour $n = 2$, avec liaison hydrogène linéaire, l'angle O...N=C est de l'ordre de 90°, alors qu'il atteint 120° pour $n = 4$.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) R. G. HISKEY et R. C. NORTHROP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4798.
(2) R. G. HISKEY et R. C. NORTHROP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1753.
(3) E. FRAINNET, F. MOULINES et P. BRAQUET (à paraître).
(4) K. HARADA et K. MATSUMOTO, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1794.
(5) H. PRACEJUS, *Fortschr. Chem. Forschg.*, 8 (4), 1967, p. 493.
(6) J. MATHIEU et J. WEILL-RAYNAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1211.
(7) K. K. BABIEVSKII et V. K. LATOV, *Usp. Khim.*, 38, (6), 1969, p. 1009-1037.
(8) S. KANAÏ et S. MITSUÏ, *J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect.*, 87, 1966, p. 183.
(9) E. S. GOULD, *Mechanism and structure in organic chemistry*, Holt, Rinehart and Winston ed., New-York, 1959, p. 350.
(10) K. MATSUMOTO et K. HARADA, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4526.

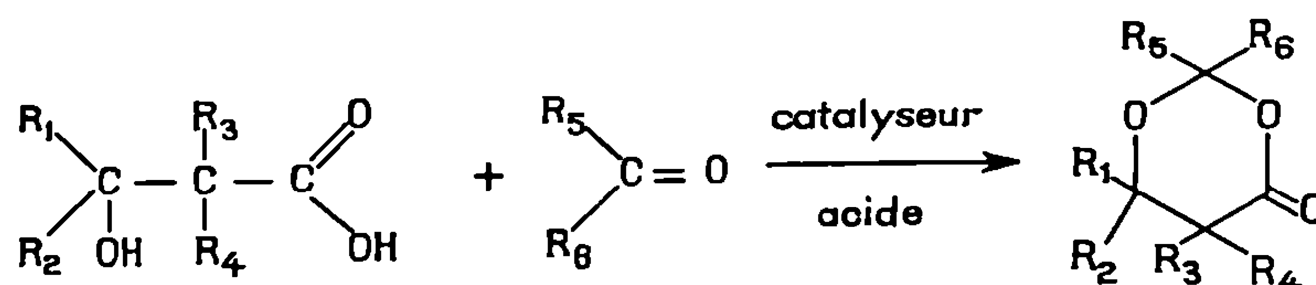
(*Laboratoire de Chimie organique, associé au C. N. R. S., Bordeaux Université I,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dioxannes-1.3 ones-4.*

Note (*) de M[lles] **Marie-Ange Saint-Martino**, **Marie Farines** et M. **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

La condensation acidocatalysée de β-hydroxyacides avec des composés carbonylés conduit, avec des rendements généralement faibles, à des dioxannes-1.3 ones-4 diversement substituées.

Par analogie avec nos travaux antérieurs sur les dioxolanones-4 [(1), (2)], nous avons étudié la condensation acidocatalysée de quelques β-hydroxy-acides avec divers composés carbonylés, de façon à obtenir des dioxannes-1.3 ones-4 :



Si d'assez nombreuses benzodioxannes-1.3 ones-4 ont été décrites [(3), (4)], peu de travaux ont été consacrés à des composés saturés de ce genre : Äyräs et Pihlaja (5) ont obtenu récemment des produits de ce type où R_2, R_2, R_3, R_4, R_5, $R_6 = -CH_3$, —H. Blume (6) synthétise, en vue de préparer des β-lactones, quelques éthoxy-2 dioxannes-1.3 ones-4 par action, en milieu neutre, de β-hydroxyacides sur des orthoesters.

Nous nous sommes intéressés aux réactions entre les acides phényl-3 méthyl-2 hydroxy-3 butyrique (I), phényl-3 méthyl-3 hydroxy-3 propionique thréo (II) et phényl-3 diméthyl-2.2 hydroxy-3 propionique (III) et divers composés carbonylés : formol, acétaldéhyde, chloral, benzaldéhyde, acétophénone, cyclopentanone et cyclohexanone.

Les condensations se font par reflux azéotropique dans le benzène anhydre de quantités équimoléculaires de β-hydroxyacide et de composé carbonylé, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique; les rendements sont le plus souvent faibles, de l'ordre de 15 à 30 %; parmi les produits secondaires, on trouve des acides α, β-éthyléniques lorsque $R_3 = -H$. L'éthérate de trifluorure de bore, qui permet de synthétiser les dioxolanones-4 avec d'excellents rendements, se révèle inopérant sauf pour la synthèse de la phényl-6 triméthyl-2.5.6 dioxanne-1.3 one-4.

Les caractéristiques des dioxannes-1.3 ones-4 obtenues à partir des acides (I), (II), (III), sont décrites dans les tableaux ci-contre, et correspondant respectivement aux formules générales :

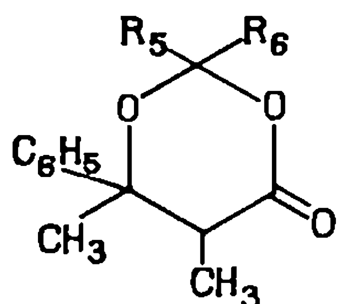


TABLEAU I.

R_5.	R_6.	Rdt %.	F ou É (°C).	Infrarouge $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).
—H	—H	12	F 70	1770
—H	$—CCl_3$	5	$É_{0,5}$ 170	1770
—H	$—CH_3$	22	$É_{0,6}$ 132	1770

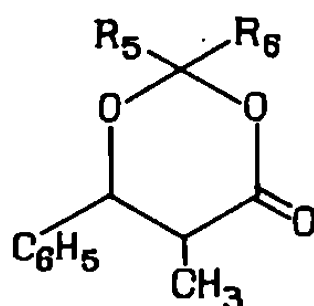


TABLEAU III.

R_5.	R_6.	Rdt %.	F ou É (°C).	Infrarouge (cm^{-1}).
—H	—H	19	$É_{10}$ 170	1760
—H	$—CH_3$	16	$É_1$ 136	1750
—H	$—C_6H_5$	16	F 108	1750
—H	$—CCl_3$	30	F 138	1780
$—CH_2—(CH_2)_3—CH_2—$		6	$É_1$ 160	1745
$—CH_2—(CH_2)_2—CH_2—$		25	F 58	1750

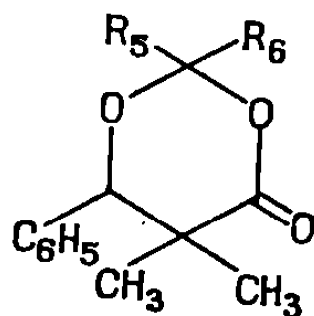


TABLEAU III.

R_5.	R_6.	Rdt %.	F (°C).	Infrarouge (cm^{-1}).
—H	—H	27	117	1755
—H	$—CH_3$	14	71	1750
—H	$—CCl_3$	8	155	1775
—H	$—C_6H_5$	5	85	1755
$—CH_3$	$—C_6H_5$	7	115	1750
$—CH_2—(CH_2)_3—CH_2—$		30	98	1745
$—CH_2—(CH_2)_2—CH_2—$		12	78	1745

Les dioxannes-1.3 ones-4 présentent, en infrarouge, une fréquence d'élongation du groupement carbonyle entre 1750 et 1780 cm^{-1}, ce qui correspond à un déplacement vers les hautes fréquences de 10 à 20 cm^{-1} par rapport aux δ-lactones [7].

Les spectres de RMN sont en accord avec les structures proposées; une étude en cours nous permettra de préciser la stéréochimie des produits obtenus.

En conclusion, la condensation entre les β-hydroxyacides et les composés carbonylés conduit aux hétérocycles dioxygénés à six éléments attendus, mais avec des rendements plus faibles que lors de la synthèse des homologues inférieurs.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) M. Farines et J. Soulier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1546.
(2) M. Farines et J. Soulier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1970, p. 332.
(3) D. T. Mowry, W. H. Yanko et E. L. Ringwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2358.
(4) Renson et Schloofs, *Bull. Soc. chim. Belges*, 69, 1960, p. 236; Renson et J. C. d'Harcour, *Ibid.*, 71, 1962, p. 245.
(5) P. Äyräs et K. Pihlaja, *Tetrahedron Letters*, 47, 1970, p. 4095.
(6) R. C. Blume, *Tetrahedron Letters*, 13, 1969, p. 1047.
(7) J. L. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, London, Mathuen and Co., 1958, p. 185-188.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Centre Universitaire,
avenue de Villeneuve,
66-Perpignan,
Pyrénées-Orientales.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par ultracentrifugation de la masse moyenne des micelles d'halogénures d'alkyl-triméthyl-ammonium à chaîne droite.* Note (*) de M. **Erlend Keh**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine par ultracentrifugation les masses micellaires moyennes des bromures de dodécyl et tétradécyl-triméthyl-ammonium. L'absorption photométrique d'un traceur dissous dans les micelles du bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium montre la polydispersité du système à la concentration critique micellaire.

Le présent travail est relatif principalement à la détermination par ultracentrifugation de la masse micellaire de sels d'ammonium quaternaire à longue chaîne (bromures de dodécyl et de tétradécyl-triméthylammonium, que nous désignerons respectivement par $C_{12}Br$ et $C_{14}Br$), en solution dans l'eau pure (dans l'eau lourde pour $C_{14}Br$).

Les produits utilisés peuvent être considérés comme purs à la précision des méthodes microanalytiques.

1. Concentrations critiques micellaires des solutions (C. C. M.). — La variation de la conductivité spécifique des solutions avec la concentration présente, de part et d'autre du domaine d'apparition des micelles, deux parties linéaires qu'on extrapole et dont l'intersection définit pratiquement la C. C. M. On a ainsi déterminé, en solution aqueuse, les valeurs de $1{,}53.10^{-2}$ M.l^{-1} pour $C_{12}Br$ et $3{,}75.10^{-3}$ M.l^{-1} pour $C_{14}Br$. En opérant sous azote on obtient $3{,}58.10^{-3}$ M.l^{-1} pour $C_{14}Br$ dans le solvant D_2O ([1]).

2. Détermination des volumes molaires partiels. — Ces déterminations ont été effectuées au moyen d'un densimètre électronique ([2]).

Cet appareil mesure avec une grande précision la période des vibrations d'un tube en U, période qui varie avec la masse spécifique du liquide placé dans le tube.

La température des solutions, très voisine de 25°C, est stabilisée à 0,005°C près ([3]).

Le volume molaire apparent a pu être déterminé par une méthode en continu avec une reproductibilité supérieure au millième.

Une représentation linéaire traduit bien les variations du volume molaire partiel avec la concentration dans le domaine exploré.

3. Mesures effectuées dans les conditions d'Archibald. — Nous avons utilisé une ultracentrifugeuse analytique « MSE » équipée du dispositif

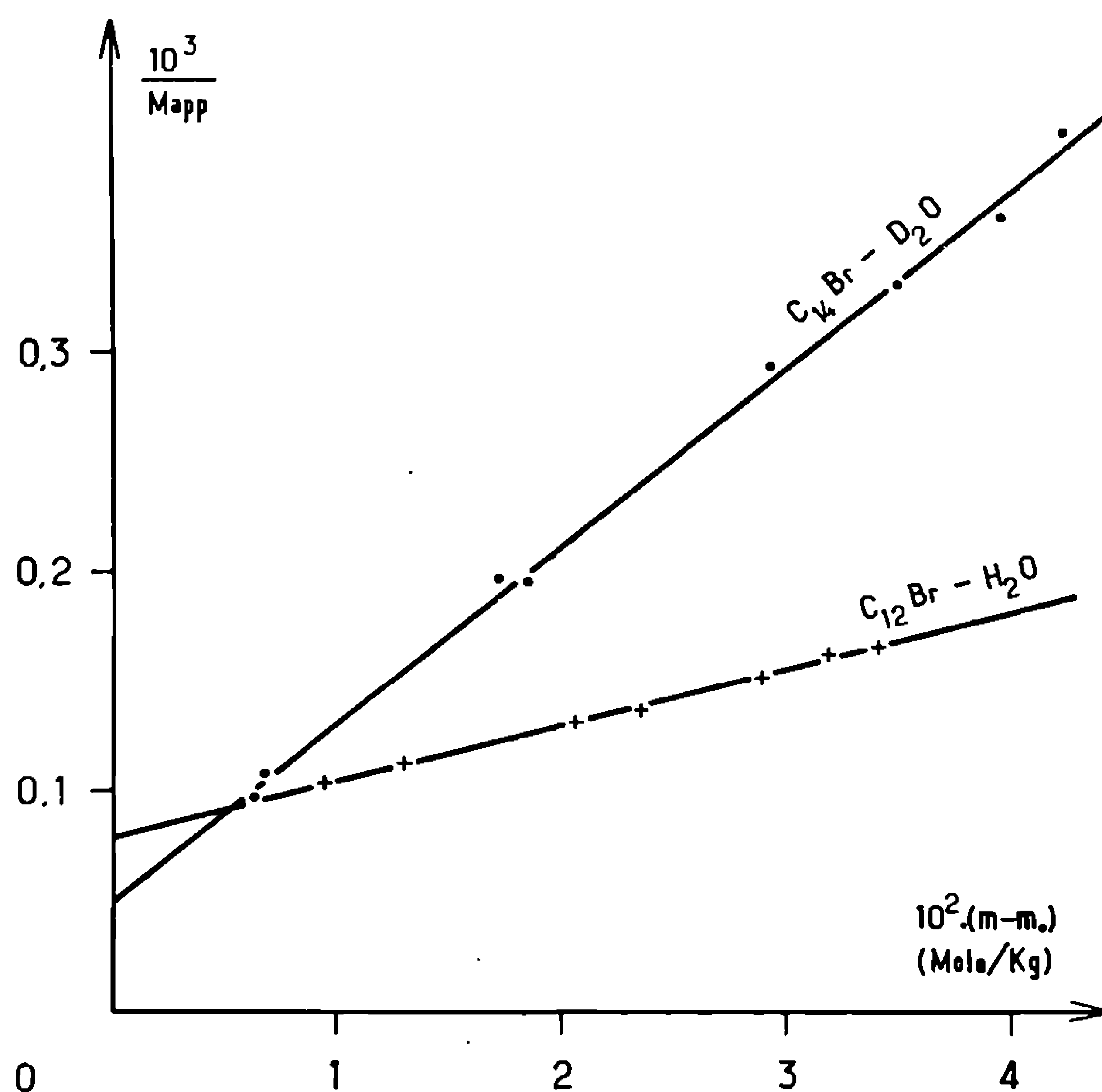


Fig. 1. — Variation de la masse micellaire moyenne apparente mesurée au ménisque en fonction de la concentration en sel associé.

à balayage optique permettant les mesures par absorption spectrophotométrique.

Rappelons que les conditions d'Archibald conduisent à utiliser les équations de l'équilibre de sédimentation au voisinage immédiat des extrémités de la cellule ([4]).

Les mesures ont été faites avec le dispositif Philpot-Svensson, à des vitesses de rotation de 40 000 à 50 000 tr/mn, à une température voisine de 25°C, connue et maintenue constante à 0,2°C près.

On s'affranchit des paramètres propres à l'optique de l'ultracentrifugeuse au moyen d'une centrifugation complémentaire utilisant une cellule à frontière préformée ([5]).

Les concentrations en espèce micellaire [6] aux extrémités de la cellule sont obtenues en corrigeant la concentration initiale de la contribution des gradients terminaux [[5], [7]]. Les clichés photographiques agrandis sont exploités à des temps aussi voisins que possible du temps zéro, généralement après 20 mn de centrifugation. La position exacte de l'interface air-solution (ménisque) est déterminée à partir des conclusions de Trautmann [8]. Les mesures au fond de la cellule n'utilisent pas de liquide auxiliaire.

En raison de fortes interactions entre les couches doubles des micelles, on obtient des masses apparentes M_{app} variables avec la concentration. La courbe d'extrapolation $1/M_{app}$ en fonction de la concentration en espèce micellaire est une droite (*fig.* 1) conformément aux prévisions théoriques de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [9].

La masse micellaire ainsi obtenue, pour $C_{12}Br$ dans l'eau, est de 12 500, ce qui correspondrait à un nombre d'agrégation égal à 40.

Nous avons tenté d'effectuer des déterminations analogues pour $C_{14}Br$. Toutefois, la masse spécifique moyenne de la micelle est trop voisine de l'unité pour que nos expériences aient abouti à des résultats utilisables. Les mesures ont pu être effectuées dans l'eau lourde. Nous avons obtenu, pour $C_{14}Br$, une masse micellaire de 20 000 correspondant à un nombre d'agrégation de 60.

Les résultats de la figure 1 proviennent de mesures au ménisque; l'inégalité des pentes s'interprète en supposant que la couche double de la micelle de $C_{14}Br$ est nettement plus étendue, ce que laissait prévoir une C. C. M. beaucoup plus basse.

Les résultats mesurés au fond de la cellule sont moins bien définis et, pour le $C_{14}Br$ du moins, conduisent à des masses apparentes plus faibles qu'au ménisque; la comparaison ne se justifie toutefois qu'à condition de tenir pour nulle l'incidence de la pression.

4. Mesures effectuées a l'équilibre de sédimentation. — C'est, en fait, dans l'intention d'étudier le domaine d'existence des prémicelles que nous avons entrepris l'étude à l'équilibre de sédimentation des micelles marquées par un colorant (diméthylamino-4-azobenzène), seule méthode pour obtenir des résultats aux faibles concentrations impliquées.

Nous avons montré antérieurement que les propriétés électrochimiques des micelles des agents cationiques (conductimétrie, potentiométrie) n'étaient pratiquement pas modifiées par la présence du colorant qu'elles dissolvent [10].

Les mesures à l'ultracentrifugeuse ont été faites à l'équilibre de sédimentation après des temps variant suivant le cas entre 20 et 70 h. On a vérifié préalablement par spectrophotométrie qu'au-delà de la C. C. M. la quantité de colorant dissous est proportionnelle à la concentration en micelles.

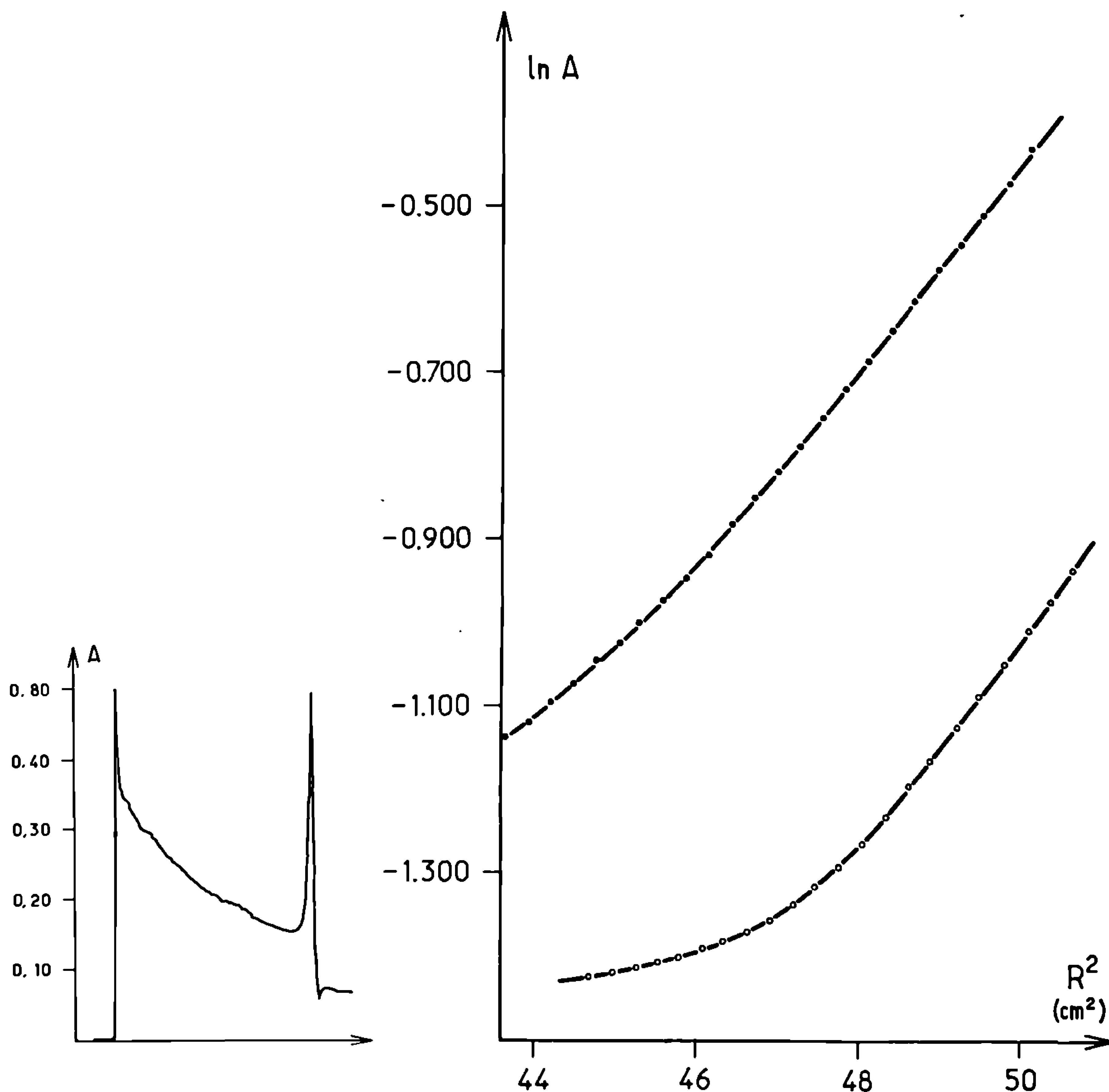


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Équilibre de sédimentation d'une solution de $C_{12}Br$; concentration initiale : 1,58.10⁻² M/k; durée : 70 h; vitesse : 30 000 tr/mn.

Fig. 3. — Courbes relatives au $C_{12}Br$:
● concentration initiale $1{,}58.10^{-2}$ M/k;
○ concentration initiale $1{,}54.10^{-2}$ M/k.

La figure 2 montre le diagramme d'équilibre obtenu par absorption photométrique à 4 200 Å (maximum d'absorption du colorant). Sur la figure 3, on a porté le logarithme de la densité optique A, en fonction de R^2 (carré de la distance du point visé dans la cellule au centre de rotation). Les courbes obtenues pour deux concentrations initiales très voisines de la C. C. M. présentent chacune une partie linéaire. La linéarité montre à la fois le comportement idéal et la monodispersité des micelles dans un

voisinage supérieur à la C. C. M. La valeur de la pente de ces droites permet de calculer une masse micellaire moyenne de 11 500 pour $C_{12}Br$.

La partie incurvée traduit l'existence des prémicelles capables de se structurer autour du colorant; son étude est en cours.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) D_2O en provenance du C. E. N./Saclay et donnée pour pure à 99,95 %.

(2) « Digital densimeter » DNA 02, Anton Paar (Autriche).

(3) Mesurée dans l'enceinte thermostatée à l'aide d'un thermomètre à quartz (« Hewlett-Packard »).

(4) W. J. Archibald, *J. Phys. Colloïd. Chem.*, 51, 1947, p. 1204.

(5) S. M. Klainer et G. Kegeles, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 952.

(6) Prises comme approximativement égales à $m - m_0$, où m désigne la concentration totale en soluté et m_0 la C. C. M.

(7) G. Kegeles, S. M. Klainer et W. T. Salem, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1286.

(8) R. Trautmann, *Biochim. Biophys. Acta.*, 28, 1958, p. 417.

(9) P. F. Mijnlieff, *Thèse*, Utrecht (Hollande), 1958.

(10) E. Keh, *Chimie, Physique et applications pratiques des agents de surface*, II, 2e partie, 1968, p. 1099 (*Comptes rendus du Ve Congrès international de la Détergence*, Barcelone, 9-13 septembre 1968).

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S.,
route de Mende,*
B. P. no 1018,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures lourds en phase gazeuse. Exemple du n-décane.* Note (*) de M. **Lucien Delfosse**, Mlle **Christiane Baillet** et M. **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'emploi d'une technique d'injection en système statique permet l'étude des limites d'explosion des hydrocarbures lourds. Celles du *n*-décane sont données à titre d'exemple.

Dans le cas des hydrocarbures gazeux à la température ordinaire la détermination de l'ensemble des limites critiques, qui caractérisent les différents aspects de la réaction d'oxydation, ne présente pas de difficultés particulières, et on emploie généralement la méthode bien connue de Mallard et Le Chatelier.

Peu d'études à notre connaissance ont été entreprises en ce qui concerne la morphologie des hydrocarbures lourds. Seuls, ceux qui possèdent encore une tension de vapeur notable à la température ordinaire ont fait l'objet de quelque attention. Citons par exemple certains travaux effectués sur des hydrocarbures tels que l'heptane ou l'heptène ([1]). Il faut alors pratiquement chauffer l'ensemble de l'appareil pour obtenir une tension de vapeur suffisante en combustible.

D'autres méthodes sont cependant utilisables. Elles sont généralement moins précises. Il est possible par exemple de faire tomber une goutte d'hydrocarbure sur un socle chauffé placé dans un courant d'oxygène ou d'air ([2]). On observe ensuite s'il se produit une inflammation. Cette méthode a été utilisée pour étudier les limites d'autoinflammation de quelques hexanes. Enfin, il existe quelques essais concernant des paraffines solides (hexatriacontane $C_{36}H_{74}$). La méthode utilisée dérive de l'analyse thermique différentielle ([3]).

L'étude de la morphologie des hydrocarbures lourds pose donc essentiellement un problème d'ordre technique.

En effet, avec ceux-ci, la réalisation d'un prémélange avec d'oxygène devient rapidement impossible, par suite de leur faible tension de vapeur à la température ambiante. Nous avons donc imaginé de réaliser le mélange aussi rapidement que possible au sein même du réacteur.

Pour y introduire l'hydrocarbure, nous avons adapté une méthode, par ailleurs déjà utilisée à d'autres fins tant au laboratoire ([4]) que par d'autres auteurs [([5]), ([6])]. Il s'agit d'y injecter au travers d'un septum pour injecteur de chromatographe, un volume connu de liquide au moyen d'une seringue micrométrique (du type « Hamilton »). Il n'est évidemment pas question de mesurer la pression obtenue, directement au moyen d'un capteur de pression classique, car il n'est généralement pas possible de le chauffer et l'hydrocarbure viendrait s'y condenser. Nous avons donc

calculé cette pression à partir du volume injecté, de la température du four, et du volume de notre réacteur qui est de 51 ml, ajutages compris. En l'absence d'une équation d'état dans la littérature valable pour les hydrocarbures que nous utilisons, nous considérons que la vapeur de l'hydrocarbure est un gaz parfait. Cette hypothèse est suffisante aux basses pressions

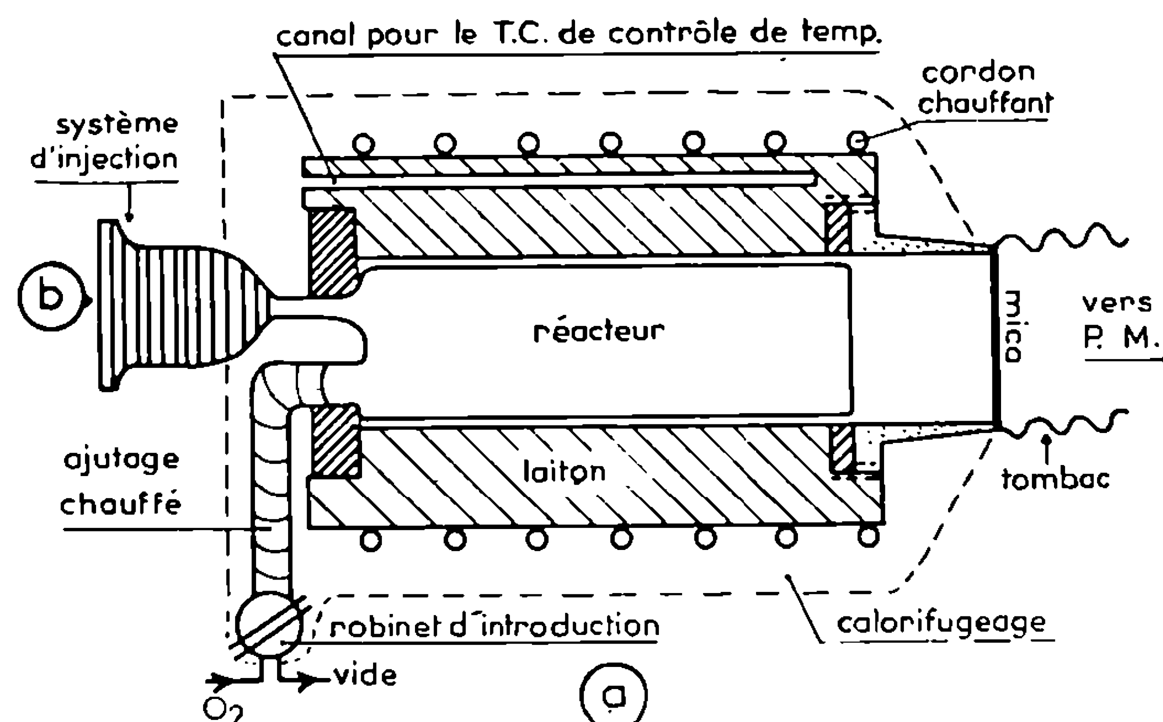


Fig. 1 *a*.

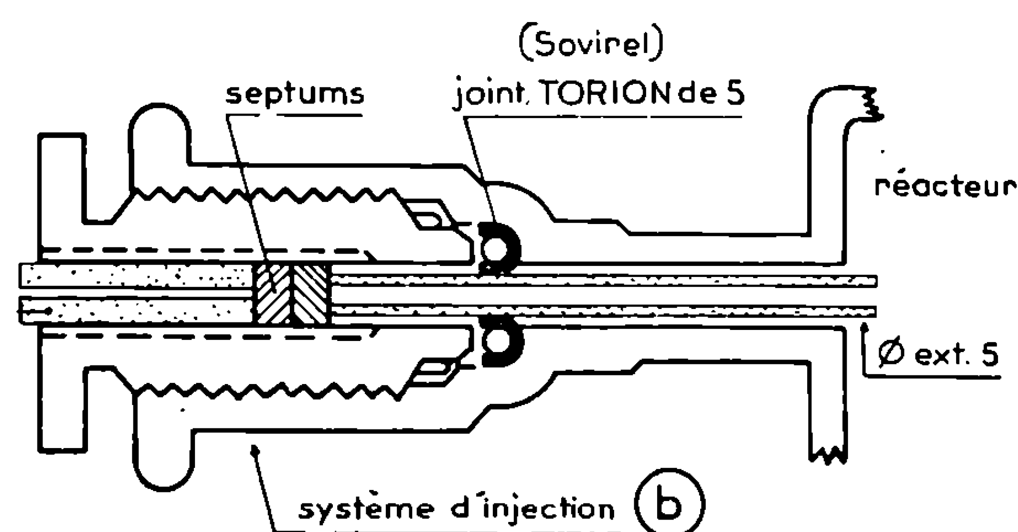


Fig. 1 *b*.

auxquelles nous travaillons habituellement. Après un court laps de temps l'oxygène est admis dans le réacteur par simple détente.

Nous avons vérifié la reproductibilité des expériences. Elle est voisine de 95 % tant que la période d'induction de la réaction est supérieure à 1 s. Rappelons que la période d'induction est définie comme étant le temps qui sépare le début de la réaction du maximum d'émission lumineuse.

L'appareil est représenté sur la figure 1. Le système d'injection doit être étanche et résister à l'élévation de température. Nous avons utilisé un joint torion (« SOVIREL ») modifié au laboratoire (4) de la façon suivante : deux septums en caoutchouc de silicone sont introduits à force dans le canal central de la vis à téflon. Sur ceux-ci vient s'appuyer un tube en « pyrex » de 5 mm de diamètre extérieur passant lui-même dans un joint torique de « téflon » et de « viton ». L'étanchéité est alors réalisée sur le pourtour par le joint torique, et suivant l'axe par les septums (*fig.* 1 *b*). Cet ensemble ne

peut supporter une température supérieure à 250°C. Il est donc nécessaire de le reculer assez loin du four (8 cm environ), ce qui nous oblige à utiliser des aiguilles de la même longueur.

RÉSULTATS. — A titre d'exemple, nous reproduisons ci-dessous les limites d'explosions du *n*-décane déterminées par observation de l'effet lumineux au moyen d'un photomultiplicateur (P. M.).

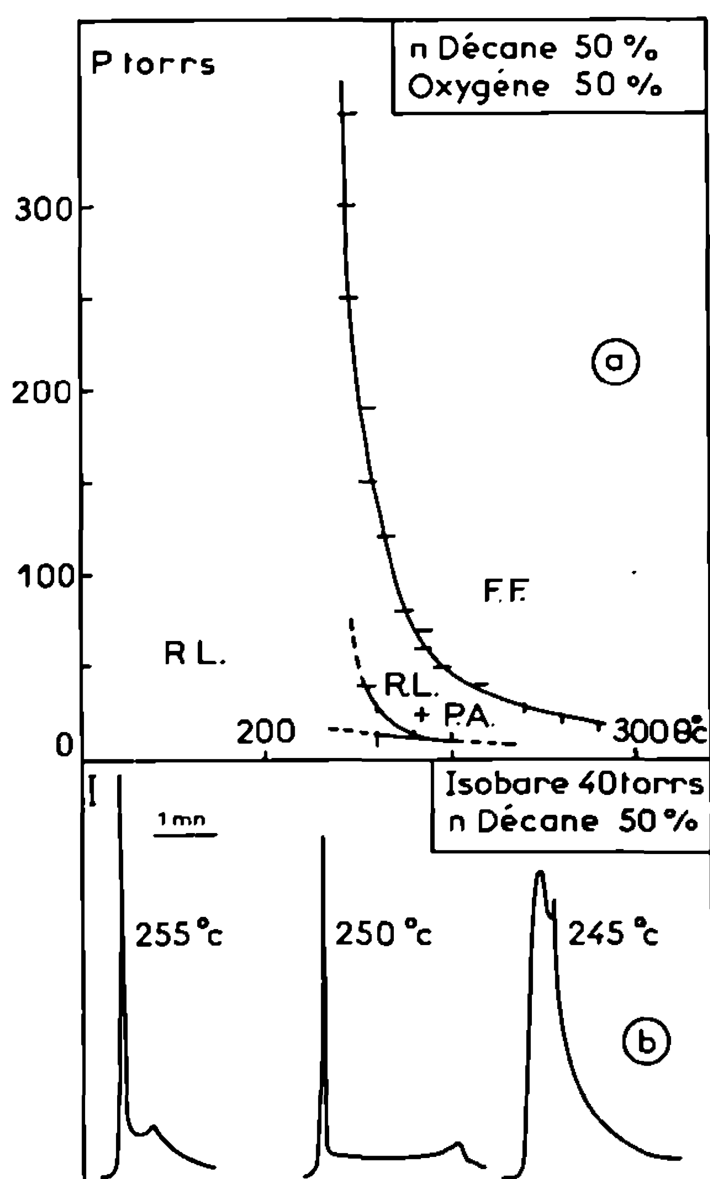


Fig. 2.

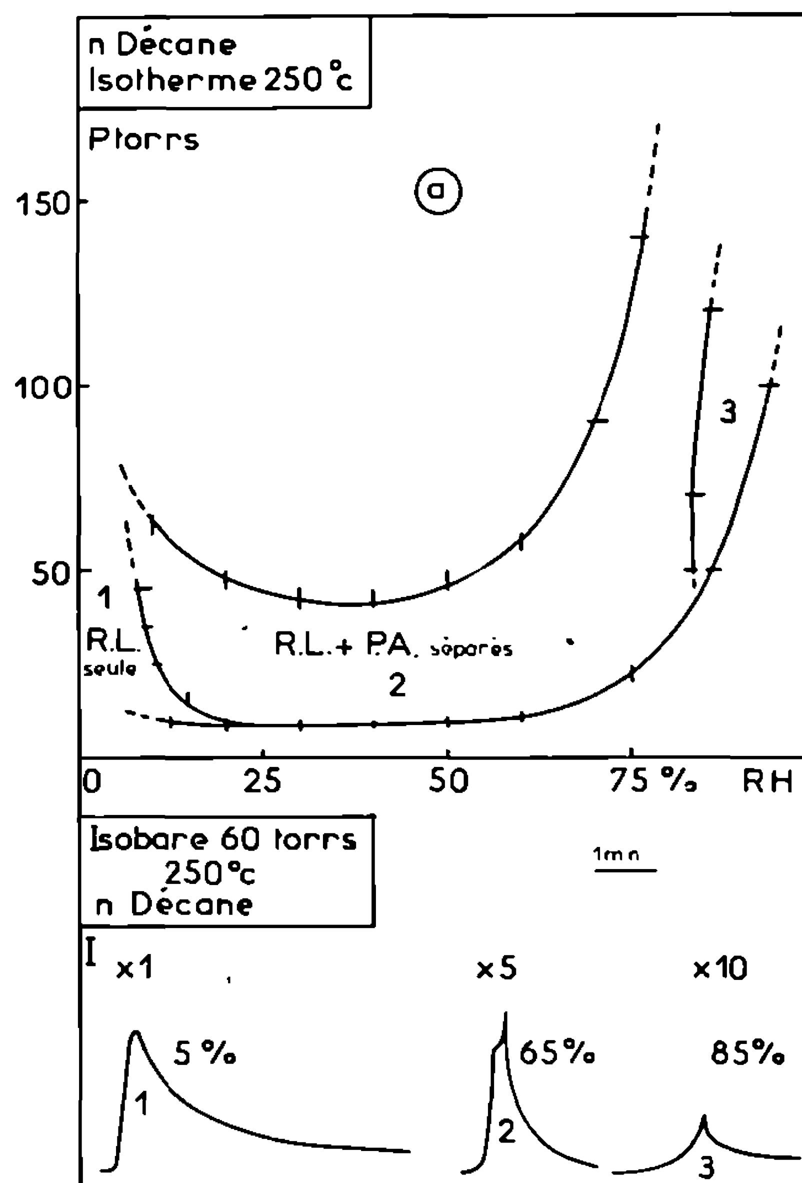


Fig. 3.

Isochore 50 % : La figure 2 *a* représente les limites d'explosions du *n*-décane en fonction de la température et de la pression, pour une concentration en hydrocarbure égale à 50 %. On y distingue une zone de flammes froides (FF) et une zone de réaction lente (RL). La figure 2 *b* représente l'évolution des enregistrements quand on passe sur l'isobare 40 Torr du domaine de flammes froides à celui de la réaction lente. Contrairement aux hydrocarbures plus légers, le *n*-décane ne donne qu'une seule flamme froide. Ceci semble être le cas à partir du *n*-octane.

La limite d'explosion en deux stades est beaucoup plus délicate à déterminer car les flammes normales du décane sont jaunes et déposent beaucoup de carbone. On sait que les dépôts de carbone sur les parois des réacteurs modifient considérablement la forme et la position de la limite d'explosion en deux stades. Nous ne nous sommes donc pas attardés dans ce domaine.

Dans la zone de réaction lente nous avons pu mettre en évidence un phénomène que l'on sait exister pour les hydrocarbures plus légers, mais

non encore observé dans le cas du décane. Il s'agit du pic d'arrêt (PA) (brusque augmentation de l'émission lumineuse suivie d'un arrêt presque total de la réaction) (*fig.* 3 *b*). Nous avons délimité son domaine qui est très restreint. Le pic d'arrêt, peu intense, disparaît dans la queue de la réaction lente quand on élève la pression totale.

Isotherme 250°C : Nous avons pu mettre en évidence les trois domaines classiques de la réaction lente. La figure 3 *a* représente les limites d'explosions du *n*-décane en fonction de la concentration et de la pression à la température de 250°C. Rappelons que la zone I correspond à l'existence de la réaction lente seule; dans la zone II, le pic d'arrêt existe, et il est bien séparé du maximum de vitesse (celle-ci étant ici définie par l'intensité de l'émission lumineuse); enfin la zone III est appelée zone de superposition car le pic d'arrêt est alors confondu avec le maximum de vitesse (*fig.* 3 *b*).

L'examen de la zone II montre que cette technique d'injection permet d'étendre aux hydrocarbures supérieurs une étude jusqu'ici limitée au *n*-pentane ([9]). En effet, dans le cas du *n*-décane la limite d'apparition du pic d'arrêt est voisine du stœchiométrique (6,6 %). Ceci paraît curieux puisqu'il a été montré au laboratoire [([7]), ([8])] que le pic d'arrêt ne pouvait se produire que pour des mélanges initiaux pauvres en oxygène. Ce résultat est analogue à celui de l'étude précédemment citée ([9]), relative au déplacement de la limite d'apparition quand on passe du propane au *n*-pentane, et il confirme que ce déplacement vers les mélanges riches en oxygène est dû à une plus grande consommation de cet oxygène par les grosses molécules.

L'utilisation d'une technique d'injection pour l'introduction d'un hydrocarbure liquide dans un réacteur afin d'en étudier l'oxydation et lacombustion, permet donc d'en déterminer une grande partie des limites critiques.

Nous envisageons enfin l'utilisation d'un capteur de pression chauffé qui permettra de contrôler la réaction de façon plus rigoureuse, l'emploi d'un photomultiplicateur seul étant parfois insuffisant, particulièrement dans la région du coefficient négatif de température.

(*) Séance du 29 mars 1971.

([1]) C. F. CULLIS, A. FISH et J. F. GIBSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 311, 1969, p. 253-266.
([2]) E. JOHNSON, J. W. CRELLIN et H. W. CARHART, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 1512.
([3]) P. D. HOPKINS, *Ind. Eng. Chem.*, 6, 1967, p. 246.
([4]) J. P. SAWERYSYN, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1969, p. 11, *fig.* 7, C. N. R. S. T 28659.
([5]) L. J. HILLENBRAND et M. L. KILPATRICK, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 525.
([6]) G. G. SMITH et F. D. BAGLEY, *Rev. Se. Instr.*, 32, n° 6, juin 1961.
([7]) J. C. DECHAUX et M. LUCQUIN, *J Chim. Phys.*, 65, n° 5, 1968, p. 982.
([8]) J. P. SAWERYSYN, L. R. SOCHET et M. LUCQUIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1564.
([9]) F. LANGRAND, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1967, p. 12, C. N. R. S. T 24684.

(*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
Laboratoire de Chimie de la Combustion,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve d'Ascq, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel d'électrodes d'or monocristallines au contact de solutions aqueuses de bromure de potassium.* Note (*) de Mlles **Antoinette Hamelin** et **Pascale Dechy**, transmise par M. Georges Champetier.

Sur différents plans cristallins de monocristaux d'or au contact de solutions neutres de KBr 0,01 M, on enregistre les courbes capacité différentielle-potentiel; on observe une forte anisotropie de l'adsorption des ions Br^-. Le nombre des pics d'adsorption apparaissant sur ces courbes semble être lié à la structure atomique superficielle des faces cristallines étudiées.

On a montré [(1), (2), (3)] que la capacité différentielle C de la couche double électrochimique varie en fonction du potentiel V imposé à l'électrode, de façon différente suivant l'orientation cristalline de la surface de l'électrode (interphase or-solution aqueuse). Afin de comprendre le rôle joué par l'adsorption spécifique dans l'apparition de pics sur les courbes C(V), nous avons fait varier la nature de l'anion adsorbé : $SO_4^{=}$ (1), Cl^- (4).

Nous étudierons les variations de C dans le cas où la solution contient un ion s'adsorbant fortement : Br^-, ceci sur les plans (100), (111), (110) et (211) de l'or.

La préparation des surfaces (1) et la méthode de mesure (4) ont été décrites; les solutions, préparées à partir de sels « suprapur Merck » et d'eau tridistillée, sont désaérées avant chaque expérience.

Le seul critère de propreté de la surface est la reproductibilité des résultats obtenus; les électrodes de travail sont donc soumises à un certain nombre de cycles de balayage en solution de sulfate entre + 1,2 V et — 0,8 V (e. c. s.) (2) avant d'être plongées dans la solution de KBr.

Les courbes C (V) sont enregistrées en régime potentiodynamique au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation où les courbes intensité-potentiel I (V) montrent qu'il n'y a pas de réaction faradique, domaine limité : à + 0,6 V (e. c. s.) avant l'oxydation de Br^- et à — 1,0 V (e. c. s.) avant la réduction de l'hydrogène.

L'allure des courbes C (V) est la même dans les deux sens de balayage dans tout le domaine de polarisation. Ces courbes relevées à une fréquence de 15 Hz, pour une vitesse de balayage de 16 $mV.s^{-1}$ (conditions expérimentales optimales) lors d'un balayage anodique sont données : figure 1 pour les trois orientations appartenant à la zone $[0\bar{1}1]$ et figure 2 pour (110).

Pour ces quatre plans, on constate en diluant la solution de 0,02 M à 0,01 M que la hauteur de chaque pic décroît et que le potentiel de son

maximum se déplace anodiquement, ces pics sont donc bien des pics d'adsorption de Br^-.

Pour *le plan* (211) (24 essais sur 2 échantillons), les courbes C (V) présentent deux grands pics vers — 0,45 V ± 0,02 + et 0,04 V ± 0,02 et deux petits pics vers + 0,29 et + 0,40 V. Lorsque les deux petits pics n'apparaissent pas lors d'un balayage cathodique, les deux grands pics

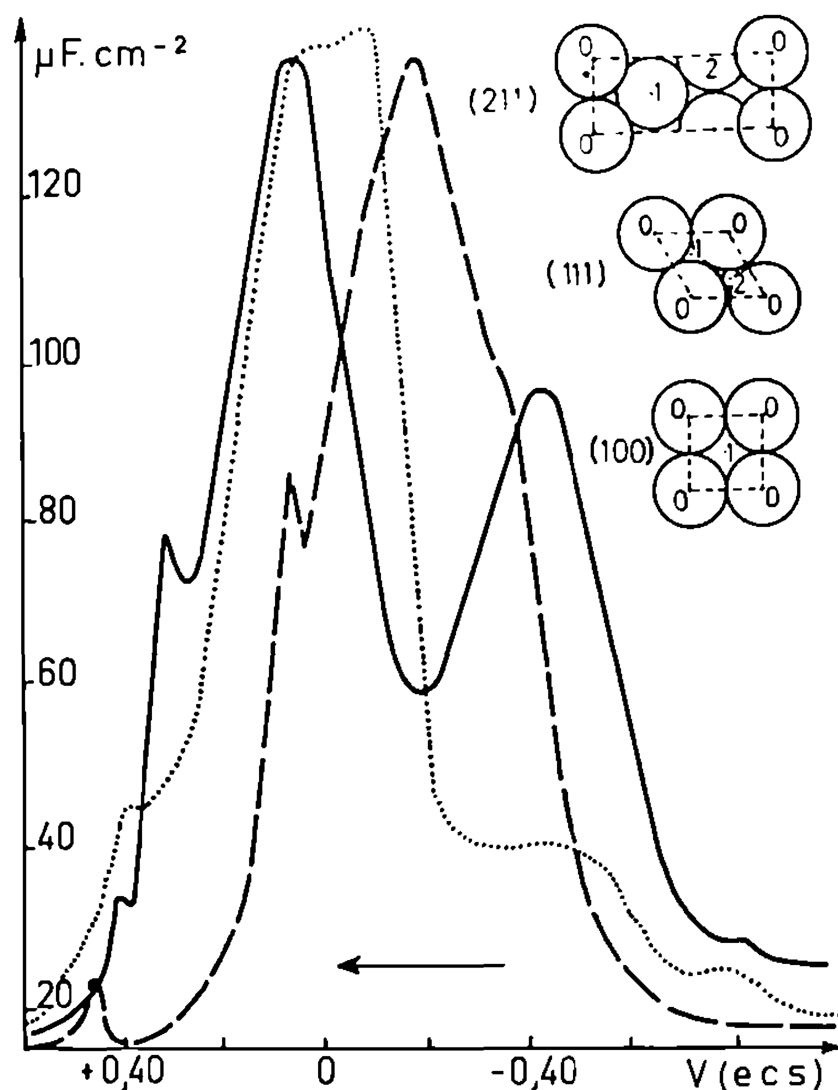


Fig. 1.

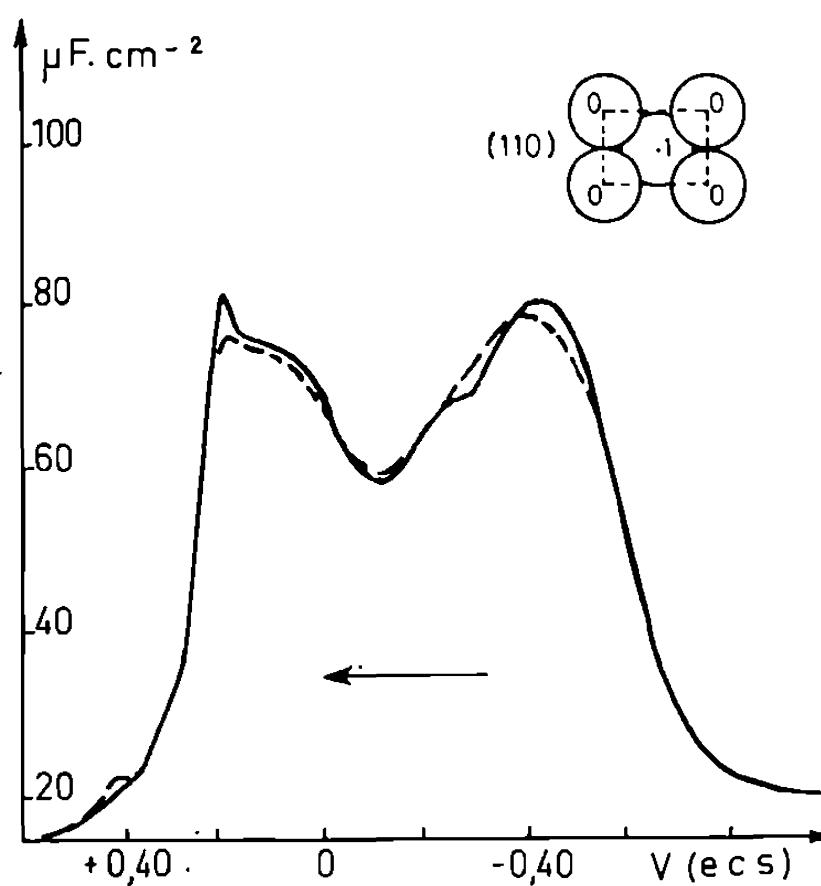


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel pour les plans (100) - - - - (111)...... et (211) ———; fréquence : 15 Hz; vitesse debalayage : 16 mV.s⁻¹.KBr 0,01 M, zone [0$\bar{1}$1].

Fig. 2. — Variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel pour le plan (110); fréquence : 15 Hz; vitesse de balayage : 16 mV.s⁻¹.KBr 0,01 M.

sont alors plus importants (*fig.* 3), la quantité d'électricité mise en jeu [déterminée en intégrant les courbes C (V)] est cependant la même qu'au cours du balayage anodique.

Pour *le plan* (100) (6 essais sur 1 échantillon) l'allure des courbes est différente de celle observée pour (211) : un grand pic apparaît vers —0,19V et un autre vers + 0,04 V, on observe quelquefois un petit pic plus anodique.

Pour *le plan* (111) (2 échantillons) on observe un grand pic dédoublé — comme en milieux sulfate [1] et chlorure [4] — entre — 0,20 et +0,20V (e. c. s.), suivi d'un petit pic vers + 0,40 V. L'épaulement précédant le

grand pic serait dû au fait que la surface de l'électrode n'est pas un plan (111) idéal; lorsque sur le triangle stéréographique on s'éloigne de (111), soit vers (211), soit vers (110), on constate la présence d'un pic dans la zone des potentiels de cet épaulement, ceci a été vérifié en milieu Cl^-.

Les écarts maximaux entre les valeurs de capacité obtenues atteignent 12 % aux sommets des pics pour chacune de ces trois orientations.

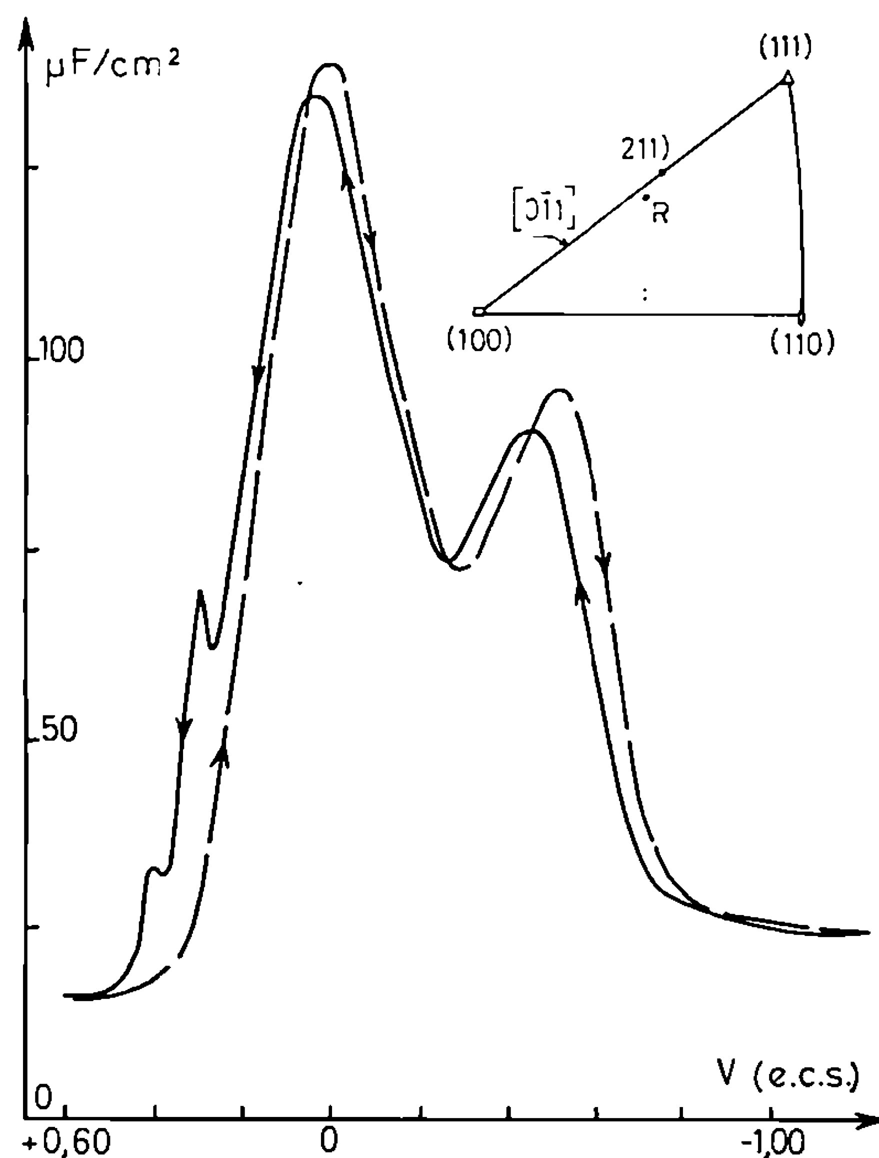


Fig. 3.

Fig. 3. — Plan (211), balayages anodique et cathodique. KBr 0,01 M.

Pour *le plan* (110) (15 essais sur 2 échantillons) la reproductibilité des courbes C (V) est moins bonne que pour les autres plans, nous donnons deux courbes. L'allure générale est semblable à celle observée en milieu chlorure [4], nous avons deux pics l'un vers — 0,4 V, l'autre vers + 1,0 V. Il est encore difficile d'expliquer cette moins bonne reproductibilité sur ce plan; elle se rattacherait à une instabilité des atomes les plus superficiels et à une réactivité plus grande de ce plan vis-à-vis des impuretés pouvant rester en solution.

De ces résultats, il ressort que l'adsorption de Br^- est influencée par l'orientation cristalline de l'électrode. Les résultats obtenus avec (211) sont proches de ceux des sphères d'or [6] (dans des conditions expérimentales identiques); l'orientation (211) est proche de celle du plan R représentée par le point d'intersection des médiatrices dans le triangle stéréographique (*fig.* 3), on a déjà constaté [10] cette similitude de comportement.

L'énergie de surface varie avec l'orientation cristallographique, ceci a été vérifié expérimentalement pour l'or (7); l'adsorption spécifique liée à l'énergie de surface doit donc différer suivant le plan étudié, c'est ce que nous observons en milieux sulfate (1) et bromure sur monocristaux d'or.

V. Bagotski (8) pour la cinétique d'adsorption de Br^- sur monocristaux de platine, n'observe pas de différence de comportement entre les plans et le platine polycristallin.

Il est intéressant de chercher à relier le nombre de pics d'adsorption, leurs positions dans le domaine de potentiel et leurs hauteurs, à la structure atomique de la surface de l'électrode. Connaissant la structure des faces cristallines *idéales* c. f. c. (9) on constate que le nombre de pics d'adsorption apparaissant sur les courbes C (V) correspond généralement au nombre de couches d'atomes affleurant à la surface de l'électrode.

On admet que sur des surfaces solides l'adsorption est localisée, chaque pic d'adsorption des courbes C (V) correspondant à un type de sites ayant un niveau d'énergie donné. Il est clair que les sites les plus accessibles, soit par leur énergie, soit par leur disposition stérique, correspondent au pic le plus cathodique, les sites d'adsorption les plus difficilement accessibles correspondant au pic le plus anodique.

En conclusion : La forte anisotropie observée pour l'adsorption des ions Br^- sur les plans (111), (110), (100) et (211) de l'or est incontestable, et il existe une relation entre le nombre des pics d'adsorption apparaissant sur les courbes C (V) et la structure atomique de la surface de l'électrode.

(*) Séance du 19 avril 1971.

(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
(3) A. Hamelin et J. Lecœur, *J. Coll. Techéco. Chem.*, 36, 1971, p. 714.
(4) J. P. Bellier, *Thèse*, 3e *cycle*, Paris, 1971.
(5) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(6) J. Clavilier et Nguyen Van Huong (à paraître).
(7) W. L. Winterbottom et N. A. Gjostein, *Acta. Met.*, 14, 1966, p. 1041.
(8) I. I. Pyshnograeva, A. M. Skendin, Y. B. Vasilev et V. S. Bagotski, *Sov. Electrochem.*, 6, n° 2, 1970, p. 192.
(9) J. F. Nicholas, *An Allas of models of crystals surfaces.*
(10) A. Hamelin, J. Clavilier et G. Valette, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.

(*Laboratoire d'Élcclrolyse du C. N. R. S.,*
1, place A. Briand,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE DE COORDINATION. — *Spectres infrarouge et Raman de quelques complexes amines de type* $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)]_4$ (Me *représentant :* NH_4, K, Na, Li, Ag, H *et* 1/2 $(Hg_2)^{2+}$). Note (*) de MM. **Bernard Belsot** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Georges Champetier.

Les différentes méthodes de préparation des complexes servant à cette étude sont données par B. E. Belsot ([1]). A la vue des résultats de dosages de ces sels ([1]), nous pouvons considérer les complexes comme purs (sauf le sel de mercure mercureux instable).

Nous avons ensuite réalisé les spectres infrarouge et Raman de ces produits. Les spectres infrarouges ont été effectués avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 201 à prisme de NaCl, pour des fréquences comprises entre 10 000 et 650 cm^{-1} et avec un « Perkin-Elmer » 457 à réseau, pour des fréquences de 4 000 à 250 cm^{-1}. Les complexes sont pastillés avec KBr sous une pression de 200 kg/cm^2.

Les spectres Raman ont été effectués sur des solutions aqueuses de ces complexes dans le Laboratoire de Spectroscopie Raman, avec un spectromètre photoélectrique « Coderg », la raie excitatrice est fournie par un laser « OIP » à hélium-néon et a pour longueur d'onde = 6 328 Å. La concentration des solutions est d'environ M/20.

Les complexes contiennent trop d'atomes pour en déterminer la structure avec certitude, mais par comparaison avec d'autres spectres, nous avons pu déduire les modes de vibration correspondant aux raies obtenues, en effet le spectre des complexes nitroammines peut être interprété comme la superposition des spectres du groupe $Co—NO_2$ et du groupe $Co—NH_3$. De plus, Beattie et Tyrrell ([2]) ont déjà réalisé les spectres infrarouges des complexes d'ammonium et de potassium pour des fréquences comprises entre 5 000 et 650 cm^{-1}, M. Le Postollec, P. P. Mathieu et H. Poulet [([3]), ([4])], les spectres infrarouges des complexes d'argent et de potassium entre 300 et 1500 cm^{-1} et Nakagawa et Shimanouchi ([5]), le spectre infrarouge du complexe d'ammonium entre 300 et 1500 cm^{-1}.

1. Spectres infrarouges. — Sept bandes de vibration apparaissent dans les spectres infrarouges réalisés avec le premier appareil à 3 300, 1640, 1440, 1330, 1270, 840 et 830 cm^{-1}, dont quatre sont attribuées au groupement NH_3 (*voir* tableau I).

La première, formée de deux raies, l'une vers 3 330 cm^{-1}, l'autre vers 3 250 cm^{-1} peut être attribuée empiriquement aux vibrations de valence asymétrique et symétrique de NH_3 [ν_{as} et $\nu_s(NH_3)$], car celles-ci apparaissent toujours entre 3 400 et 3 000 cm^{-1}.

TABLEAU I.

Spectres infrarouges des complexes $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Indexation.
F.........	3330	3335	3330	3330	3340	3330	3330	3340	3330	$\nu_{as}(NH_3)$
F.........	3220	3230	3230	3235	3250	3230	3230	3240	3220	$\nu_s(NH_3)$
f.........	1640	1648	1645	1640	1628	1632	1640	1647	1635	$\delta_{as}(NH_3)$
F.........	1441	1435	1430	1435	1440	1423	1415	1412	1427	
f épaul....	1408	1409	1405	1409	1403	1393	1392	1403	1402	$\nu_{as}(NO_2)$
t. f. épaul..	1389	1370	1368	1379	1385	1362	1368	1375	1367	
F.........	1330	1330	1331	1340	1338	1325	1330	1337	1327	$\delta_s(NH_3)$
f épaul....	1293	1294	1290	1302	1317	1282	1298	1296	1290	$\nu_s(NO_2)$
F.	1269	1269	1266	1280	1255	1260	1267	1272	1265	
M........	841	835	833	837	839	844	839	841	837	$\rho_r(NH_3)$
F.........	823	828	828	831	822	825	828	830	830	$\delta(NO_2)$
f.........	615	620	618	615	618	625	620	618	620	$\rho_w(NO_2)$
f.........	600	603	600	605	610	605	605	602	605	
f.........	568	565	560	555	555	565	565	560	568	ν (Co—N)
M........	363	360	360	365	380	375	362	370	367	
f.........	342	340	340	348	352	338	340	340	342	δ (N—Co—N)
M........	310	305	310	320	340	305	310	315	305	

1 : Me = NH_4; 2 : Me = K obtenu à partir de NH_4^+[ ]; 3 : Me = K préparé sur résine; 4 : Me = Na obtenu par réaction H^+[ ] + NaOH; 5 : Me = Na préparé sur résine; 6 : Me = Li préparé sur résine; 7 : Me = Ag obtenu par réaction H^+[ ] + $AgNO_3$; 8 : Me = Ag obtenu à partir de NH_4^+[ ]; 9 : Me = 1/2 $(Hg_2)^{2+}$ obtenu par réaction H^+[ ] + $Hg_2(NO_3)_2$.

La seconde à 1640 cm^{-1} et la troisième à 1330 cm^{-1} ont été attribuées par Mizushima, Nakagawa et Quagliano [([6]), ([7])], puis Kobayashi et Fujïta ([8]), Powel et Sheppard ([9]) qui ont comparé CH_3 et NH_3, ainsi que Hill et Rosenberg ([10]) comme étant respectivement la déformation asymétrique de $NH_3(\delta_{as})$ et la déformation symétrique de $NH_3(\delta_s)$. Pour la détermination de ces vibrations, ils ont réalisé les spectres infrarouges de complexes tels que

$Co(NH_3)_6Cl_3$; $Co(NH_3)_6I_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$; $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$.

Quant à la quatrième, à 840 cm^{-1} son attribution est sujet à controverses. Mizushima, Nakagawa et Quagliano [([6]), ([7])], l'attribuent au groupement NH_3 (ρ_r NH_3) par contre, Kobayashi et Fujïta ([8]), ainsi que Hill et Rosenberg [([10]), ([11])] la considèrent comme une vibration ν(Co—N). La première hypothèse semble plus plausible, car Mizushima, Nakagawa et Quagliano ([7]), puis Powel et Sheppard ([9]) ont déterminé cette vibration en remplaçant NH_3 par ND_3 dans des complexes tels que $Co(NH_3)_6Cl_3$, d'où un décalage vers les fréquences plus basses pour les vibrations dues au groupement NH_3, alors qu'une vibration Co—N ne doit pas être très influencée par ce remplacement de l'hydrogène, par le deutérium.

Les trois autres bandes à 1440, 1270 et 830 cm^{-1} correspondent aux vibrations du groupement NO_2. Nakamoto, Fujïta et Murata ([12]), puis

Puget et Duval [13] ont fait l'analyse des spectres infrarouges de complexes nitro tels que $Pt(NO_2)_4^{2-}$ et $Co(NO_2)_6^{3-}$ et ont déterminé les vibrations dues au groupement NO_2.

La bande à 1440 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence asymétrique [$\nu_{as}(NO_2)$].

La bande à 1270 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence symétrique [$\nu_s(NO_2)$].

La bande à 830 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de NO_2[$\delta(NO_2)$].

Le spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 457 à réseau, nous permet de descendre à des fréquences plus basses, nous voyons alors trois bandes supplémentaires :

— Une bande faible dédoublée à 615 et 600 cm^{-1} que l'on peut attribuer au groupement NO_2[$\rho_w(NO_2)$].

— Une bande très faible, vers 560 cm^{-1}, à laquelle correspond la vibration ν(Co—N). En effet Powel et Sheppard [9], Block [14], Nakamoto et Fujïta [12], Shimanouchi et Nakagawa [[5], [15]] ont attribué ce mode de vibration à des raies se trouvant de 540 à 500 cm^{-1} dans divers complexes de cobalt et Powel et Sheppard [9] font remarquer la faiblesse de cette raie pour $Co(NH_3)_6Cl_3$ sans pouvoir lui donner d'explication.

— Une autre bande que les auteurs précédemment cités attribuent à δ(N—Co—N). Cette bande est détriplée à 360, 340 et 310 cm^{-1}, ce détriplement pourrait être un effet de cristallisation, le cation M^+ jouant un rôle dans le solide sur les vibrations N—Co—N (N étant l'azote des groupements NO_2^-), alors qu'il est sans action sur ces mêmes vibrations si N représente l'azote des groupements NH_3. Nakamoto parle d'un dédoublement et même détriplement de cette bande, dû à l'effet de champ du cristal. Cette interprétation semble plausible car en solution aqueuse le spectre Raman ne montre plus qu'une seule fréquence de déformation N—Co—N, l'anion étant alors isolé du cation.

TABLEAU II.

Spectres Raman des solutions aqueuses de $Me(Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

Me.	T. F.	M.	F.	F.	F.	f.	f.	l. b. f.	l. b. f.
NH_4	284	480	821	832	1310	1365	1412	1630	3300
K	285	480	821	832	1310	1365	1410	1650	3300
Na	284	480	821	833	1309	1360	1410	1640	3300
Li	285	480	820	832	1310	1360	1410	1635	3300
H (*)	825	480	822	822	1312	1363	1415	1640	3300
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)

F, fort; M, moyen; f, faible; T. F., très fort; l. b. f., large bande faible. Épaul. épaulement.

(*) Solution fraîche d'acide.

(a) δ (N—Co—N); (b) ν (Co—N); (c) δ (NO_2); (d) ρ_r (NH_3); (e) ν_s (NO_2); (f) δ_s (NH_3); (g) ν_{as} (NO_2); (h) δ_d (NH_3); (i) ν_s (NH_3).

2. SPECTRES RAMAN DES SOLUTIONS AQUEUSES DES COMPLEXES. — Les solutions aqueuses des complexes $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ sont colorées en jaune orangé et donnent d'excellents spectres Raman quand elles sont excitées par l'émission lumineuse d'un laser hélium-néon ($\lambda = 6\,328$ Å). La solution est contenue dans une microcuve de 1 cm^3. Le tableau II résume les fréquences obtenues.

On trouve dans les spectres Raman (spectre n° 2) toutes les raies observées en infrarouge, sauf la raie vers 600 cm^{-1} correspondant à $\rho_w(NO_2)$. Aucune raie nouvelle n'est apparue. Comme il n'y a pratiquement pas de référence sur les spectres Raman de complexes de cobalt, nous avons travaillé par comparaison avec les spectres infrarouges, de cette façon nous pouvons faire les attributions suivantes :

La bande 285 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation $\delta(N-Co-N)$.

La bande à 480 cm^{-1} à la vibration de valence $\nu(Co-N)$.

La bande à 821 cm^{-1} à la vibration de déformation $\delta(NO_2)$.

La bande à 832 cm^{-1} à la vibration $\rho_r(NH_3)$.

La bande à 1310 cm^{-1} à la vibration de déformation symétrique $\delta_s(NH_3)$.

La bande à 1410 cm^{-1} à la vibration de valence antisymétrique $\nu_{as}(NO_2)$.

La bande à 1640 cm^{-1} à la vibration de déformation dégénérée $\delta_d(NH_3)$ et la bande à 3 300 cm^{-1} à la vibration de valence $\nu(NH_3)$.

Il a été impossible d'effectuer les spectres Raman du sel d'argent et de mercure mercureux, vu leur très faible solubilité dans l'eau.

(*) Séance du 19 avril 1971.

(1) B. E. BELSOT, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences de Lille, 12 mars 1970.
(2) I. BEATTIE et H. TYRRELL, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2849.
(3) M. LE POSTOLLEC et J. P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1800.
(4) M. LE POSTOLLEC, J. P. MATHIEU et H. POULET, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1319.
(5) I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI, *Spectrochim. Acta*, Part. A, 23 (7), 1967, p. 2099.
(6) I. NAKAGAWA et S. MIZUSHIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 589.
(7) S. MIZUSHIMA, I. NAKAGAWA et J. V. QUAGLIANO, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1367.
(8) M. KOBAYASHI et J. FUJITA, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1354.
(9) D. B. POWEL et N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3108.
(10) D. G. HILL et A. F. ROSENBERG, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1219.
(11) D. G. HILL et A. F. ROSENBERG, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 148.
(12) K. NAKAMOTO, J. FUJITA et H. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4817.
(13) Y. PUGET et C. DUVAL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4141.
(14) H. BLOCK, *Trans. Faraday. Soc.*, 55, 1959, p. 867.
(15) T. SHIMANOUCHI et I. NAKAGAWA, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 89.

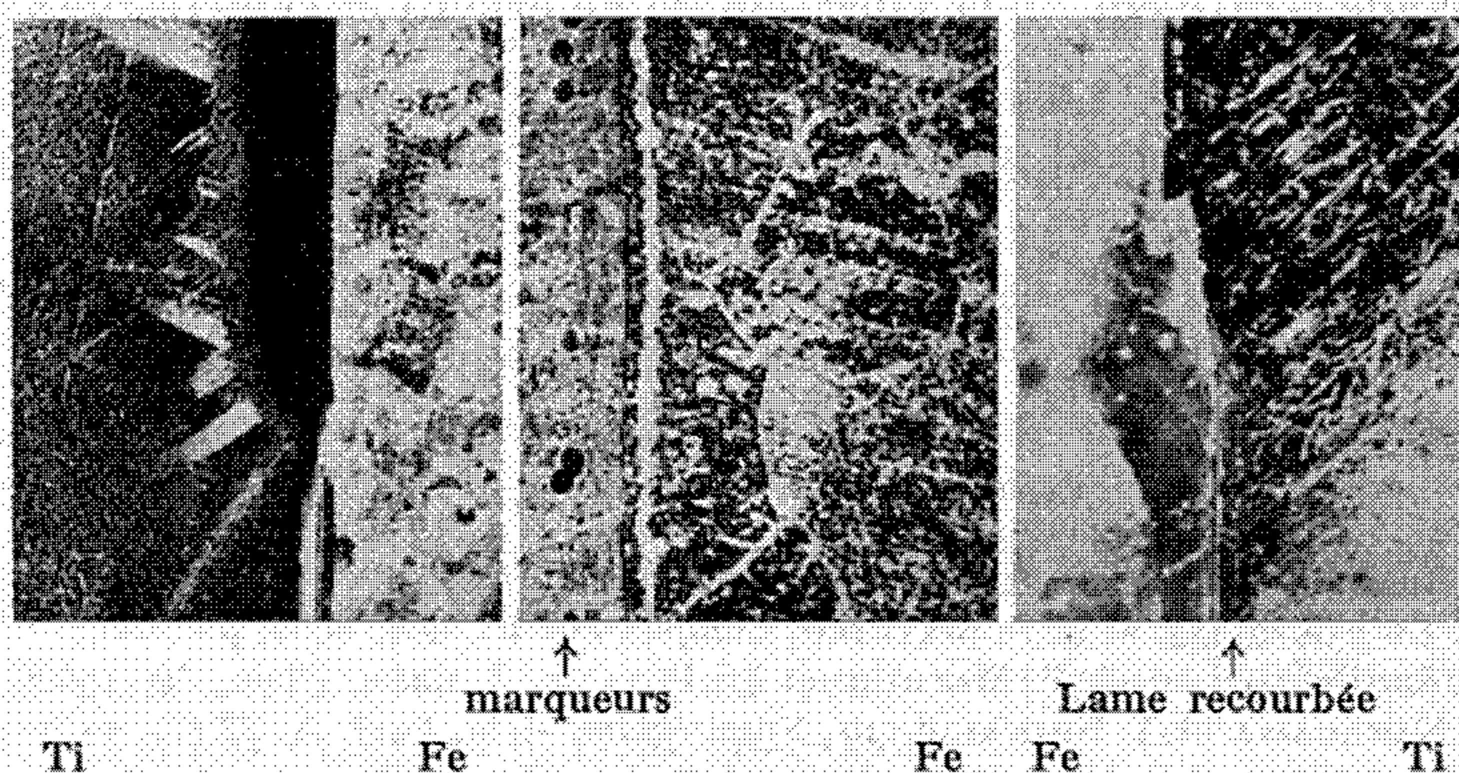
(*Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Chimie minérale II C.* 8, B. P. n° 36, 59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des coefficients d'interdiffusion dans le couple fer/titane.* Note (*) de M. **Jean Pouliquen**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Louis Néel.

Le couple de diffusion Fe/Ti donne naissance de 950 à 1050° à une zone centrale de faible épaisseur et à deux zones monophasées : il met en évidence un effet Kirkendall dans la phase β du titane.

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion chimique de 950 à 1050°C, sa variation avec la concentration et les coefficients de diffusion intrinsèques du fer et du titane dans le plan Kirkendall.

Nous avons préparé des couples de diffusion du type A/B par chauffage à 950°C, sous un vide de 5.10^{-6} Torr, de plaquettes de titane UT 40 et de fer Armco. Les températures de recuit de diffusion ont été 900, 950, 977, 1000, 1017 et 1050°C et les durées 48, 96 et 144 h. Le refroidissement a eu



lieu par trempe à l'air. Les courbes de pénétration (*fig.* 3), relevées à la microsonde de Castaing, après corrections [1] et lissage, ont été dépouillées par la méthode de Matano [2]. Le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ varie avec la concentration de la température (*fig.* 1). Les résultats obtenus à 900°C n'ont pas été retenus, la diffusion étant très faible. Pour le calcul des chaleurs d'activation, les résultats obtenus à 950°C ont été écartés : il s'est avéré que pour cette température et les durées de diffusion considérées, l'état d'équilibre aux interfaces n'est probablement pas atteint. La zone de diffusion se compose, côté titane, d'une solution α riche en titane vers le centre de laquelle on trouve encore de la solution solide β. Côté fer, le domaine de la solution solide α_1 est colonnaire. Au centre du couple une bande mince dure se révèle, au microscope électronique, être

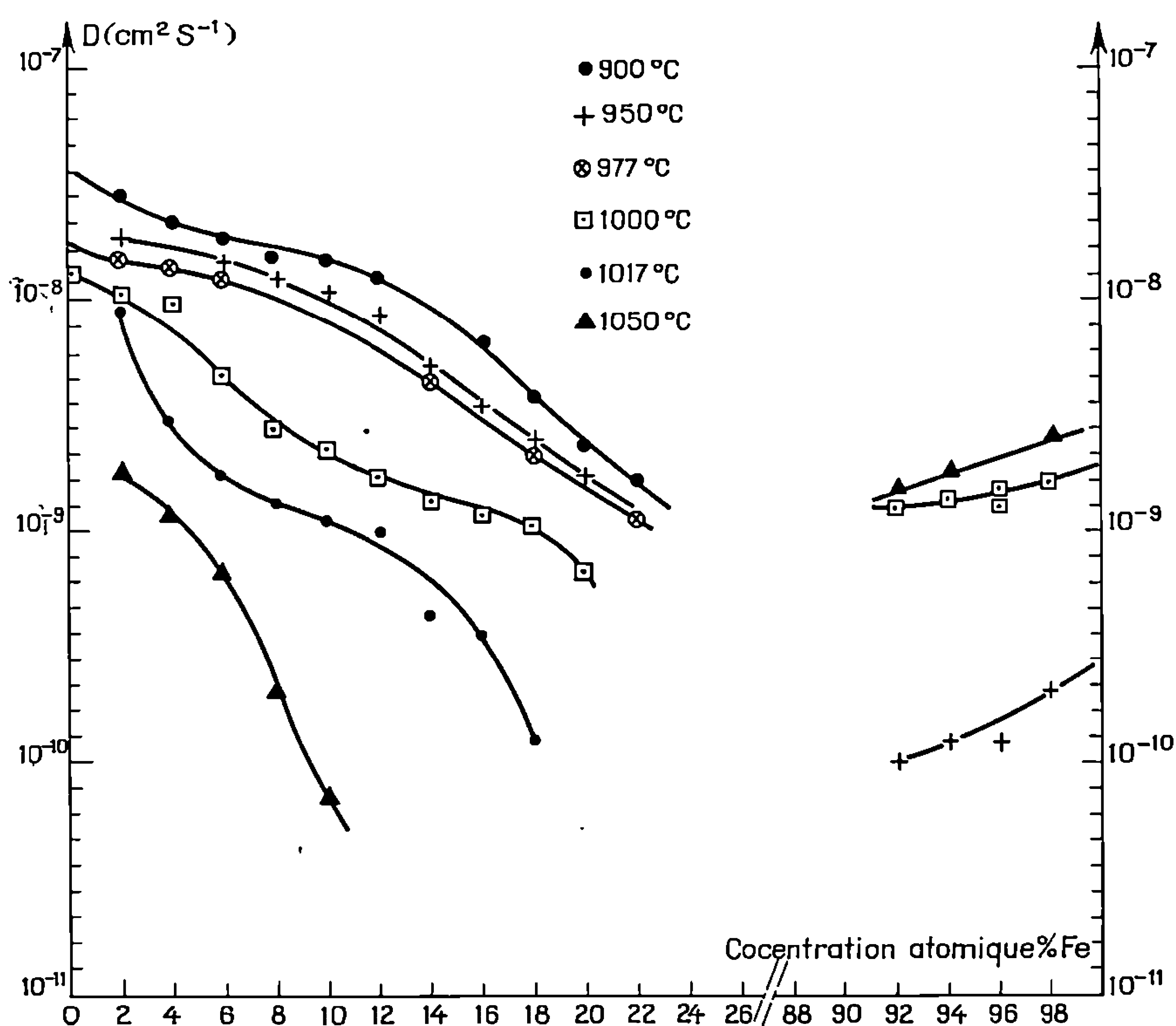


Fig. 1. — Variation du coefficient de diffusion avec la concentration.

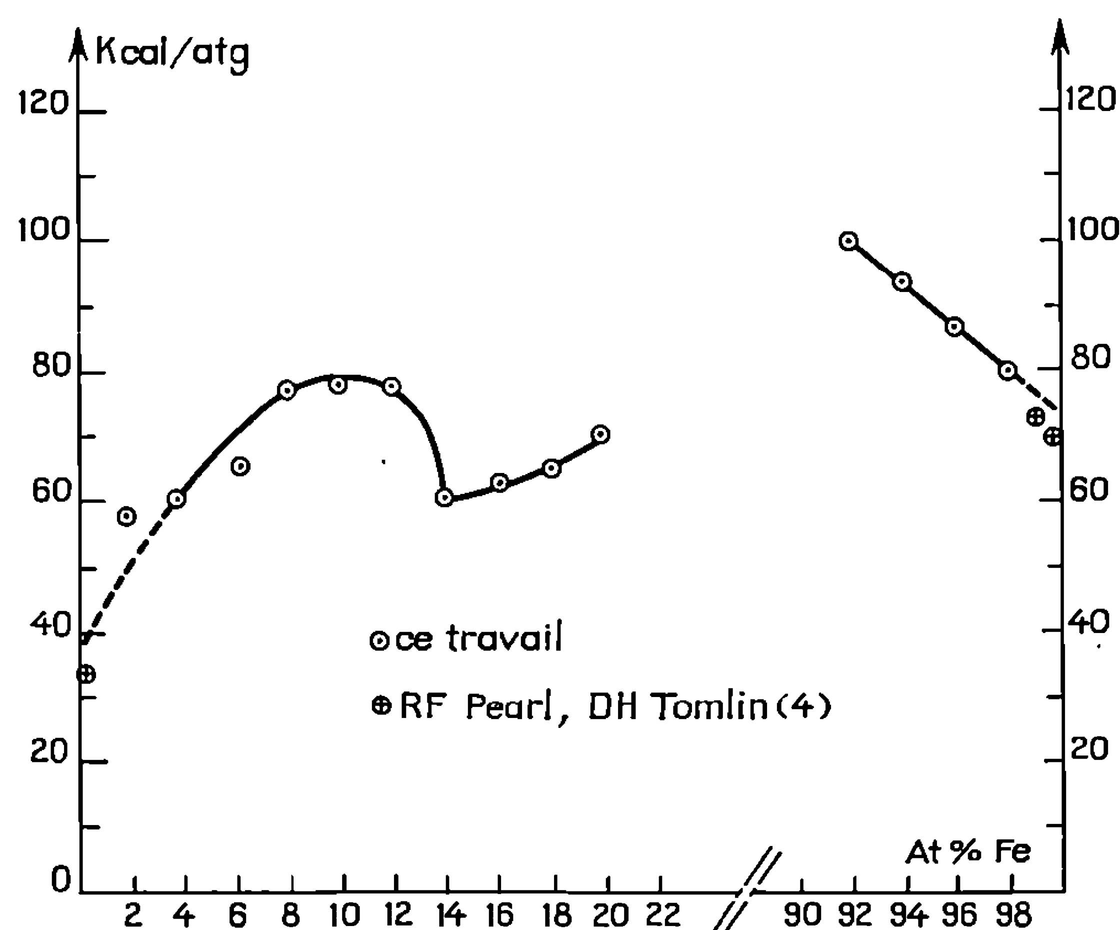


Fig. 2. — Variation de l'énergie d'activation pour la diffusion chimique en fonction de la concentration.

formée de deux bandes juxtaposées. La largeur de l'ensemble de ces deux bandes varie de 2 μ pour des recuits de 48 h à 950°C à 20 μ pour les couples recuits 144 h à 1050°C. Le déplacement de la frontière de cette zone avance vers le fer suivant une loi parabolique du temps. L'examen aux rayons X

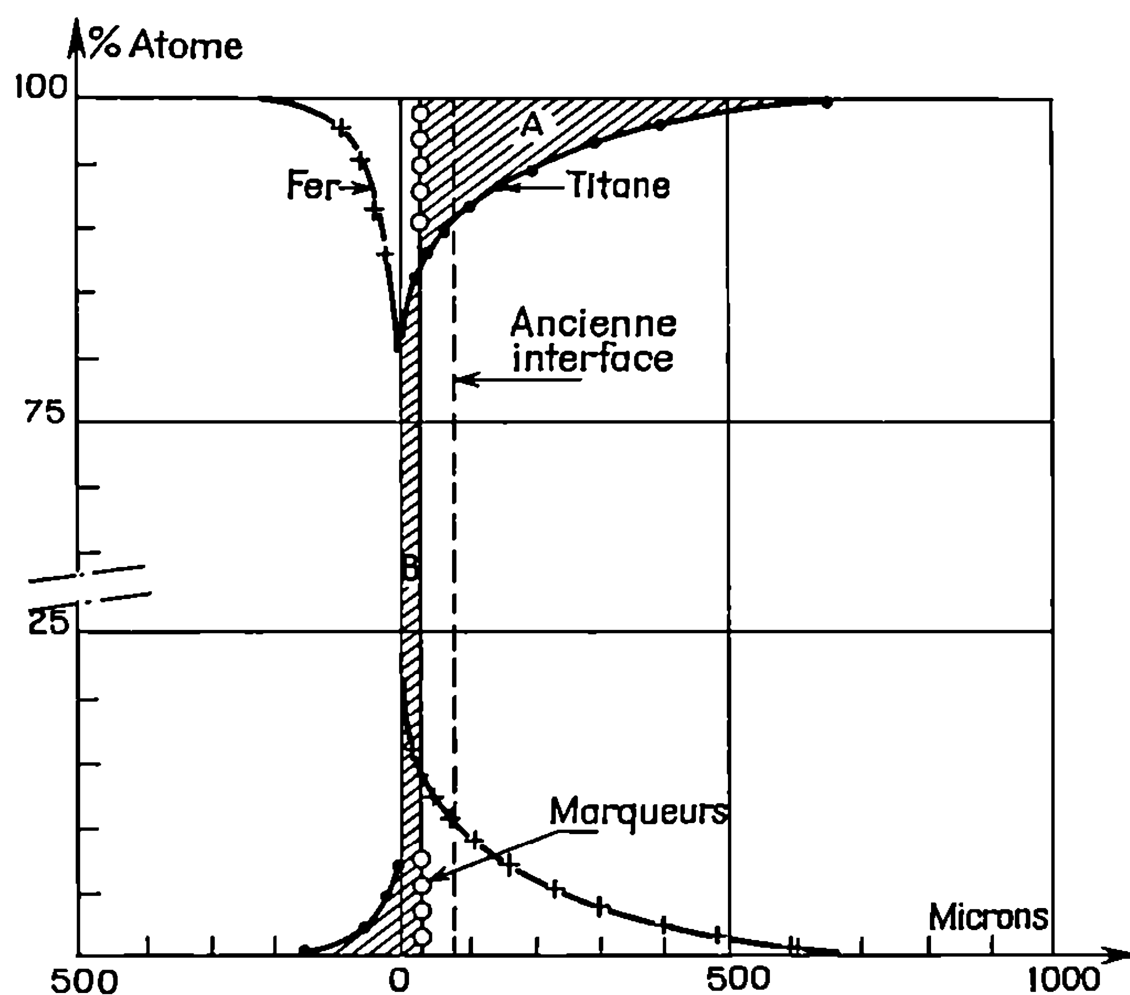


Fig. 3. — Courbes concentration. Pénétration Fe/Ti, 950°, 48 h.

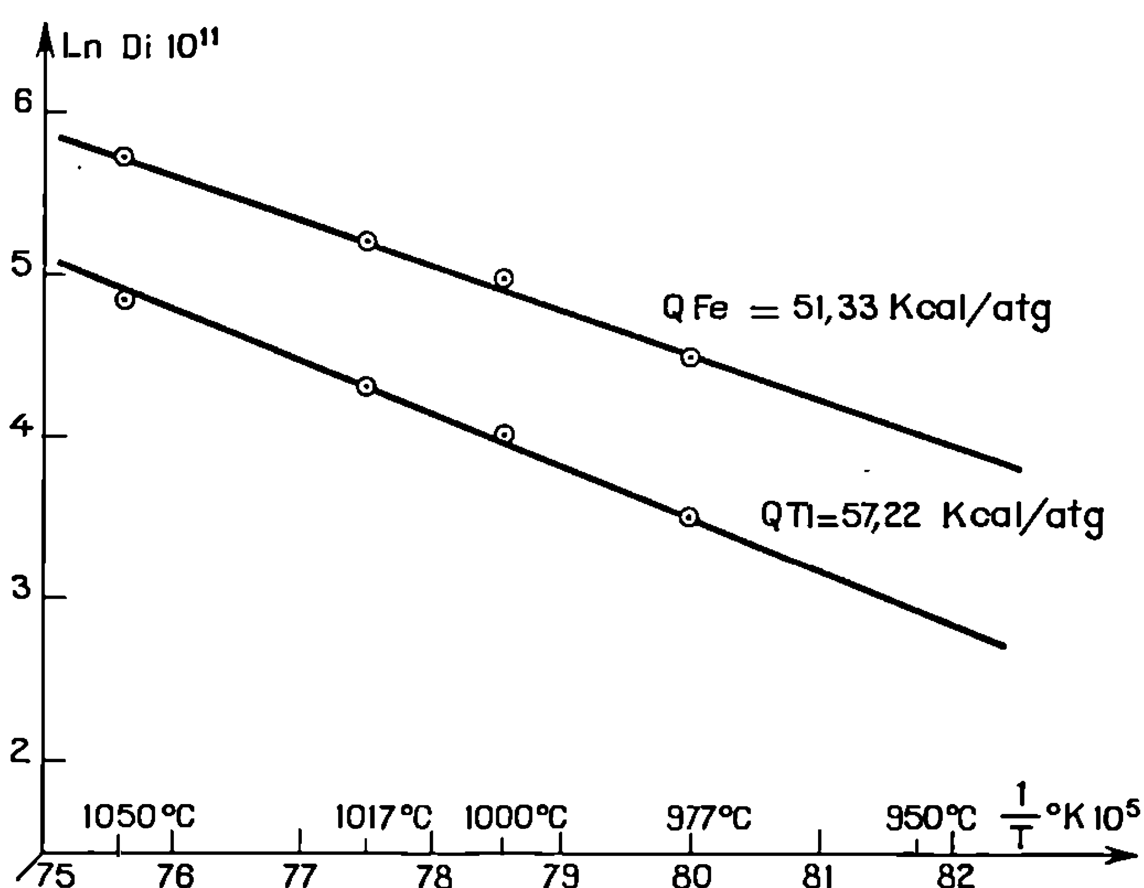


Fig. 4. — Détermination de l'énergie d'activation intrinsèque pour la diffusion du fer et du titane.

nous a révélé la présence du composé Fe_2Ti. Côté titane, une diffusion intergranulaire subsiste jusqu'à 1000°C.

La chaleur d'activation $\tilde{Q}$ est calculée par la méthode des moindres carrés à partir de

$$\text{Log}\,\tilde{D} = \text{Log}_0 - \frac{Q}{R}\,\frac{1}{T},$$

D_0 est le facteur de fréquence, T la température absolue;

$\tilde{Q}$ varie avec la concentration (*fig.* 2).

Les marqueurs mobiles qui sont des fils de tungstène de diamètre 8 μ avancent vers le fer suivant une loi parabolique du temps $\varepsilon = k\sqrt{t}$. L'extrémité d'une lame amincie, glisée en position d'écran sur une partie du couple, se courbe également vers le fer. L'effet Kirkendall est donc confirmé et le fer diffuse plus vite que le titane :

$$\varepsilon = 6,25.10^2\, t^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{41366}{RT}\right).$$

La concentration dans l'interface de Kirkendall reste sensiblement constante $77,4 < N_{Ti} < 80,5$. N_{Ti} est la concentration massique du titane.

La position des marqueurs et leur vitesse de déplacement permettent dès lors de déterminer les coefficients de diffusion et les chaleurs d'activation intrinsèques dans le plan Kirkendall. On sait en effet que

$$V_k = \frac{\varepsilon}{2t} = (D_{Fe} - D_{Ti})\frac{dN}{dx},$$

dN/dx est la pente de la courbe concentration-pénétration;

$$\frac{\text{Aire A}}{\text{Aire B}} = \frac{D_{Fe}}{D_{Ti}} \quad (\textit{fig. } 3).$$

Les résultats sont donnés par la figure 4.

La pénétration du côté fer étant faible et rapidement décroissante, la précision de nos déterminations de ce côté du couple est moins élevée que côté titane. L'extrapolation des valeurs trouvées vers les grandes dilutions est cependant en bon accord avec les résultats publiés et obtenus par la technique des traceurs ([3]).

(*) Séance du 15 mars 1971.

([1]) J. Philibert, *L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique*, Publications IRSID; *Métaux, Corrosion, Industrie*, mai, juin et septembre 1964.

([2]) C. Matano, *Japan Phys.*, 8, 1933, p. 109.

([3]) R. F. Peart et D. H. Tomlin, *Acta Met.*, n° 2, 1962, p. 129.

(*Laboratoire de Physique du Métal,
École Nationale Supérieure de Mécanique,
3, rue du Maréchal-Joffre,
44-Nantes, Loire-Atlantique.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Analyse par microscopie électronique sur lames ultra-minces du mécanisme de recristallisation par germination dans un agrégat polycristallin de fer électrolytique dont la taille du grain est sensiblement uniforme.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Hilger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les germes de recristallisation sont de petits blocs bien individualisés qui se forment par écrouissage et se développent ensuite, d'abord par coalescence, puis par migration de leurs sous-joints. L'écrouissage de germination est défini par le taux de déformation pour lequel apparaissent de petits blocs bien individualisés. Cela explique, en particulier, sa dépendance de la taille du grain ([1]).

Dans une Note précédente ([1]) nous avions mis en évidence, par microscopie optique, le déplacement des écrouissages critiques de migration des joints et de germination ([2]) lorsque l'on modifie la taille du grain de l'agrégat polycristallin soumis à une compression suivie d'un recuit de recristallisation (*fig.* 1). Dans la présente Note, nous donnons une explication du déplacement de l'écrouissage critique de germination avec la taille du grain qui résulte de l'examen des structures écrouies par microscopie électronique. Les lames ultra-minces sont préparées à partir d'échantillons massifs. La microscopie électronique permet de distinguer celles des structures d'écrouissage qui conduiront, au cours du recuit, à une recristallisation par germination, de celles qui subiront les autres processus

Explication des Planches.

Planche I.

Structures d'écrouissage.

Fig. 2 à 5. — Structures écrouies d'échantillons à gros grains de 600 μ dans le domaine de recristallisation par germination. Mise en évidence des microbandes ou microblocs.

Fig. 2. — Taux de compression de 22 % (écrouissage critique). Épaississement des parois de dislocations, esquisse de la structure cellulaire.

Fig. 3. — Taux de compression de 25 %. Structure en microbandes.

Fig. 4. — Taux de compression de 40 %. Coupe {100}. Lignes de glissement suivant 1 direction ⟨110⟩ et 1 direction ⟨100⟩ à 45°.

Fig. 5. — Taux de compression de 40 %. Coupe {110}. Lignes de glissement suivant 1 direction ⟨100⟩ et 1 direction ⟨111⟩ à 55°.

Fig. 6 et 7. — Structures écrouies d'échantillons à grains fins de 15 μ.

Fig. 6. — Déformation de 25 %. Distribution encore aléatoire des dislocations.

Fig. 7. — Déformation de 80 % (écrouissage critique). Apparition de la structure en blocs par localisation des dislocations.

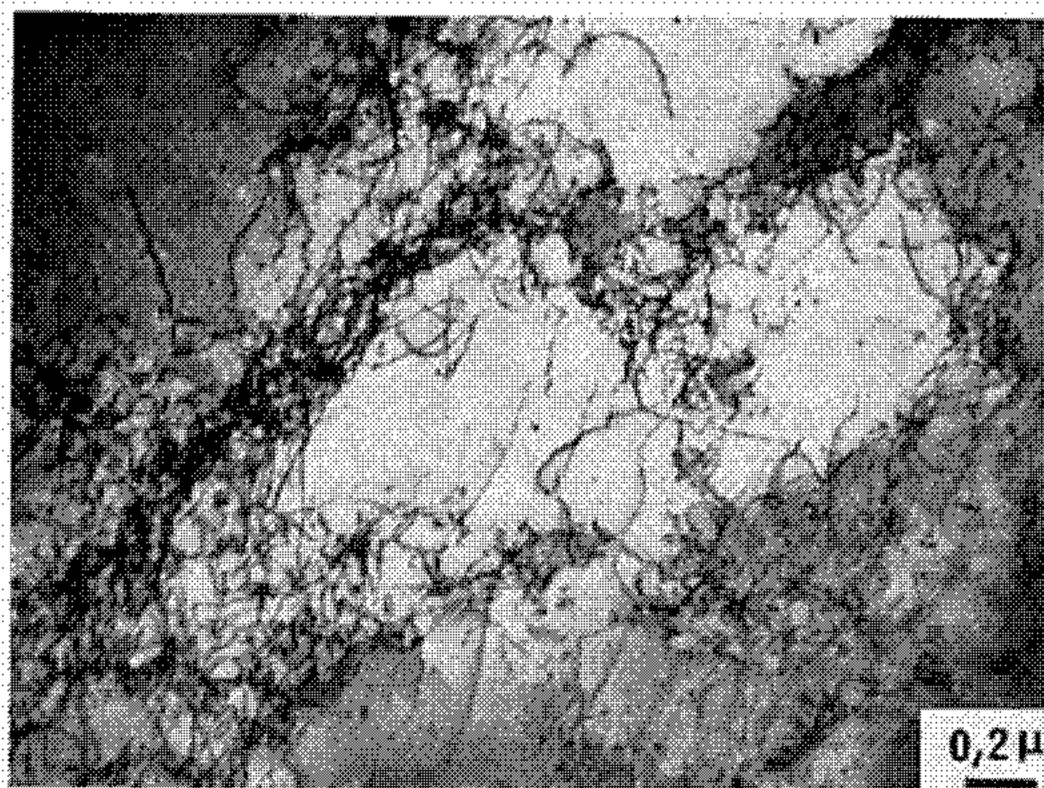


Fig. 2.

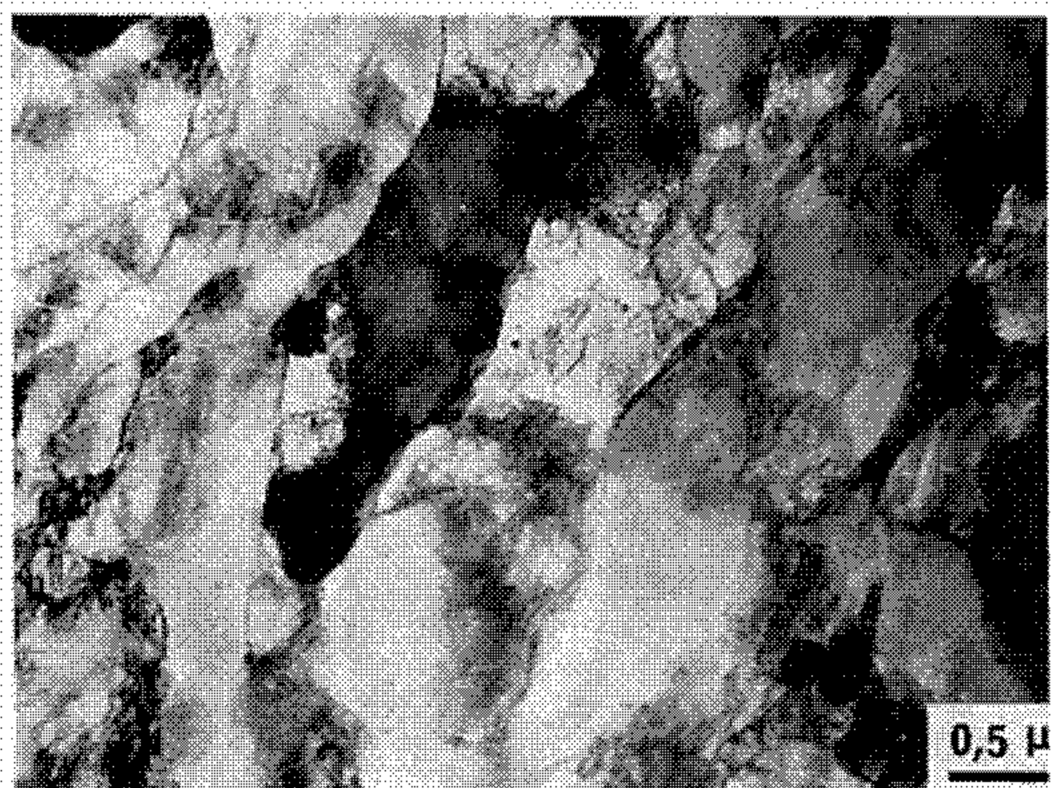


Fig. 3.

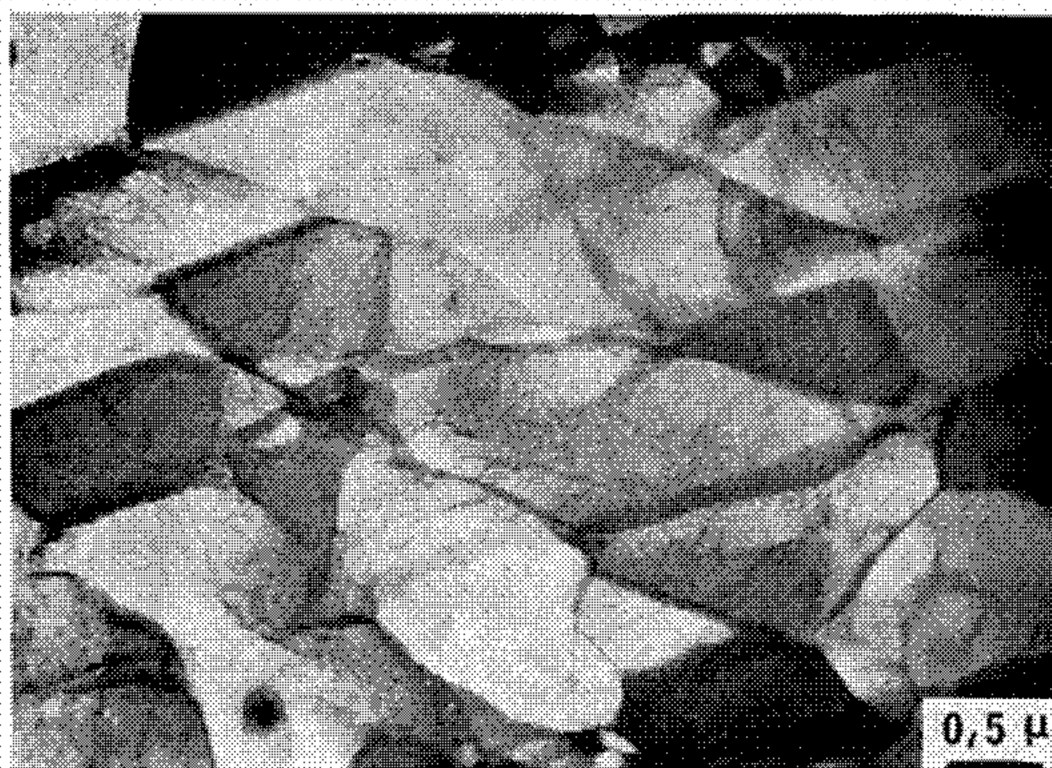


Fig. 4.



Fig. 5.

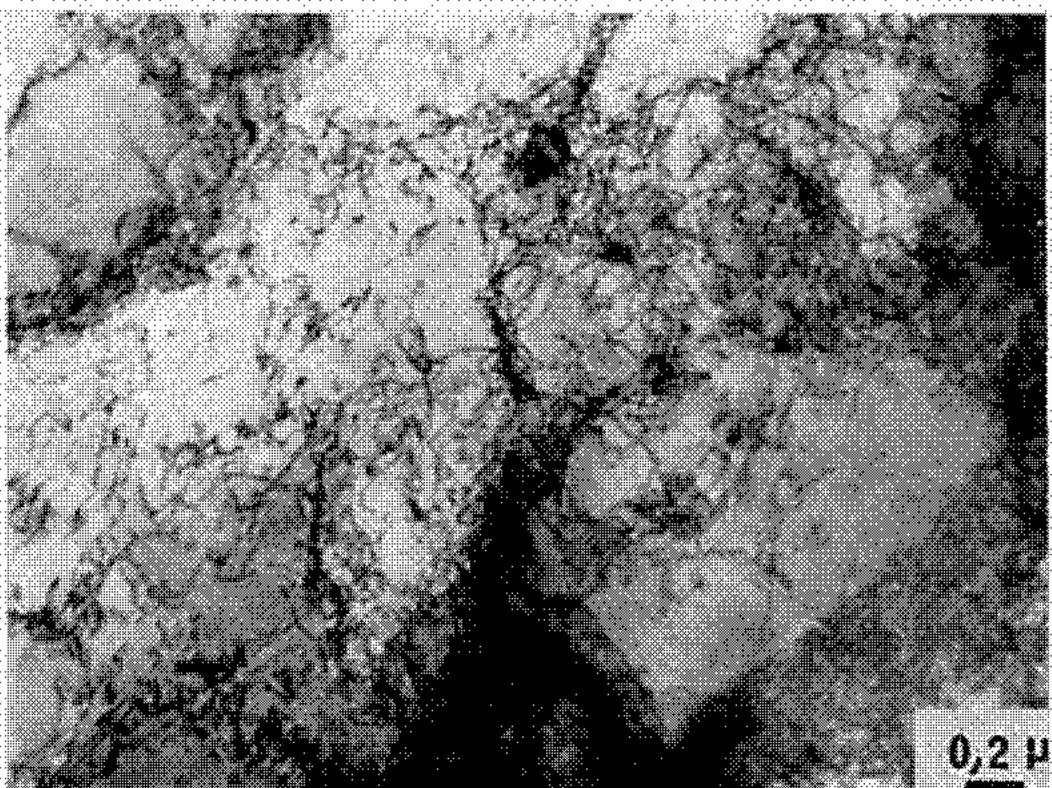


Fig. 6.



Fig. 7.

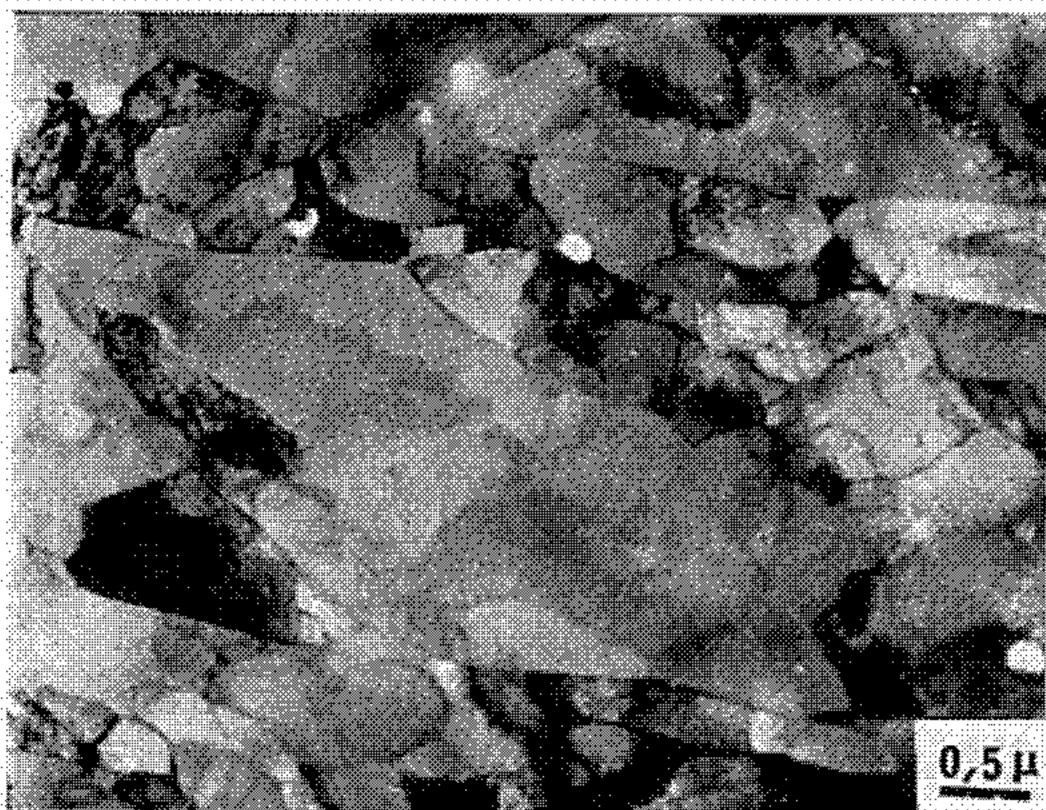


Fig. 8.

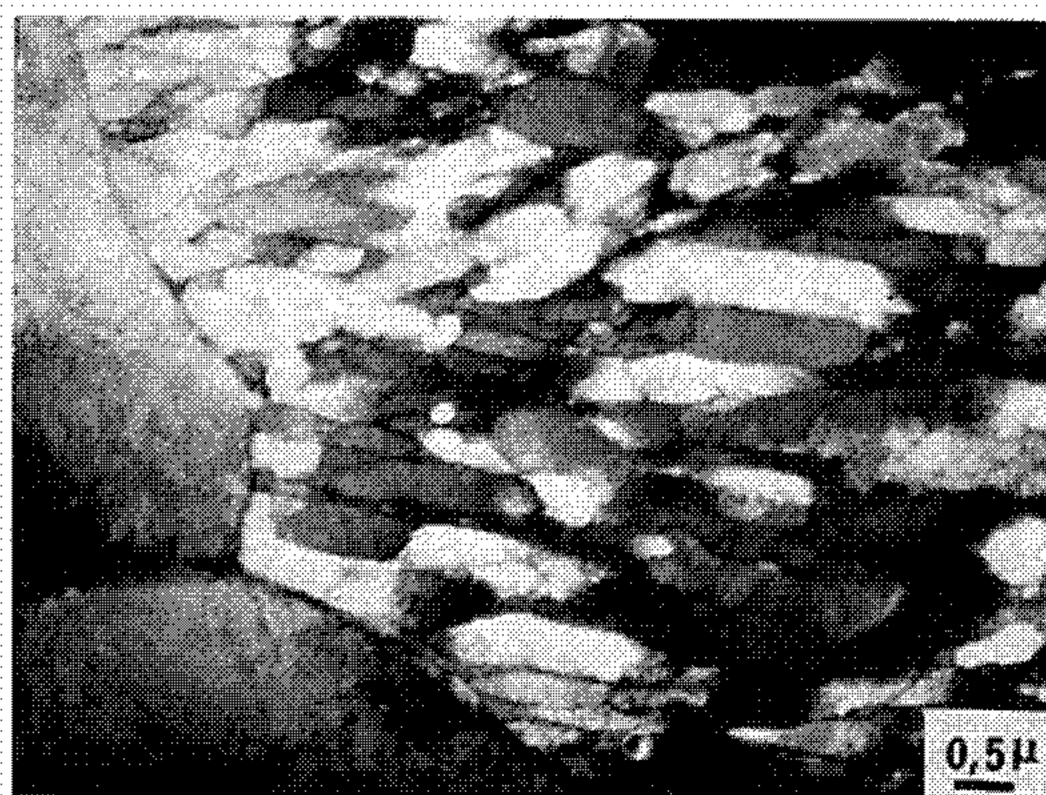


Fig. 9.



Fig. 10.

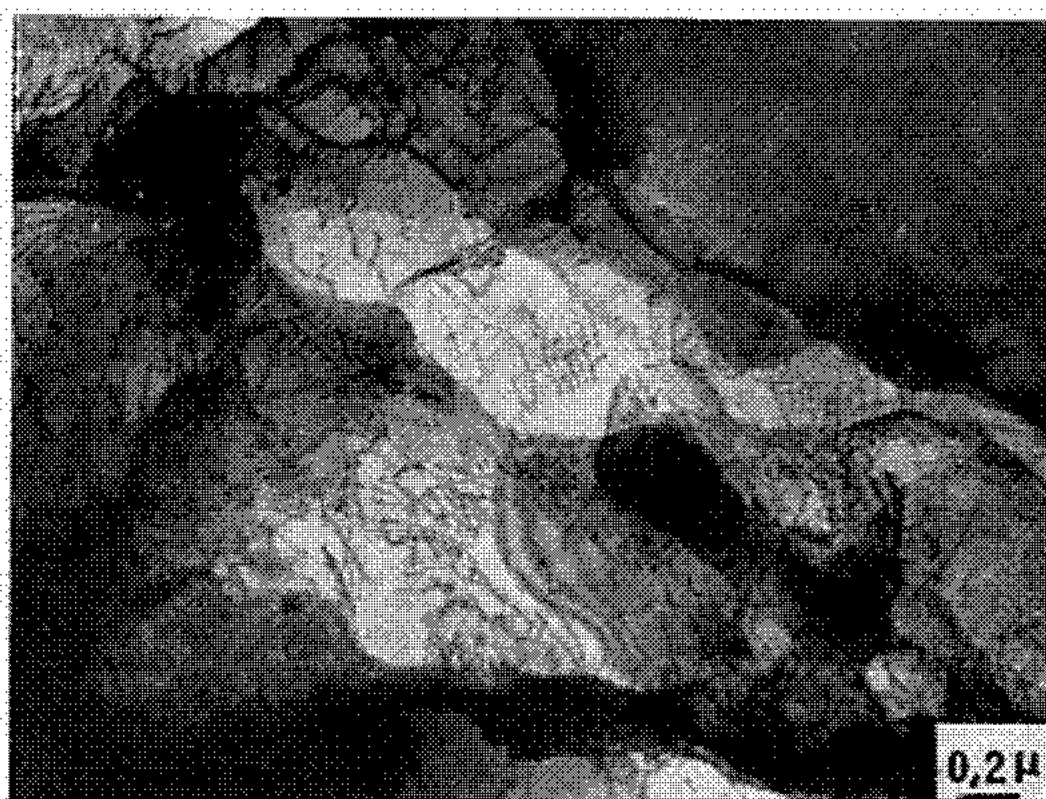


Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.

Planche II.

Structure de début de recristallisation.

Fig. 8, 9 et 10. — Gros grains de diamètre moyen $\overline{D}_0 = 600\,\mu$, taux de déformation de 40 %, recuit à 550°C.

Fig. 8. — 5 mn de recuit. Coalescence.

Fig. 9. — 15 mn de recuit. Migration des sous-joints.

Fig. 10. — 5 mn de recuit. Les microbandes qui semblent parallèles lorsqu'on les examine à fort grossissement sont en réalité disposées suivant un ensemble de spirales. Les nouveaux grains apparaissent au centre de cet ensemble de spirales qui constitue la région la plus écrouie et la plus désorientée.

Fig. 11. — $\overline{D}_0 = 15\,\mu$; taux de compression de 25 %; recuit de 20 mn à 550°C. Perfectionnement de la sous-structure.

Fig. 12. — $\overline{D}_0 = 15\,\mu$; taux de compression de 40 %; recuit de 5 mn à 550°C. Recristallisation par migration de joints : la zone blanche recristallisée a été balayée par le joint qui la limite.

Fig. 13. — $\overline{D}_0 = 15\,\mu$; taux de compression de 80 % (écrouissasge critique); recuit de 2 mn 30 s à 550°C. Recristallisation par germination.

d'évolution. C'est la raison pour laquelle nous étudierons d'abord les structures d'écrouissage, puis les structures de début de recristallisation. Nous nous limiterons aux deux cas extrêmes d'agrégats dont le diamètre du grain $\overline{D}_0$ est égal à 600 et à $15\,\mu$ (*fig.* 1).

Dans les échantillons à grains de $600\,\mu$, nous observons un réseau de dislocations après une faible déformation, puis une structure cellulaire de plus en plus marquée pour une déformation supérieure à 22 % (*fig.* 2 à 5). Après orientation des clichés de diffraction par rapport aux micrographies correspondantes, nous avons déterminé la direction des lignes de glissement :

dans les coupes $\{111\}$: 2 directions $\langle 112 \rangle$ à 60° l'une de l'autre ou 2 directions $\langle 110 \rangle$ à 60° l'une de l'autre ou encore 1 direction $\langle 112 \rangle$ faisant un angle de 30° avec 1 direction $\langle 110 \rangle$;

dans les coupes $\{100\}$: 2 directions $\langle 110 \rangle$ perpendiculaires entre elles ou 2 directions $\langle 100 \rangle$ également perpendiculaires entre elles ou 1 direction $\langle 110 \rangle$ faisant un angle de 45° avec 1 direction $\langle 100 \rangle$ (*fig.* 4);

dans les coupes $\{110\}$: 1 direction $\langle 100 \rangle$ faisant un angle de 55° avec 1 direction $\langle 111 \rangle$ (*fig.* 5) ou 1 direction $\langle 112 \rangle$ faisant un angle de 20° avec 1 direction $\langle 111 \rangle$.

A partir de ces directions et de ces angles, nous retrouvons comme plans de glissement $\{110\}$, $\{112\}$ et $\{123\}$ qui appartiennent tous à la zone $\langle 111 \rangle$.

Dans les échantillons à grains de 15 μ faiblement déformés, les dislocations se répartissent au hasard. Après une déformation de 25 % (*fig.* 6), la structure est très complexe. Les microblocs apparaissent à partir de 60 % et s'étendent à tout l'échantillon pour 80 % (*fig.* 7). Les deux taux de 22 et 80 % qui entraînent, dans les deux cas, l'apparition de la structure morcelée, correspondent aux taux critiques de recristallisation par germination (*fig.* 1).

Dans les échantillons à grains de 600 μ, déformés en dessous de 22 %, nous observons, après recuit, une structure polygonisée classique. Au-delà

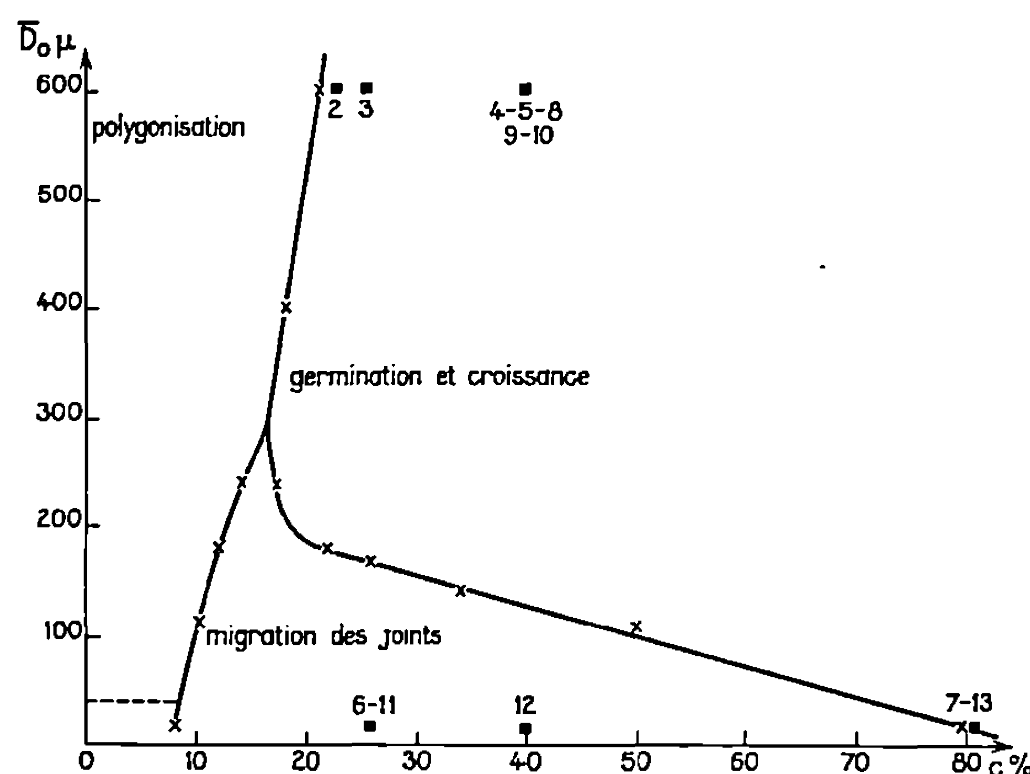


Fig. 1. — Courbes de variations des écrouissages critiques de migration des joints et de germination en fonction du diamètre initial des grains $\overline{D}_0$. Les carrés notés de 2 à 13 indiquent la correspondance avec les micrographies électroniques des planches hors texte.

de 22 %, la sous-structure se perfectionne et la recristallisation par germination débute.

Tous les auteurs affirment que les microblocs ou les microbandes constituent les germes de recristallisation [(3) à (8)]. Nos propres observations conduisent à la même conclusion. Mais les avis sont beaucoup plus partagés en ce qui concerne le développement des germes. Certains auteurs [(3) à (7)] pensent qu'il s'agit d'une coalescence, d'autres (8) affirment que c'est une migration des sous-joints qui assure ce développement. Nos micrographies permettent de distinguer clairement ces deux mécanismes et d'affirmer que la coalescence se produit au début du phénomène et la migration des sous-joints ensuite (*fig.* 8, 9 et 10). Au cours de la coalescence, le souvenir de la structure très caractéristique d'écrouissage est conservé (*fig.* 8) alors qu'au cours de la migration des sous-joints, il est entièrement effacé (*fig.* 9 et 10). Le passage du premier mécanisme au second s'explique par le fait que la coalescence entraîne une désorientation de plus en plus importante entre le bloc (par exemple le losange de

la figure 8) et la matrice, ce qui entraîne un accroissement local de l'énergie interfaciale qui favorise la migration de l'interface bloc-matrice.

Les germes actifs seraient, d'après W. G. Burgers (9) et R. W. Cahn (10), les petites régions du cristal qui seraient les plus écrouies et les plus désorientées. La figure 10 paraît justifier ce point de vue.

Dans les échantillons à grains de 15 μ, déformés entre 8 et 80 %, nous observons, après recuit, la recristallisation par migration des joints (*fig.* 12). Ce n'est qu'à partir de 80 % que nous retrouvons la germination (*fig.* 13).

Nous pensons que la cause profonde de la différence de comportement à l'écrouissage, donc à la recristallisation, entre les gros et les petits grains, réside simplement dans le fait que les gros grains forment un milieu dans lequel la déformation plastique est bien canalisée le long de glissements suffisamment développés et parfaitement définis, alors que les petits constituent, pour un élément de volume de même taille, un milieu dans lequel la déformation plastique se propage difficilement à cause des différences d'orientation entre les éléments qui le constituent, des interactions entre ces éléments, des sources et des barrières de dislocations que constituent les joints qui les séparent.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 906.

(2) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 560; *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, 21 avril 1970.

(3) J. C. M. Li, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 2958.

(4) S. Weissmann, T. Imura et N. Hosakawa, *Recovery and Recrystallization of Metals*, L. Himmel ed. Interscience Publishers, New-York, London, 1963, p. 241.

(5) C. Rzepski et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1633.

(6) J. Montuelle, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 65.

(7) H. Hu, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 75.

(8) J. L. Walter et E. F. Koch, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 923.

(9) W. G. Burgers et P. C. Louwerse, *Z. Phys.*, 67, 1931, p. 605.

(10) R. W. Cahn, *Proc. Phys. Soc. London*, A, 63, 1950, p. 323.

Laboratoire de Métallurgie de l'E.N.S.M.I.M., associé au C. N. R. S. n° 159, parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'ordre à courte distance sur la limite élastique dans l'alliage* Ni_3Fe. Note (*) de Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ordre à courte distance provoque dans les alliages Ni_3Fe un accroissement de la limite élastique de l'ordre de 3 daN mm^{-2} sans modifier le comportement mécanique de l'alliage au cours de l'écrouissage.

Le maintien de l'état désordonné d'un alliage par trempe introduit généralement une concentration appréciable de lacunes en sursaturation. L'évolution de ces lacunes en cours de trempe provoque souvent l'apparition de microdomaines ordonnés dont la présence peut masquer l'effet de l'ordre à courte distance sur les propriétés.

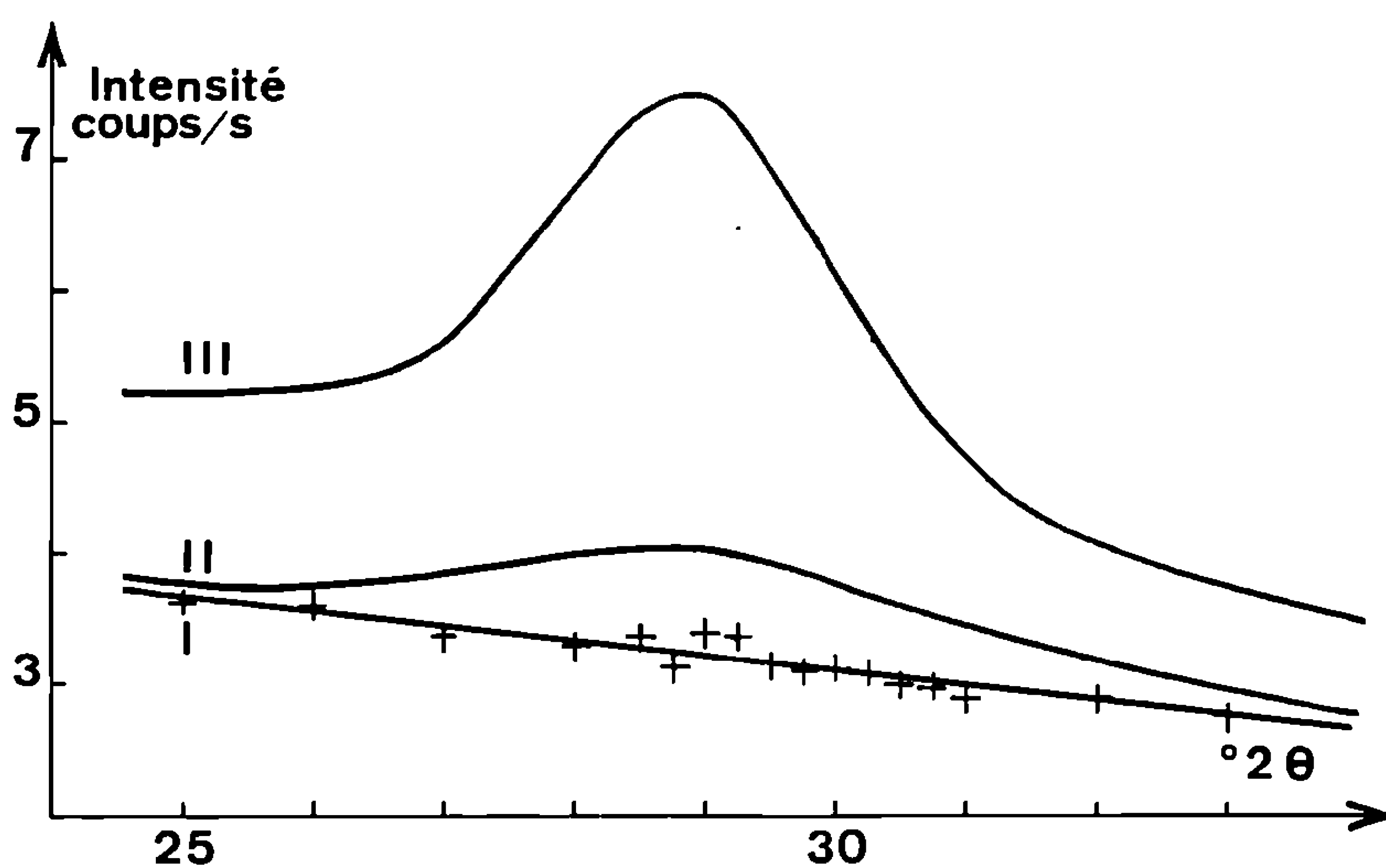


Fig. 1. — Diffraction autour de la position (100) d'échantillons recristallisés avec la texture (100) [001].
I : trempé de 600°C; II : recuit à 510°C; III : recuit 15 h à 497°C ($S \simeq 0,3$ domaines de 40 Å environ).

L'alliage Ni_3Fe a une température critique T_c(500°C) suffisamment basse vis-à-vis de la température de fusion T_f pour que la concentration en lacunes soit très faible jusqu'à des températures ($\simeq$ 650°C) où l'ordre à courte distance est peu développé. La diffusion très lente à la température critique justifie ce point de vue et montre que (contrairement à $AuCu_3$) il n'y a pas de précautions spéciales à prendre pour « tremper » l'état désordonné.

Une étude cinétique faite par calorimétrie (1) a montré que, dans Ni_3Fe trempé depuis 850°C, l'ordre local s'établit de façon presque complète en

une heure au cours d'un recuit à 510°C. Plus récemment, Zinn [2] a évalué le coefficient d'ordre à courte distance α_1 dans Ni_3Fe par spectrométrie Mössbauer. Nous avons pu d'autre part, par diffraction des rayons X, mettre en évidence une modulation du fond continu due à l'ordre à courte distance à la même position angulaire que la raie de surstructure (100). Ce halo, net

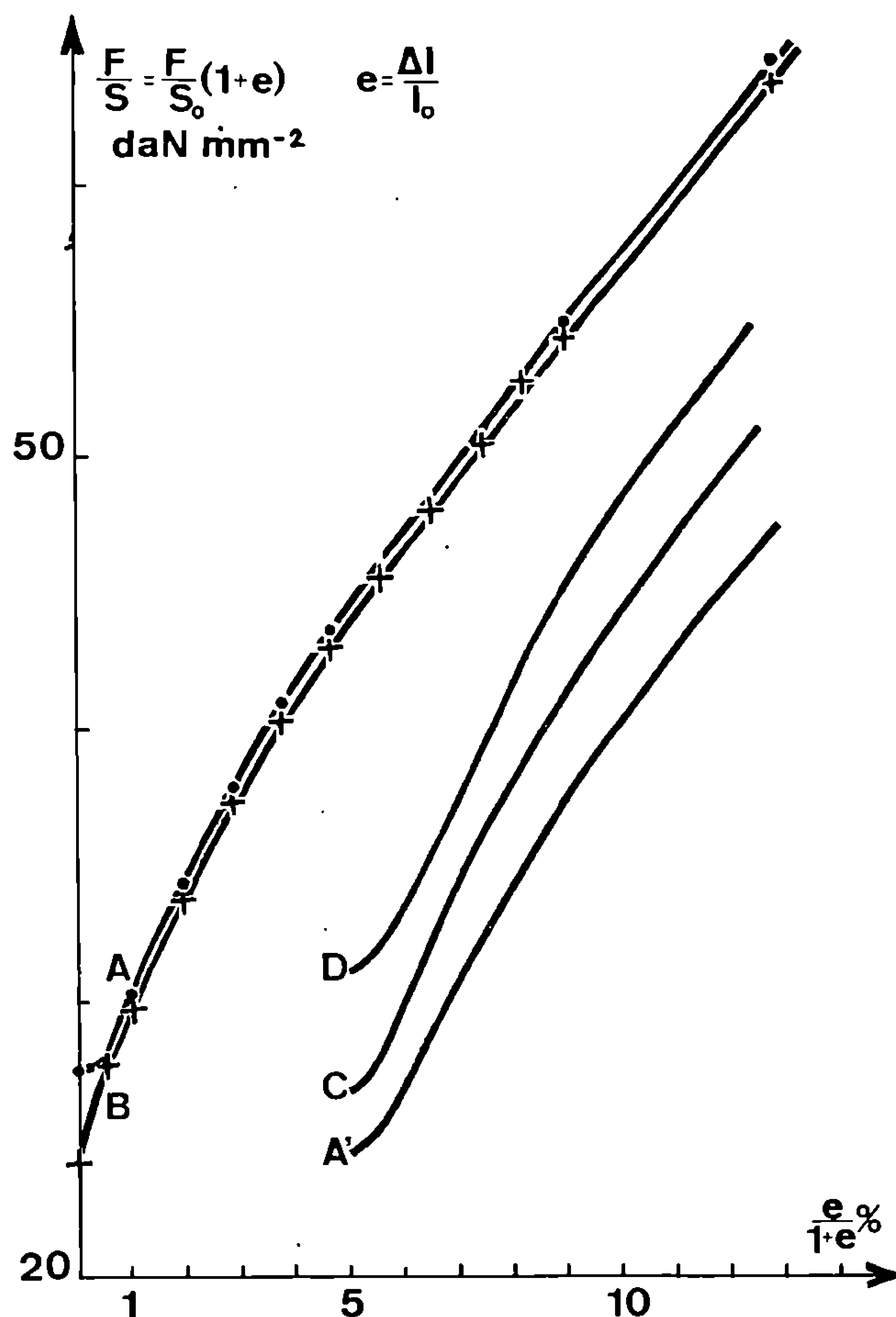


Fig. 2. — Courbes de traction d'échantillons : désordonné (B); ordonnés à courte distance (A et A'). (La différence entre A et A' est due à la taille des grains); ordonnés partiellement (C, recuit 15 h à 497°C; D, 30 h à 497°C).

dans les échantillons refroidis rapidement depuis 540°C, disparaît à 600°C (*fig.* 1). A 510°C l'intensité du halo est maximale. Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux obtenus par spectrométrie Mössbauer.

L'apparition de l'ordre à courte distance conduit à une diminution du paramètre cristallin de 10^{-3} Å par rapport à l'alliage désordonné. Le développement de l'ordre à grande distance à 497°C provoque une diminution supplémentaire qui atteint $1,3.10^{-3}$ Å lorsque l'ordre est maximal.

Des éprouvettes de traction découpées après laminage de l'alliage ont été recristallisées à 650°C. La figure 2 montre une différence de limite élastique de 3 daN.mm^{-2} entre les éprouvettes A et B. La première (A) est ordonnée à courte distance par un recuit à 540°C; la deuxième (B) a été trempée depuis 650°C. La différence est la même que les échantillons aient été maintenus en température pendant plusieurs heures ou pendant 20 mn. Ceci confirme que l'ordre local s'établit assez vite.





Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Micrographie électronique de l'alliage Ni_3Fe ordonné à courte distance par recuit à 540°C et déformé par traction de 0,5 %.

Fig. 4. — Micrographie électronique de l'alliage Ni_3Fe déformé de 1 % après recuit de 15 h à 480°C (domaines de 35 Å).

La courbe A présente, immédiatement après la limite élastique, un court palier à la suite duquel la déformation se poursuit de façon identique à celle des échantillons B. Seules les contraintes d'écoulement correspondant à un allongement de 0 à 0,5 % sont donc affectées par l'ordre à courte distance. Il n'en est pas de même en cas de présence de microdomaines ordonnés. Les courbes A', C, D (*fig.* 2) correspondent à la déformation d'un alliage ordonné à courte distance (A') et de deux alliages recuits respectivement 15 h(C) et 30 h(D) à 497°C. Ces alliages présentent un ordre partiel correspondant à un paramètre d'ordre global S égal respectivement à 0,25 et 0,40 et à des tailles de domaines (sans doute non au contact) de 40 et 55 Å.

Ainsi l'ordre à courte distance se distingue des microprécipités ordonnés en ne produisant aucun durcissement supplémentaire. Il provoque une

augmentation de limite élastique et un court palier de contrainte dans la courbe de déformation. Cette augmentation de la limite élastique correspond au frottement supplémentaire que rencontre dans son plan de glissement une dislocation qui détruit (avec le train de dislocations qui la suit) l'ordre à courte distance.

L'étude des dislocations montre comme nous l'avons souligné il y a quelques années [3] que deux ou trois paires de dislocations existent en tête des empilements. Ces paires sont observables pour les très faibles déformations au voisinage des joints de grains (*fig.* 3). L'existence de ces paires nous semble en contradiction avec l'évaluation du paramètre α_1 d'ordre à courte distance par effet Mössbauer, qui nous paraît trop faible : dans le cas de trois paires il faut envisager un ordre local important jusqu'aux sixièmes voisins. Les paires dues à l'ordre à courte distance sont plus rares et d'écartement plus élevé que celles que l'on trouve dans le cas des microdomaines ordonnés (*fig.* 4) bien qu'une confusion soit souvent faite entre les deux phénomènes.

Les micrographies électroniques des répliques des surfaces des éprouvettes révèlent des lignes de glissement plus fines pour l'état désordonné et plus profondes en cas d'ordre à courte distance, ce qui indique une plus forte tendance des dislocations à se propager dans le même plan de glissement après destruction de l'ordre local. Les glissements déviés sont assez fréquents dans les deux cas contrairement aux alliages bien ordonnés. Des expériences sur monocristaux sont en cours qui doivent nous permettre une étude plus fine de l'écrouissage en fonction de l'état structural.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) S. IIDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 346.
(2) A. HEILMANN et W. ZINN, *Z. Metallkde.*, 58, 1967, p. 113.
(3) Y. CALVAYRAC et M. FAYARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4531.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S. n° 221,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLURGIE. — *Influence des traitements préliminaires sur la préparation de monocristaux de fer pur par la méthode d'écrouissage critique et recuit.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Wache** et M. **Alain Serreau**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'obtention d'une structure à grains fins et homogènes par un certain nombre de traitements mécaniques et thermiques permet, sans recourir à une carburation intermédiaire, de préparer des monocristaux de fer par la méthode d'écrouissage critique et recuit.

La technique classique de préparation de monocristaux de fer par écrouissage critique et recuit, qui permet d'obtenir des monocristaux de fer impur, échoue lorsqu'on l'applique à du fer de pureteé suffisamment élevée (1). Une première explication du rôle favorable des impuretés pour l'obtention de monocristaux, consiste à admettre que la présence de certains éléments étrangers ralentit la restauration sans affecter la vitesse de recristallisation et évite ainsi la formation de l'état polygonisé. Ceci a conduit, pour préparer des monocristaux de fer pur, à ajouter des impuretés interstitielles [(1), (2), (3)] que l'on peut éliminer après obtention des monocristaux. Une seconde explication consiste à relier le rôle de la pureté à la différence de structure, en particulier de la taille des grains (4), qui existe entre deux échantillons ayant subi les mêmes traitements, mais de pureté différente. Dans cette optique, nous avons tenté de définir des conditions permettant de préparer des monocristaux de fer pur sans carburation intermédiaire. Pour cela, nous avons fait varier les traitements mécaniques et la température du recuit des éprouvettes avant l'écrouissage critique.

Dans cette étude, nous avons utilisé du fer de titre 99,98 % (fer OH purifié par fusion sous hydrogène) : ce fer est suffisamment pur pour que la méthode classique de préparation de monocristaux échoue (3). Les essais ont été effectués avec des éprouvettes parallélépipédiques préparées par laminage et des éprouvettes cylindriques préparées par tréfilage ou par martelage (5). Toutes les éprouvettes ont été soumises au même traitement : recuit de recristallisation, écrouissage par traction et recuit dynamique. Le seul facteur que nous ayons fait varier est la température de recuit de recristallisation avant l'écrouissage critique.

La tôle et les cylindres sont préparés à partir de lingots auxquels on fait passer trois fois le point de transformation A_3, ceci pour uniformiser la structure. Pour préparer la tôle, nous sommes partis d'une tranche de lingot qui est laminé de 50 %, recuit 1 h à 800°C, puis laminée de 95 % dans deux directions perpendiculaires. Ce traitement fournit une tôle de 35/100 de millimètre d'épaisseur dans laquelle sont découpées des éprouvettes rectangulaires. Les éprouvettes cylindriques sont obtenues par

tréfilage ou par martelage. Avant le tréfilage, le lingot est mis en forme par fraisage. Il est ensuite passé dans un laminoir à gorges puis dans des filières jusqu'à un diamètre de 3,6 mm. Ceci correspond à un écrouissage total de 83 %. Pour le martelage, le lingot est d'abord mis en forme par une première passe dans une marteleuse rotative, suivie d'un écroutage au tour. Le diamètre est ensuite amené à 4,6 mm par neuf passes successives à la température ordinaire. L'écrouissage correspondant est de 85 %.

Pour étudier l'influence de la température du recuit de recristallisation avant l'écrouissage critique, nous avons adopté trois températures de recuit : 650, 800 et 1000°C (recuits de 1 h sous hydrogène avec refroidissement rapide). Le diamètre moyen des grains des différentes éprouvettes avant l'écrouissage critique est indiqué dans le tableau I. Après recuit à 650°C, la taille de grain est très hétérogène, alors que le recuit à 800°C fournit une taille de grain homogène. Les éprouvettes recuites à 1000°C ont la structure polygonisée caractéristique du métal recuit en phase γ.

TABLEAU I.

Diamètre moyen des grains avant écrouissage critique.

Température de recuit (°C).	Fer laminé (mm).	Fer tréfilé (mm).	Fer martelé (mm).
650	0,05	0,08	0,12
800	1	0,11	0,1
1000	1,1 (*)	0,5 (*)	0,45 (*)

(*) Structure polygonisée due au changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Les éprouvettes ainsi préparées sont écrouies de 3 % par traction à une vitesse moyenne de $2.10^{-4}\,s^{-1}$. Après écrouissage, les parties de l'éprouvette serrées dans les mordaches sont découpées à la scie électrolytique. Les échantillons sont ensuite recuits sous hydrogène dans une installation avec four mobile. Le four est amené sur l'échantillon à la vitesse de 1 cm/h. La zone chaude du four est réglée à 870°C et le gradient de température dans le tube de recuit est de 60°C/cm.

Le tableau II indique la longueur du plus gros grain après le recuit dynamique, pour les différentes éprouvettes. Les éprouvettes recuites à 650°C avant l'écrouissage critique, montrent toutes une augmentation de la taille du grain. Cependant, ce grossissement ne semble pas lié à l'écrouissage critique, mais seulement à l'augmentation de la température de recuit. En effet, une éprouvette laminée ayant été recuite 1 h à 650°C, puis ayant subi un recuit dynamique à 870°C sans écrouissage par traction, a montré un grossissement de grain identique. Pour les autres éprouvettes, le comportement est différent selon qu'il s'agit de plaquettes ou de fils. Les cylindres donnent de gros cristaux (occupant toute la section), alors que la taille de grain des plaquettes n'évolue pas.

TABLEAU II.

Dimension du plus gros grain après écrouissage critique et recuit dynamique.

Température de recuit avant écrouissage critique (°C).	Fer laminé (mm).	Fer tréfilé (mm).	Fer martelé (mm).
650	5	1	4
800	2 (**)	25	25
1000	2 (*)	21	15

(*) Structure polygonisée due au changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.
(**) Structure polygonisée.

La comparaison entre le tableau I et le tableau II conduit à penser que la différence de comportement entre la tôle et les fils provient de la différence de taille de grain initiale. En effet, les cylindres après recuit à 800 et 1000°C ont une taille de grain faible et homogène, ce qui est favorable à la méthode d'écrouissage critique et recuit (6); le diamètre moyen des grains de la tôle pour les mêmes températures de recuit est plus important. Pour confirmer cette influence de la taille de grain, nous avons préparé une tôle à grains fins et homogènes (diamètre moyen des grains de 0,16 mm) par recuit de 2 h 30 mn à 700°C. Après écrouissage de 3 % et recuit dynamique, il est ainsi possible d'obtenir des grains de 20 mm de longueur.

Les résultats exposés ici permettent de conclure que l'obtention d'une structure à grains fins et homogènes est une condition primordiale pour l'application de la méthode d'écrouissage critique. On peut ainsi expliquer l'échec de la méthode dans les échantillons de fer pur laminés et l'effet favorable d'additions de carbone.

Nous avons en effet montré dans une Note précédente (3), que l'addition de 100.10^{-6} de carbone à du fer pur permettait de fabriquer des monocristaux en appliquant la méthode d'écrouissage critique et recuit à une tôle recuite à 1000°C; un tel recuit donne un diamètre moyen de grain de 1 mm pour du fer pur contenant 10.10^{-6} de carbone et de 0,1 mm pour du fer contenant 100.10^{-6} de carbone. Le carbone a donc un rôle favorable à la préparation de monocristaux en permettant d'obtenir une tôle à grains fins.

Nous avons vérifié que les résultats obtenus sur du fer de titre 99,98 % pouvaient s'appliquer à un fer de haute pureté. Pour cela nous avons préparé une éprouvette cylindrique de fer traité par zone fondue, de titre voisin de 99,995 %, par tréfilage de 85 % suivi d'un recuit de 1 h à 700°C. Ce traitement fournit une taille moyenne de grain de 0,14 mm. Après écrouissage de 3 % et recuit dynamique, nous avons obtenu dans ce cas un monocristal de 32 mm de longueur.

En conclusion, nous avons pu préparer de gros cristaux de fer pur sans ajouter d'impuretés interstitielles. Il suffit d'appliquer la méthode d'écrouissage critique et recuit à des éprouvettes dont la taille de grain est fine et homogène. Pour des éprouvettes cylindriques tréfilées ou martelées, il est possible d'obtenir une structure favorable par recuit en phase α ou en phase γ. Dans le cas de tôle laminée, une taille de grain favorable ne peut être obtenue que par recuit en phase α à température suffisamment basse pour que le grain ne grossisse pas trop et suffisamment élevée pour que la structure obtenue soit homogène.

L'utilisation de différents traitements mécaniques préliminaires a été suggérée au cours de discussions que nous avons eues avec Mme S. Kadečkova (Institut de Physique, Prague) et MM. R. Scharfenberg et K. H. Geier (Institut de Physique des Métaux et des Métaux de haute pureté, Dresde).

(*) Séance du 5 avril 1971.

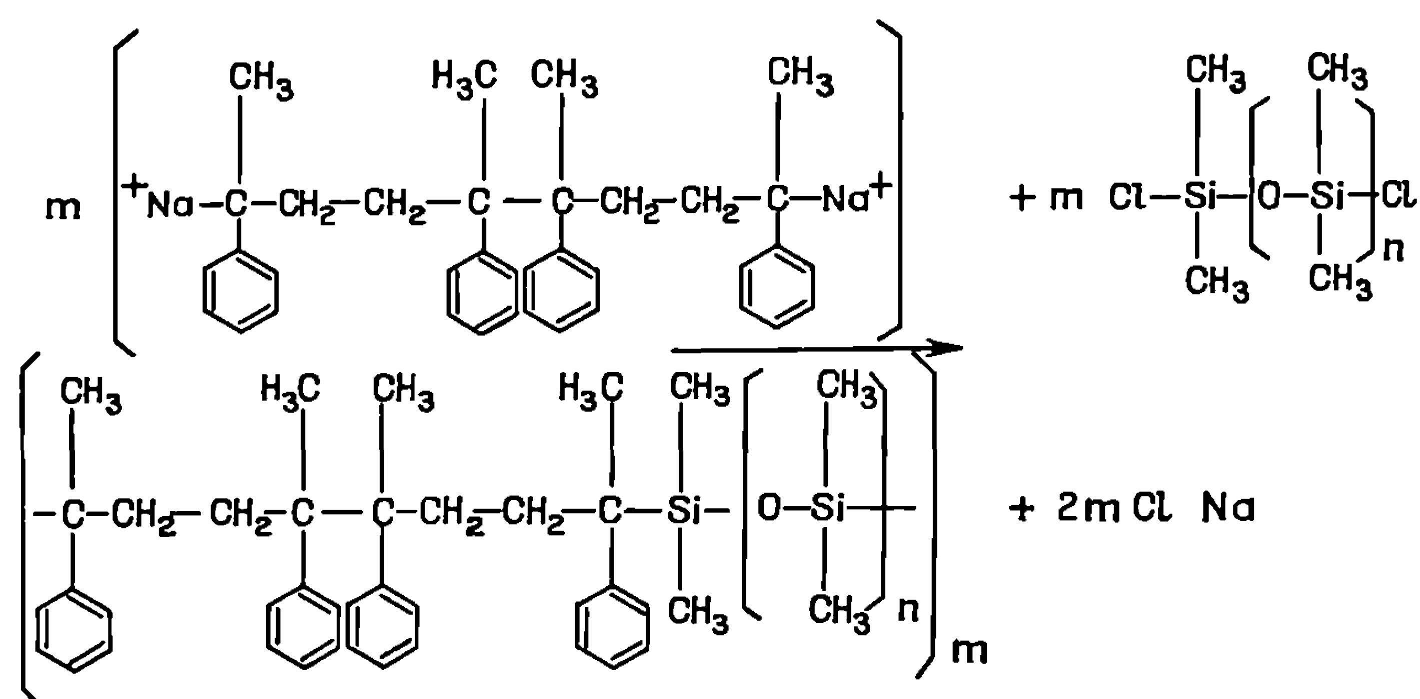
(1) J. TALBOT, C. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *Rev. Métallurgie*, 51, 1954, p. 839.
(2) HSUN HU et H. H. PODGURSKI, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1113.
(3) A. SERREAU, Mme J. RZEPSKI et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1006.
(4) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3580.
(5) Les éprouvettes martelées ont été préparées par MM. Dufaux et Segurens du S. R. M. A. (Centre d'Études nucléaires de Saclay).
(6) L. BEAUJARD, *Thèse*, Paris, 1949.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères pluriséquencés par polycondensation d'oligomères α, ω-dicarbanioniques avec des α, ω-dichloropolydiméthylsiloxanes.* Note (*) de MM. **Yves Gallot** et **Arthur Marsiat**, présentée par M. Georges Champetier.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'étude systématique que nous avons entreprise sur la synthèse, la caractérisation et le comportement en solution de polymères comportant des motifs ou des séquences diméthylsiloxane. Dans cette Note, nous nous proposons d'exposer brièvement les premiers résultats que nous avons obtenus concernant la préparation de copolymères pluriséquencés dont les deux types de séquences sont respectivement des séquences diméthylsiloxane et α-méthylstyrène.

La méthode de synthèse que nous avons employée consiste à faire réagir des α, ω-dichloropolydiméthylsiloxanes de faible masse moléculaire sur des oligomères α, ω-dicarbanioniques de l'α-méthylstyrène et, en particulier, sur le dérivé disodique du tétramère de l'α-méthylstyrène. Le schéma de nos préparations est le suivant :

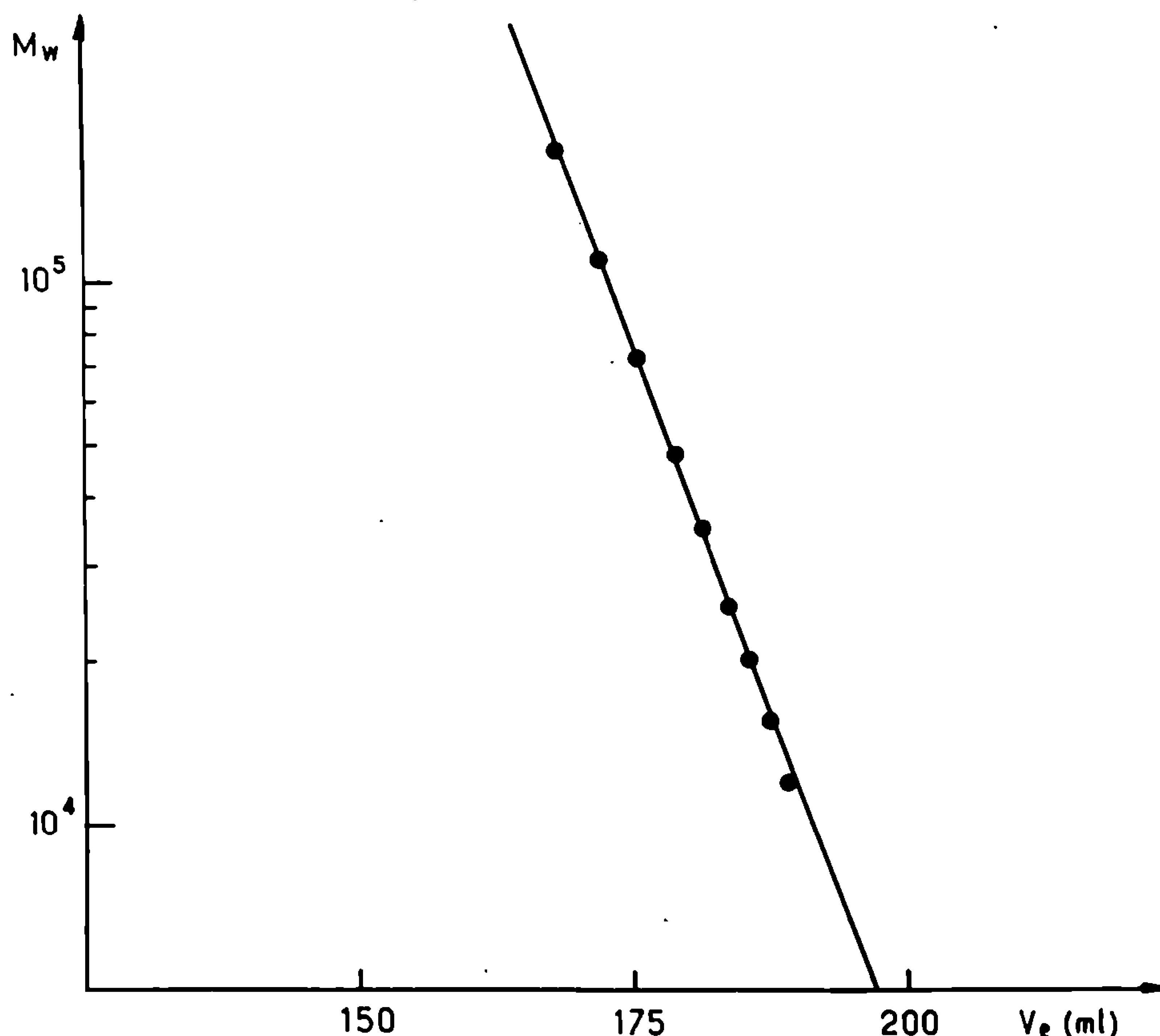


Le tétramère disodique de l'α-méthylstyrène a été préparé d'après la méthode de Szwarc [1] par métallation directe de l'α-méthylstyrène par le sodium en milieu tétrahydrofuranne à température ordinaire. Quant aux α, ω-dichloropolydiméthylsiloxanes, ils ont été obtenus par hydrolyse partielle du diméthyldichlorosilane [2].

Les réactions de couplage ont été effectuées sous atmosphère inerte en solution dans le tétrahydrofuranne et à température ambiante. On observe, dès l'addition du dérivé diméthylsiloxane, une décoloration progressive des carbanions du tétramère de l'α-méthylstyrène et au bout de quelques minutes la réaction peut être considérée comme terminée. Les polymères obtenus sont alors recueillis par précipitation dans un large excès de méthanol, filtrés, lavés, puis séchés sous vide. L'aspect de ces produits

dépend des dimensions respectives des séquences diméthylsiloxane et α-méthylstyrène. Ainsi, les copolymères ont un aspect pulvérulent pour des teneurs en diméthylsiloxane inférieures à 20 % et deviennent élastiques pour des teneurs en diméthylsiloxane supérieures.

Il est évident que, d'après le mode de préparation utilisé, de tels copolymères sont parfaitement homogènes en composition; ils ne peuvent, de ce fait, présenter qu'une polydispersité en masse moléculaire. Nous avons



évalué le degré d'hétérogénéité en masse moléculaire de chaque produit à partir des résultats du fractionnement que nous avons effectué par précipitation fractionnée à l'aide du couple solvant-non solvant benzène-méthanol. Les masses moléculaires moyennes en poids des différentes fractions ont été déterminées par diffusion de la lumière en solution dans le tétrahydrofuranne. Pour caractériser la polydispersité de chaque fraction, nous avons fait appel à la chromatographie de partage en phase liquide ([3]). Dans ce but, nous avons enregistré pour chaque échantillon de copolymère les chromatogrammes des diverses fractions, ce qui nous a permis d'obtenir les volumes d'élution correspondants ([4]). En portant pour chaque fraction le logarithme de la masse moléculaire moyenne en poids en fonction du

volume d'élution, nous avons obtenu une représentation linéaire et nous en avons déduit le rapport M_w/M_n qui caractérise l'isomolécularité des fractions individuelles.

A titre d'exemple, nous avons rassemblé, dans le tableau ci-contre, les principales caractéristiques physicochimiques d'un de nos copolymères ainsi que les résultats du fractionnement. La figure correspondante représente la droite d'étalonnage GPC. Cet échantillon a été synthétisé par couplage de dichloro-1.11-décaméthylpentasiloxane avec le tétramère disodique de l'α-méthylstyrène.

TABLEAU.

Fractionnement du copolymère L_1.

$$\left[-C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)-C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)-Si(CH_3)_2-\left[O-Si(CH_3)_2\right]_4- \right]_m \quad m = 55$$

Fraction.	Poids (g).	γ.	M_w (DDL).	V_e (ml).	M_w (GPC).	M_n (GPC).	$\frac{M_w}{M_n}$ (GPC).	*m*.
1.....	0,396	0,524	–	–	–	–	–	–
2.....	0,807	0,532	175 000	168,0	185 000	125 000	1,48	211
3.....	1,341	0,546	110 000	172,0	115 000	80 000	1,44	133
4.....	1,681	0,563	72 000	175,5	78 000	60 000	1,30	87
5.....	1,407	0,582	48 000	179,0	49 000	38 000	1,29	58
6.....	1,240	0,604	35 000	181,5	36 000	29 000	1,18	42
7.....	1,218	0,628	25 000	183,7	28 000	23 000	1,22	30
8.....	1,380	0,659	20 000	185,7	21 000	18 000	1,16	24
9.....	1,093	0,692	15 500	187,5	17 000	14 500	1,17	19
10.....	1,072	0,713	12 000	189,2	13 500	11 500	1,17	15
11.....	0,819	0,771	–	190,7	11 000	10 000	1,10	13
12.....	0,478	0,810	–	191,2	10 000	9 000	1,11	12
13.....	0,453	–	–	192,0	10 000	8 500	1,30	12

(*) $M_w(*) = 45\,000$, $M_n(*) = 24\,000$, $\frac{M_w}{M_n} = 1,88$.

(*) Ces masses moléculaires ont été calculées à partir des masses moléculaires moyennes en poids mesurées par diffusion de la lumière pour les fractions 2 à 10, par GPC pour les fractions 11 à 13.

L'examen de ces résultats nous suggère les commentaires suivants :

1° La méthode de synthèse utilisée permet de préparer des copolymères comportant un nombre élevé de séquences. En effet, le produit brut possède plus de 50 séquences décaméthylpentasiloxane et un nombre équivalent de séquences α-méthylstyrène. Ce nombre est encore plus important pour les fractions de copolymère dont les masses moléculaires sont les plus grandes : les fractions 2 et 3 par exemple sont constituées respectivement d'environ 210 et 130 séquences.

2° Il est possible d'obtenir par GPC dans le cas de copolymères séquencés rigoureusement homogènes en composition un diagramme linéaire $\log M = f(V_e)$. On peut alors déterminer l'hétérogénéité en masse moléculaire à la fois du copolymère brut et de chacune de ses fractions.

3° La polydispersité en masse moléculaire du copolymère brut est relativement élevée puisque l'indice de polydispersité est voisin de 1,9. Ce résultat n'est pas surprenant car il est en bon accord avec la théorie de Flory (5) qui prévoit pour les polycondensats un rapport M_w/M_n de l'ordre de 2. En revanche, la polydispersité en masse moléculaire de chaque fraction — à l'exception des fractions 2 et 3 — est faible. Les valeurs assez élevées des indices de polydispersité des fractions 2 et 3 sont vraisemblablement dues au fait qu'il se produit lors du fractionnement un faible entraînement d'espèces de petites masses moléculaires par les molécules de masses plus grandes. Ce phénomène est corroboré par l'allure des chromatogrammes GPC qui présentent pour ces deux fractions une légère dissymétrie vers les petites masses moléculaires.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132.

(2) W. Patnode et D. F. Wilcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 358.

(3) Z. Gallot, *Thèse*, Strasbourg, 1970.

(4) L'enregistrement et l'interprétation des chromatogrammes ont été effectués par Mme Z. Gallot.

(5) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.

(Y. G. : *C. N. R. S.*,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault*,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin;*
A. M. : *U. C. B., S. A.*,
Division Spécialités chimiques,
Bruxelles, Belgique.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structures mésomorphes des copolymères triséquencés polybutadiène-polystyrène-polybutadiène. Étude par diffraction des rayons X et microscopie électronique.* Note (*) de MM. **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X aux petits angles les solutions concentrées de copolymères triséquencés polybutadiène-polystyrène-polybutadiène et par diffraction des rayons X et microscopie électronique, les polymères organisés solides qui en dérivent. Nous avons établi l'existence de deux types de structures (hexagonale et lamellaire) et nous avons étudié l'influence de la composition du copolymère sur le type de structure et la valeur de ses paramètres géométriques.

En dépit de la grande difficulté que présente la préparation de copolymères triséquencés isomoléculaires à séquences extrêmes de longueur rigoureusement identique, nous avons pensé que l'importance de leur proentiel d'applications industrielles justifiait, pour ces copolymères, une étude structurale analogue à celle que nous avons déjà effectuée pour les copolymères biséquencés [(1), (2)]. Nous avons donc mis au point une méthode de préparation de copolymères triséquencés polybutadiène-polystyrène-polybutadiène (BSB) isomoléculaires et possédant deux séquences polybutadiène de longueur rigoureusement identique. Sans décrire en détail cette méthode, signalons que nous avons préparé nos produits par polymérisation anionique sous vide poussé dans le tétrahydrofuranne à — 70°C en utilisant le dimère potassique de l'α-méthylstyrène comme initiateur.

TABLEAU I.

Copolymère	341	342	343	344	372	373	374
$M_n S$	72 000	72 000	72 000	72 000	82 300	82 300	82 300
% B	35	40	51	67	21,3	26,6	31,5
$M_n B$	38 800	48 000	75 000	146 000	22 300	29 800	37 900
Structure	L	L	L	L	H	H	H

TABLEAU II.

Copolymère	381	382	383	384
$M_n B$	54 000	54 000	54 000	54 000
% B	33,8	37,8	48,7	58,4
$M_n S$	27 600	32 800	51 300	75 800

Nous avons opéré de manière à obtenir des séries de copolymères dont la masse du polystyrène était constante et celle du polybutadiène variable ou inversement. Nous avons rassemblé dans les tableaux I et II les caractéristiques de quelques-uns des copolymères dont nous avons étudié la structure par diffraction des rayons X aux petits angles et microscopie électronique.

1. Rappel des propriétés des gels mésomorphes. — Comme nous l'avons déjà démontré en utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles ([2]) tous les copolymères BSB de composition en polybutadiène comprise entre 20 et 70 % présentent, en solution dans des solvants préférentiels du polystyrène, des structures mésomorphes pour les concentrations en solvant inférieures à 45 % environ. Ces structures mésomorphes sont constituées par l'assemblage suivant un réseau hexagonal de longs cylindres

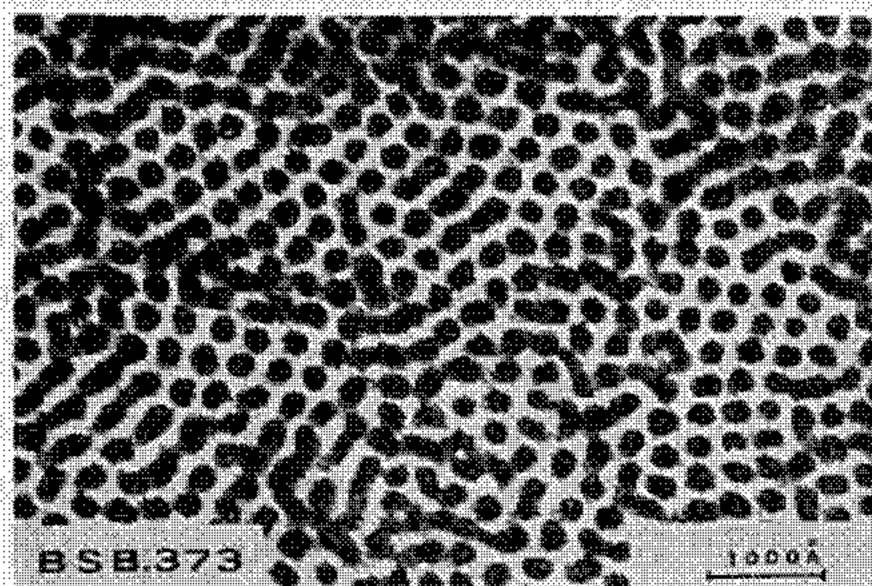


Fig. 1.

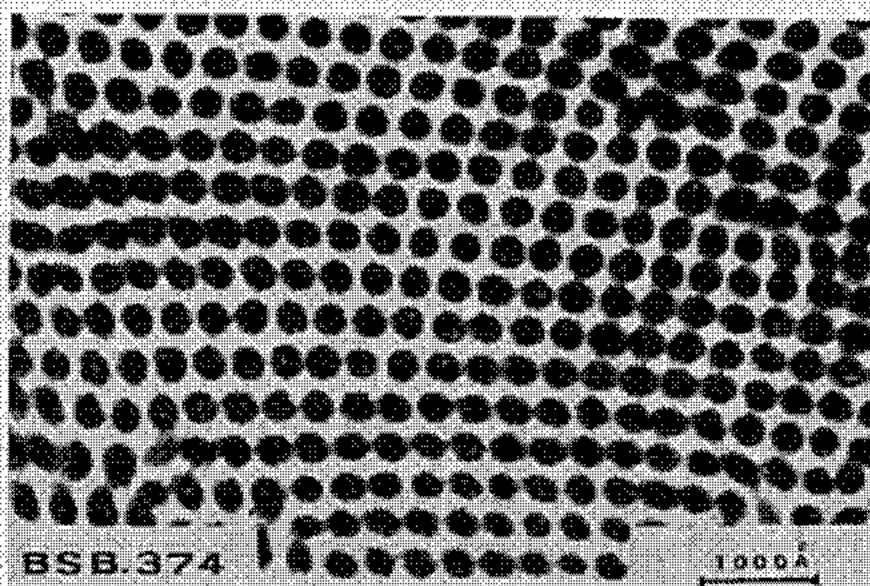


Fig. 2.

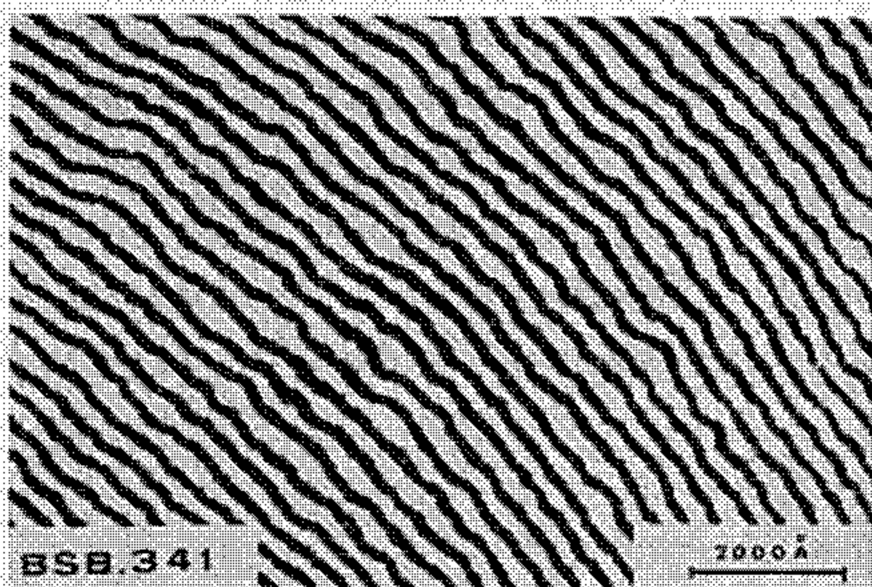


Fig. 3.

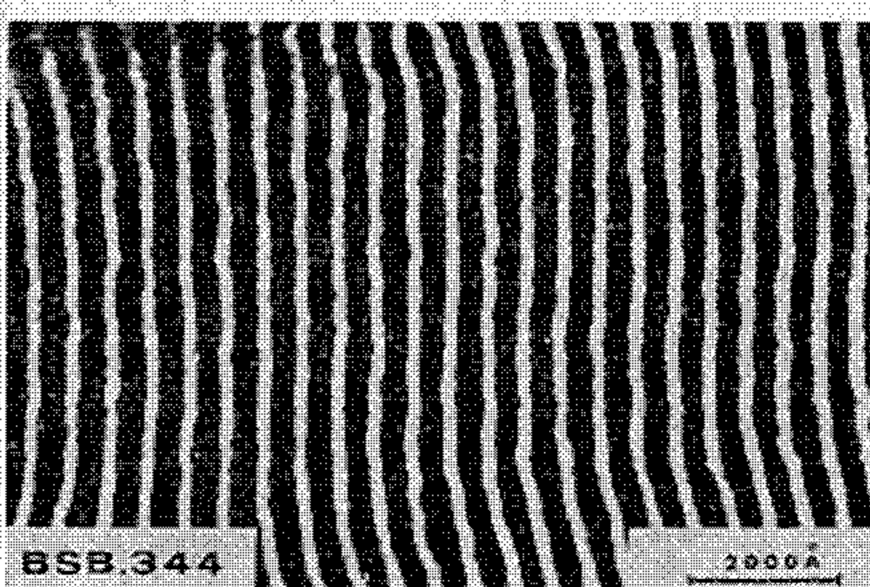


Fig. 4.

parallèles si le copolymère contient moins de 33 % de polybutadiène et par l'empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants si le copolymère contient plus de 33 % de polybutadiène. Le diamètre 2 R des cylindres de la structure hexagonale et l'épaisseur d_B de la couche polybutadiène de la structure lamellaire varient linéairement avec la masse moléculaire des séquences polybutadiène mais sont tous deux indépendants de la masse des séquences polystyrène.

2. Étude des copolymères organisés. — Nous avons préparé des copolymères organisés par polymérisation du solvant (styrène ou méthacrylate de méthyle) de gels mésomorphes de différentes concentrations ([3]). Nous avons étudié la structure de ces solides, soit par diffraction des rayons X directement, soit par microscopie électronique sur des coupes minces (∼ 500 Å) contrastées au tétroxyde d'osmium [([2]), ([3])].

A. *Structures observées.* — Nous avons retrouvé, tant par microscopie électronique que par rayons X, les structures déjà observées par diffraction des rayons X pour les gels mésomorphes. Nous donnons à titre d'exemple dans les figures 1 à 4 des clichés de microscopie électronique provenant d'échantillons solides préparés à partir de gels contenant 30 ± 1 % de MMA. Sur ces figures, les domaines occupés par le polybutadiène apparaissent en noir et ceux occupés par le polystyrène en blanc, puisque nous avons contrasté nos échantillon par fixation d'OsO_4 sur les doubles liaisons du polybutadiène.

Les figures 1 et 2 résultent de sections, par un plan pratiquement perpendiculaire à leurs axes, de cylindres parallèles assemblés selon un réseau bidimensionnel hexagonal (ce réseau hexagonal a été légèrement déformé par la coupe dans le cas de la figure 2). L'examen de ces deux figures montre que les cylindres sont noirs, donc constitués de polybutadiène. La comparaison des figures 1 et 2 montre de plus que, comme dans le cas des gels mésomorphes, le diamètre des cylindres croît avec la masse des séquences polybutadiène qui passe de 29 800 pour BSB 373 à 37 000 pour BSB 374.

Les figures 3 et 4 résultent de sections de structures lamellaires par des plans perpendiculaires aux feuillets. Elles présentent des séries de bandes parallèles alternativement noires et blanches. La comparaison de ces deux figures montre que l'épaisseur des bandes noires contenant les séquences polybutadiène augmente avec la teneur en polybutadiène du copolymère (cette teneur passe de 35 % pour BSB 341 à 67 % pour BSB 344).

B. *Comparaison des résultats de rayons X et de miscroscopie électronique.* — Non seulement les types de structure déterminés par diffraction des rayons X

TABLEAU III.

Paramètres de la structure hexagonale.

D : distance entre les axes de deux cylindres voisins;
2R : diamètre des cylindres.

	BSB 373.		BSB 374.	
	D (Å).	2R (Å).	D (Å).	2R (Å).
Rayons X	403	200	443	238
Microscopie électronique	365	185	410	225

TABLEAU IV.

Paramètres de la structure lamellaire.

$d = d_A + d_B$: épaisseur totale des feuillets; d_B : épaisseur des lamelles de polybutadiène; d_A : épaisseur des lamelles de polystyrène dispersé dans le polyméthacrylate de méthyle.

	BSB 341.			BSB 344.		
	d (Å).	d_A (Å).	d_B (Å).	d (Å).	d_A (Å).	d_B (Å).
Rayons X	319	228	91	546	259	287
Microscopie électronique	325	210	115	525	220	305

et miscroscopie électronique sont identiques, mais encore l'accord entre les valeurs des paramètres structuraux mesurés par les deux techniques est excellent comme le montre le tableau III pour la structure hexagonale et le tableau IV pour la structure lamellaire.

Conclusion. — Nous avons montré que la microscopie électronique permet de retrouver pour les polymères organisés solides, dérivant de gels mésomorphes de copolymères triséquencés BSB, les structures périodiques déterminées par diffraction des rayons X et que les valeurs des paramètres structuraux déterminés par les deux techniques, sur les mêmes échantillons solides, sont en bon accord. Nous avons aussi montré, par microscopie, électronique, que si la teneur en polybutadiène du copolymère augmente, le diamètre des cylindres dans le cas de la structure hexagonale et l'épaisseur des lamelles de polybutadiène dans le cas de la structure lamellaire augmentent. Pour parfaire notre connaissance des copolymères triséquencés BSB, nous devons étudier des copolymères très dissymétriques, c'est-à-dire contenant moins de 20 % ou plus de 70 % de polybutadiène. Une telle étude est en cours.

(*) Séance du 14 avril 1971.

(1) A. Douy, R. Mayer, J. Rossi et B. Gallot, *Second International Liquid Crystal Conference*, Kent, Ohio, août 1968 et *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7, 1969, p. 103.

(2) A. Douy et B. Gallot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 440.

(3) A. Douy et B. Gallot, *IUPAC, International Symposium on Macromolecules*, Leiden, 1970, Preprint I.22, p. 99.

(*Centre de Biophysique moléculaire,*
La Source,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales moléculaires localisées ou fonctions de Loge et approximation de Mulliken.* Note (*) de Mme **Ginette Nicolas** et M. **Philippe Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous établissons l'expression de l'énergie totale d'une molécule ou d'un solide en utilisant des orbitales moléculaires localisées et l'approximation de Mulliken. Les différents termes qui apparaissent dans l'expression de l'énergie sont susceptibles d'une interprétation physique simple. Une application numérique est donnée pour les molécules d'hydrure de lithium et de méthane.

Deux grandes catégories de méthodes ont été proposées dès le début de la Mécanique quantique, pour le calcul de la structure électronique des molécules et des solides dans l'approximation à un électron :

— d'une part, les méthodes d'orbitales moléculaires délocalisées qui ont été le plus souvent utilisées avec la résolution des équations de Hartree-Fock par la méthode du champ autocohérent (1);

— d'autre part, les méthodes d'orbitales moléculaires localisées [méthode de liaison de valence, fonctions de Loge (2), etc.] qui ont l'avantage d'être en accord avec l'intuition chimique et localisent les paires d'électrons dans les liaisons covalentes et dans le cœur des atomes. Ces dernières connaissent actuellement un renouveau d'intérêt pour l'étude de l'état fondamental [(3), (4), (5)].

Lennard-Jones (6) a par ailleurs montré que de nombreuses molécules pouvaient aussi bien être décrites par des orbitales moléculaires délocalisées que par des orbitales moléculaires localisées.

Le succès des approximations semi-empiriques du type CNDO (7) qui se sont développées pour les méthodes d'orbitales moléculaires délocalisées conduit à envisager des approximations semblables pour les méthodes d'orbitales moléculaires localisées. Nous nous plaçons dans le cadre de méthodes non semi-empiriques et développons ici l'approximation de Mulliken pour le calcul des intégrales coulombiennes.

Soit une molécule à $N = 2n$ électrons de spins opposés et n orbitales localisées φ. Dans l'état fondamental, la fonction d'onde totale du système est le déterminant de Slater :

$$\psi = \det[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\ldots\,\varphi_n(N-1)\,\bar{\varphi}_n(N)]. \qquad (1)$$

L'énergie totale $E = E_c + E_{en} + E_{ee} + E_{nn}$ se décompose en énergie cinétique E_c, énergie potentielle d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux E_{en}, énergie d'interaction coulombienne des électrons E_{ee}, et énergie de répulsion entre les noyaux E_{nn}.

Sans approximations sur les intégrales ([8]), on a

(2) $$E_c = 2\sum_{p,q}^{n} [p \mid q] T_{pq},$$

(3) $$E_{en} = 2\sum_{p,q}^{n} (p \mid q) T_{pq},$$

(4) $$E_{ee} = \sum_{p,q,r,s}^{n} (pq \mid rs) [2 T_{pq} T_{rs} - T_{ps} T_{qr}],$$

(5) $$E_{nn} = \sum_{a>b}^{m} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}},$$

avec :

m = nombre d'atomes de la molécule,

Z_a = numéro atomique de l'atome a,

$$[p \mid p] = -\frac{1}{2}\int \varphi_p(1)\, \Delta_1\, \varphi_q(1)\, dv_1,$$

$$(p \mid q) = -\sum_{a=1}^{m} Z_a \int \varphi_p(1) \frac{1}{r_{a1}} \varphi_q(1)\, dv_1,$$

$$(pq \mid rs) = \int \varphi_p(1)\, \varphi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(2)\, \varphi_s(2)\, dv_1\, dv_2,$$

$$T_{pq} = (S^{-1})_{pq},$$

S est la matrice de recouvrement entre les orbitales localisées dont l'élément pq est

$$S_{pq} = \int \varphi_p(1)\, \varphi_q(1)\, dv_1.$$

Ces expressions ont été utilisées par Frost ([3]) pour le calcul de l'énergie de petites molécules; mais le nombre d'intégrales biélectroniques augmente comme n^4 et les calculs deviennent rapidement lourds pour de grosses molécules. Il est par ailleurs difficile de donner une signification physique précise aux termes (3) et (4). Aussi introduisons-nous l'approximation de Mulliken :

(6) $$\varphi_p\, \varphi_q = \frac{1}{2} S_{pq} [\varphi_p^2 + \varphi_q^2].$$

Elle pourrait paraître assez grossière; elle présente cependant, outre sa simplicité, l'avantage de conserver la charge électronique totale du système. Elle assure aussi un calcul correct des termes d'énergie électrostatique provenant des noyaux et des nuages électroniques placés à grande distance.

Avec (6) les expressions (3) et (4) deviennent :

(7) $$E_{en} = 2\sum_{p}^{n}(p|p),$$

(8) $$E_{ee} = 2\sum_{p,q}^{n}(pp|qq) - \frac{1}{2}\sum_{p}^{n}(pp|qq) - \frac{1}{2}\sum_{p,q}^{n}(pp|qq)T_{pq}S_{pq}.$$

Le terme E_{en} représente l'interaction électrostatique des paires d'électrons avec les noyaux, tandis que le terme E_{ee} correspond à l'interaction électrostatique des n paires d'électrons, diminuée par deux termes d'échange dont le dernier tend rapidement vers zéro avec S_{pq}.

Une telle interprétation est en accord avec les règles semi-empiriques simples établies en chimie structurale, qui prévoient la forme des molécules à partir d'une analyse des répulsions coulombiennes entre les paires d'électrons de valence [(9), (10)].

Les expressions (7) et (8) offrent un autre intérêt : celui d'avoir un nombre restreint d'intégrales biélectroniques. Ce qui permet d'envisager le calcul de grosses molécules ou de solides pour lesquels l'expérience de méthodes *ab initio* est encore très réduite.

Nous donnons ici les premiers résultats obtenus en utilisant (7) et (8) pour les molécules d'hydrure de lithium et de méthane et nous les comparons à ceux obtenus par Frost [(3), (11)] avec la même base d'orbitales gaussiennes sphériques.

Molécule d'hydrure de lithium (énergies en unités atomiques).

	E_c.	E_{en}	E_{ee}.	E_{nn}.	E.
Notre calcul (*)....	6,573 287 5	—17,4898	3,4030	0,9299	—6,583 629 3
Frost............	6,572 697 0	—17,4532	3,3779	0,9299	—6,572 695 34

(*) Nous avons gardé pour les deux molécules d'hydrure de lithium et de méthane la géométrie donnée par Frost [(3), (11)]. La différence des calculs de l'énergie cinétique de la molécule d'hydrure de lithium est due au nombre limité de chiffres significatifs publiés dans les articles (3) et (11).

Molécule de méthane (énergies en unités atomiques).

	E.
Notre calcul..........................	—35,648
Frost................................	—33,992

Nous remarquons que l'approximation de Mulliken majore systématiquement les énergies électrostatiques mais que ces erreurs se compensent partiellement dans l'énergie totale. L'énergie totale est légèrement abaissée sans toutefois atteindre la valeur de l'énergie de Hartree-Fock.

De toute façon, ce ne sont pas les énergies totales qui sont des observables mais des différences d'énergie; un premier calcul de la barrière à la rotation pour la molécule d'éthane nous a donné un résultat comparable à celui obtenu par Frost.

(*) Séance du 22 mars 1971.
(1) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69-89.
(2) S. Odiot et R. Daudel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1384.
(3) A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 3707.
(4) E. V. Ludena et V. Amzel, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 5923.
(5) S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan et M. Gilbert, *Theoret. Chem. Acta* (Berl.), 15, 1969, p. 100.
(6) J. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, 198, 1949, p. 1 et 14.
(7) J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate molecular orbital theory*, Mc Graw-Hill, 1970.
(8) P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(9) R. J. Gillespie, *Angew. chem. Internat. Edit.*, 6, 1967, p. 819.
(10) J. J. Cox et C. D. Whiston, *Education in chemistry*, 7, 1970, p. 93 et 234.
(11) A. A. Frost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1965.

(*Laboratoire de Physique quantique,*
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

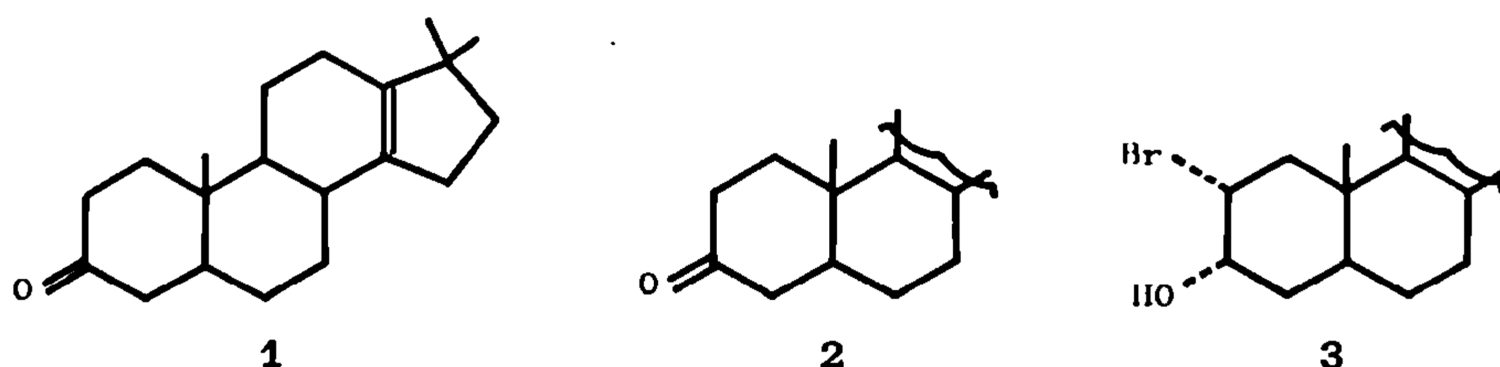
CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination par la diffraction des rayons X de la structure du méthyl-17α bromo-2α androstane-5α, 14β ol-3α.* Note (*) de Mlle **Angèle Chiaroni** et Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'analyse par la diffraction des rayons X de la structure d'un dérivé de l'androstane, $C_{20}H_{33}OBr$, a été faite par voie photographique.

La structure, résolue par la méthode de l'atome lourd, a été affinée jusqu'à un facteur d'accord R de 0,10.

La jonction des cycles C et D est *cis* et le groupe méthyle 17 se situe en position α.

Dans le cadre d'études de transpositions acidocatalysées entreprises par MM. C. Monneret et Q. Khuong-Huu [1] la diméthyl-17, 17, 5α androstène-13 one-3, 1, a été traitée par l'acide sulfurique pur, à 0°C.



Le principal produit obtenu, 2, présente dans son spectre de masse un pic moléculaire correspondant à une augmentation de deux unités par rapport au pic moléculaire du produit de départ. L'analyse confirme cette nouvelle formule.

Cependant, l'absence de fonctions au niveau des cycles C et D, ne permet pas une étude chimique de ce composé, aussi une analyse aux rayons X a été envisagée.

L'étude de la cétone bromée en position 3α a dû être abandonnée par suite de l'existence de plusieurs molécules dans l'unité asymétrique. C'est donc la structure de l'alcool, 3, de formule brute $C_{20}H_{33}OBr$ que nous avons résolue.

Le produit cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire de paramètres : $a = 6,427 \pm 0,006$ Å, $b = 12,536 \pm 0,005$ Å, $c = 23,323 \pm 0,004$ Å contient 4 molécules en position générale.

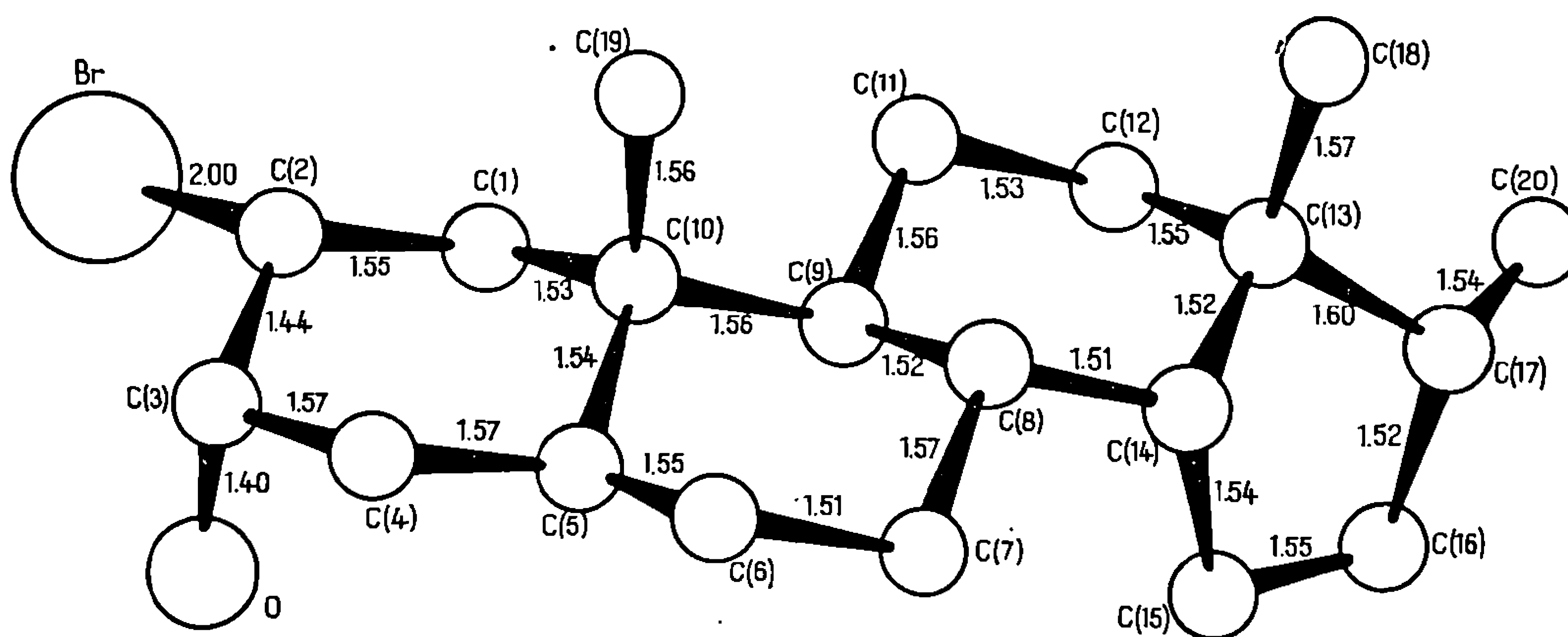
Les extinctions systématiques sont caractéristiques du groupe spatial n° 19 : $P2_12_12_1$.

Le réseau réciproque a été enregistré à l'aide d'une chambre de Weissenberg, réglée en équi-inclinaison.

Les intensités de 1024 réflexions observées ont été mesurées au microdensitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de Phillips.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Des sections de la fonction tridimensionnelle de Patterson ont permis de localiser l'atome de brome. Un calcul de densité électronique a révélé les autres atomes, à l'exception des atomes de carbone C (16), C (17), C (18) et C (20) qui ont été précisés au cours d'une seconde itération.

L'affinement par la méthode des moindres carrés a été réalisé sur ordinateur « CDC » 3600, à l'aide du programme ORFLS de Busing et Levy.



Représentation en perspective de la molécule.

On a considéré que les atomes légers étaient soumis à une agitation thermique isotrope. Seuls les coefficients de température anisotropes de l'atome de brome ont été calculés. Les atomes d'hydrogène, non localisables sur les séries différence ont été introduits dans le calcul à leur emplacement théorique.

Dans ces conditions, le facteur résiduel R égal à $\sum[|F_o| - |F_c|]/\sum|F_o|$ prend une valeur de 0,10.

La configuration moléculaire ainsi déterminée est représentée sur la figure.

Les longueurs des liaisons interatomiques sont indiquées.

Il résulte que le composé analysé est un dérivé de l'androstane : le méthyl-17 α bromo-2 α androstane-5 α, 14 β ol-3 α.

La jonction *cis* des cycles C et D est particulièrement remarquable, de même que la position relative des groupes méthyle sur les atomes de carbone C (13) et C (17).

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) Cl. Monneret, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris-Orsay, 1968.

(*Laboratoire de Cristallochimie,*
Institut de Chimie des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un oxyhydroxyplombate de cadmium de formule* $CdPbO_2(OH)_2$. Note (*) de Mmes **Claude Lévy-Clément**, **Irène Morgenstern-Badarau** et M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des conditions opératoires bien définies, la déshydratation partielle de l'hexahydroxyplombate de cadmium $CdPb(OH)_6$ conduit à la formation d'une nouvelle phase ; un oxyhydroxyde double $CdPbO_2(OH)_2$ de symétrie orthorhombique.

L'étude du système CdO-PbO_2-H_2O a déjà révélé l'existence d'une phase hydroxyde mixte de plomb IV et de cadmium $CdPb(OH)_6$ dont nous avons donné [1] les conditions de préparation et quelques caractéristiques cristallographiques. L'étude plus approfondie de ce système a permis de mettre en évidence une nouvelle phase de couleur marron, qui est un oxyhydroxyde mixte $CdPbO_2(OH)_2$. Ce composé peut se synthétiser de deux manières différentes :

— d'une part, il se forme indirectement au cours de la déshydratation de l'hexahydroxyplombate $CdPb(OH)_6$:

— par ébullition prolongée à 100°C pendant 3 à 5 h du précipité $CdPb(OH)_6$ au sein des eaux mères,

— par traitement hydrothermal à 130°C sous pression de vapeur d'eau, la déshydratation a lieu rapidement en une dizaine d'heures. La réaction s'effectue dans un autoclave. Un tube en or placé dans cet autoclave contient $CdPb(OH)_6$ et de l'eau distillée,

— sous courant d'air chargé de vapeur d'eau, circulant dans un four à 120°C, $CdPb(OH)_6$ met aussi 10 h à se déshydrater en oxyhydroxyplombate de cadmium;

— d'autre part, l'oxyhydroxyde mixte précipite directement à partir d'une solution homogène contenant le plomb et le cadmium, en ajustant certains paramètres (la température en particulier) qui contrôlent les vitesses de réactions mises en jeu dans la méthode de préparation [2]. L'obtention de la phase initiale de précipitation de $CdPb(OH)_6$ n'est donc pas indispensable pour synthétiser cette forme moins hydratée.

Les conditions de synthèse indirecte à partir de l'hexahydroxyplombate $CdPb(OH)_6$ et les analyses thermopondérales et thermiques différentielles montrent que le rapport Cd/Pb est égal à 1, et que la formation de la nouvelle phase oxyhydroxyde s'effectue par départ de deux molécules d'eau de $CdPb(OH)_6$ dès 90°C. La composition correspond bien à la formule $CdPbO_2(OH)_2$.

L'examen des clichés Debye-Scherrer de diffraction des rayons X révèle un diagramme constitué de raies fines. Ces raies sont les plus fines lorsque $CdPbO_2(OH)_2$ est obtenu par traitement hydrothermal sous

pression de vapeur d'eau. L'ensemble des raies s'indexe dans le système orthorhombique. Les paramètres cristallins, mesurés à l'aide d'un diffractomètre « Philips » à goniomètre horizontal avec le silicium comme étalon interne, ont pour valeurs :

$$a = 5{,}425 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$b = 4{,}735 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$c = 3{,}372 \pm 0{,}003\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale mesurée dans le *p*-xylène est 7,21, en bon accord avec la densité calculée de 7,37 pour une molécule $CdPbO_2(OH)_2$ par maille conventionnelle.

Le tableau donnant l'indexation du diagramme de poudre ([3]) n'ayant pu figurer dans cette Note, nous résumons ici les conclusions auxquelles son examen nous a conduits.

Presque toutes les raies d'intensités mesurables correspondent à des plans réticulaires d'indice $h+k+l=2n$. Quelques-unes d'intensités faibles sont cependant telles que $h+k+l=2n+1$. Le réseau est orthorhombique P. Les diffractions du type $h0l$, $hk0$, $0kl$, n'apparaissent que si respectivement $h+l=2n$, $h+k=2n$, $l+k=2n$. Il subsiste toutefois un doute pour certaines diffractions de type $0kl$ ou $hk0$ pour lesquelles $k+l=2n+1$ ou $h+k=2n+1$. Les valeurs des paramètres cristallins sont telles qu'il est difficile, voire même impossible sur un diagramme Debye-Scherrer de conclure sans ambiguïté à l'extinction de telles diffractions.

Le choix du groupe de recouvrement cristallographique est dicté par les règles d'extinction systématiques déduites précédemment. Les trois possibilités peuvent être envisagées :

— Toutes les extinctions observables sont supposées systématiques et sont $[(h0l) : h+l=2n+1,\ (hk0) : h+k=2n+1,\ (0kl) : k+l=2n+1]$, le groupe d'espace est $Pnnn$.

— Seules sont extinctions systématiques celles relevées sans ambiguïté pour $[(h0l) : h+l=2n+1]$. Le symbole de diffraction est alors $Pn..$ et les groupes spatiaux possibles sont $Pnm2_1$ ou $Pnmm$.

— Enfin, certaines extinctions sont fortuites : $[(hk0) : h+k=2n+1]$ et d'autres systématiques : $[(0kl) : k+l=2n+1]$ ou inversement. Le symbole de diffraction dans ce cas est $Pnn..$ Deux groupes d'espace peuvent convenir : $Pnn2$ ou $Pnnm$. Cependant, la considération d'un motif cristallin $Cd_{0,5}Pb_{0,5}O(OH)$ et l'examen de la multiplicité des positions équivalentes dans le groupe $Pnnn$ rend impossible la description de la structure dans ce groupe d'espace puisque alors le réseau apparaîtrait centré. Dans l'état actuel de notre étude, il ne nous est pas possible de choisir, pour décrire l'oxyhydroxyplombate $CdPbO_2(OH)_2$, un groupe d'espace parmi les quatre autres proposés. Un calcul d'affinement cristallographique sur les intensités des raies de diffraction permettra peut-être de décrire la structure de cette phase, à défaut d'une étude sur monocristal.

Des comparaisons de formule et de structure permettent de rapprocher $CdPbO_2(OH)_2$ de $InO(OH)$ [(4), (5), (6)] et de la seconde variété cristallographique de $CrO(OH)$ [(7), (8)] : $InO(OH)$ et $CrO(OH)$ cristallisent dans le système orthorhombique primitif P ; la maille élémentaire contient deux motifs $InO(OH)$. Le groupe spatial de $InO(OH)$ trouvé à partir d'une étude sur monocristal est $Pnm2_1$ (6). D'une part, il serait possible de décrire $CdPbO_2(OH)_2$ semblablement à $InO(OH)$, le motif étant $Cd_{0,5}Pb_{0,5}O(OH)$ l'indium serait remplacé par l'atome statistique ($Cd_{0,5}Pb_{0,5}$) entouré octaédriquement par les oxygènes et les groupements hydroxydes. Les valeurs des rayons de Pb IV et de Cd II, proches entre elles et de celle de In III, apportent un argument en faveur d'une telle hypothèse. D'autre part, $CdPbO_2(OH)_2$ est obtenu par déshydratation partielle de $CdPb(OH)_6$ tout comme $InO(OH)$ à partir de $In(OH)_3$. Or, l'hydroxyplombate $CdPb(OH)_6$ cristallise dans une structure de type ReO_3 ainsi que $In(OH)_3$, mais présente par rapport à ce dernier une surstructure. Ce même phénomène pourrait se produire pour $CdPbO_2(OH)_2$ vis-à-vis de $InO(OH)$. Une étude cristallographique en cours permettra peut-être de choisir entre ces deux hypothèses.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) C. Lévy-Clément et I. Morgenstern-Badarau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 316.

(2) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français n° 66.691, 23 juin 1966.

(3) C. Lévy-Clément, *Thèse d'État* (à paraître).

(4) R. Roy et M. W. Shafer, *J. Phys. Chem.*, 59, 1954, p. 372.

(5) A. N. Christensen, R. Gronbaek et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1261.

(6) M. S. Lehmann, F. K. Larsen, F. R. Poulsen, A. N. Christensen et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 1662-1670.

(7) N. C. Tombs, W. J. Croft, J. R. Carter et J. F. Fitzgerald, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1791.

(8) A. N. Christensen, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1452.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
Bât. n° 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de phosphates condensés de sodium par pyrolyse du diphosphate* $Na_2H_2P_2O_7$. Note (*) de M[lle] **Armelle de Sallier Dupin**, MM. **Bernard Hognon** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Détermination des conditions de formation du trimétaphosphate I et des polyphosphates II et III de sodium obtenus au cours de pyrolyses (réalisées à l'air sec ou humide et sous vide) des formes α et β de $Na_2H_2P_2O_7$. Mise en évidence d'une phase amorphe au cours de l'évolution thermique de $Na_2H_2P_2O_7$ β.

La pyrolyse du diphosphate $Na_2H_2P_2O_7$ est représentée schématiquement par la réaction (I) dont l'étude a conduit à la notion de phosphates condensés :



(I) $$Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow 2\,NaPO_3 + H_2O.$$

Elle débute au voisinage de 250°C et suivant les conditions expérimentales fournit, en général sous forme de mélanges, le trimétaphosphate I $(NaPO_3)_3$ soluble dans l'eau, les polyphosphates en chaîne II et III $(NaPO_3)_n$ insolubles. Les mécanismes de cette décomposition n'ont pas été établis avec précision au cours des recherches antérieures effectuées (sans utilisation systématique de l'A. T. G. et l'A. T. D.) sur un diphosphate provenant du chauffage jusqu'à 220°C à l'air du monophosphate $NaH_2PO_4.2\,H_2O$ et contenant essentiellement la forme α.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré en effet que $Na_2H_2P_2O_7$ pouvait exister sous trois formes α, β, γ dont les modes de préparation et les caractères ont été décrits. La nouvelle étude entreprise a pour but de déterminer les conditions de formation des composés I, II et III au cours des pyrolyses de $Na_2H_2P_2O_7$ réalisées à l'air sec ou humide, et sous vide.

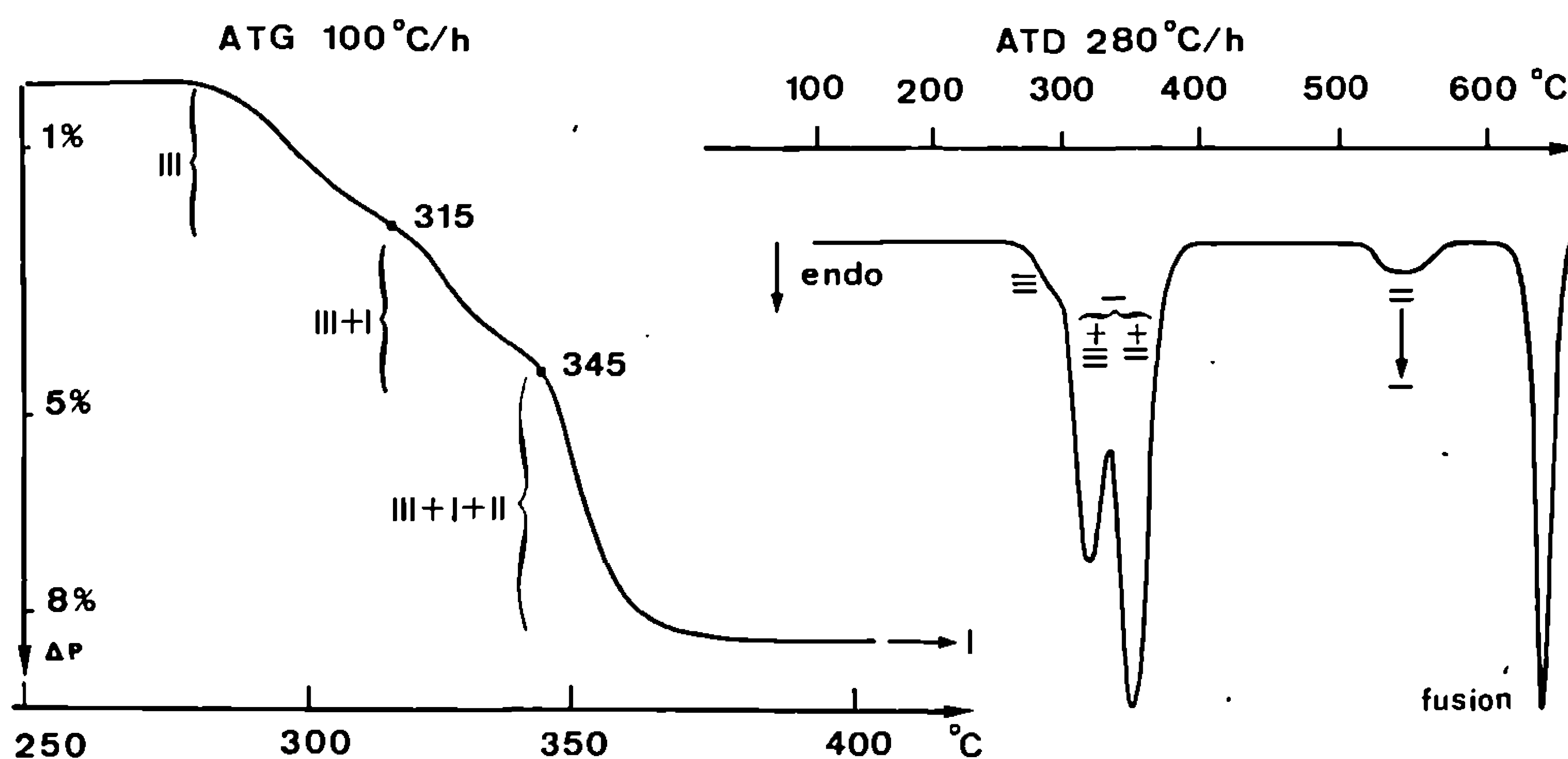
Diphosphate α. — 1° *Chauffage à l'air.* — Les courbes d'A. T. G. (prise d'essai : 300 mg) ont une allure différente suivant la vitesse de chauffe :

a. $v = 25$°C/h, la courbe est une sigmoïde; la décomposition débute à 250°C, elle se poursuit en une seule étape jusqu'à 310°C (ce que confirme l'A. T. D.) et conduit à du trimétaphosphate I accompagné de faibles quantités de polyphosphate III; ce dernier apparaît dès 250°C, on l'identifie par son diagramme X et son spectre infrarouge après l'avoir isolé en effectuant une attaque par l'eau des produits trempés; il est très peu abondant à tous les stades de cette pyrolyse.

b. 100°C/h < ν < 300°C/h : la décomposition a lieu en trois étapes (*figure*) :

— formation initiale (250-300°C) d'un peu de polyphosphate III;

— apparitions successives du trimétaphosphate I à partir de 300°C, puis du polyphosphate II au-dessus de 345°C. Le dégagement de vapeur d'eau est terminé à 420°; le produit recueilli alors est un mélange des composés : I, II et en faible quantité de polyphosphate III; au-delà de cette température, seuls subsistent les phosphates I et II. Selon un processus connu, on observe ensuite la transformation II → I, puis la fusion à 628°C du trimétaphosphate I.



L'A. T. D. (ν = 280°C/h) confirme ces résultats.

2° *Chauffage sous vide* (10^{-4} Torr). — Les décompositions ont lieu en une seule étape; elles sont plus lentes que dans l'air, ainsi pour ν = 25°C/h elles se terminent à 350°C. Les mélanges obtenus contiennent le trimétaphosphate I, le polyphosphate III et parfois un peu de polyphosphate II.

3° *Chauffage à l'air humide* ou sous faible tension de vapeur d'eau seule [en utilisant un dispositif déjà décrit ([2])]. Il est connu ([3]) que lors de pyrolyses effectuées en courant d'air humide, la décomposition de $Na_2H_2P_2O_7$ est retardée, la réaction (I) donnant lieu à des équilibres qui sont déplacés vers les hautes températures; on obtient ainsi le polyphosphate II.

D'une manière générale, la formation des polyphosphates II et III peut être envisagée directement par condensation — avec élimination d'eau — du diphosphate $Na_2H_2P_2O_7$, réalisée dans des domaines différents de température : 250°C < θ < 310°C pour III; θ > 300°C pour II. La formation du trimétaphosphate I est plus difficile à expliquer; elle pourrait être liée à l'existence transitoire d'une phase amorphe qui cristal-

liserait au voisinage de 300°C d'une manière analogue à ce que l'un de nous a constaté autrefois ([3]) lors du recuit du sel de Graham, produit qui provient de la trempe du liquide obtenu par fusion à 628°C du trimétaphosphate I. Signalons que lors d'examens au microscope de certains produits trempés au cours de la décomposition il a été possible d'observer des domaines amorphes de faible étendue. L'hypothèse précédente paraît confirmée par l'étude de l'évolution thermique du diphosphate β.

Diphosphate β. — Le mode de préparation choisi est l'un de ceux décrits antérieurement ([1]) : précipitation par l'éthanol d'une solution de diphosphate α; il faut rappeler que le diphosphate β, quelle que soit son origine, a une perte au feu (# 10 %) supérieure à la perte théorique (8,1 %); le départ d'eau excédentaire s'effectue progressivement depuis la température ambiante et ne s'achève pas avant que la décomposition ne commence.

Chauffage à l'air. — Les courbes d'A. T. G. sont des sigmoïdes pour toutes les lois de chauffe utilisées : l'élimination de l'eau de constitution, toujours rapide, débute au voisinage de 250°C; on recueille le polyphosphate III (à 280°C pour $v = 25$°C/h).

Chauffage sous vide. — De même que pour le diphosphate α, les décompositions sont plus lentes qu'à l'air; elles ont lieu de 250 à 310°C, les courbes d'A. T. G. sont des sigmoïdes. On est alors en présence d'un mélange de polyphosphate III et de trimétaphosphate I en proportions variables suivant le mode de préparation du pyrophosphate β et les conditions opératoires.

Lors de chauffages isothermes sous vide entre 270 et 300°C on constate l'apparition d'une phase amorphe d'après les diagrammes X des produits obtenus. Elle est soluble dans l'eau et les chromatogrammes indiquent la présence non seulement de l'anion diphosphorique mais également d'anions plus condensés poly- et trimétaphosphoriques. Sa composition évolue par chauffage et lorsque cesse le départ d'eau elle cristallise à l'état de trimétaphosphate I :

— à 310° si l'on opère sous vide;

— dès 265° à l'air d'après les indications des courbes d'A. T. D.

Il ne semble pas que la formation d'un produit totalement amorphe ait été signalée lors de la décomposition des phosphates acides de sodium. La présence d'anions phosphoriques de différents degrés de condensation paraît en accord avec la théorie de la réorganisation de Van Wazer ([4]) qui s'applique aux mélanges de polyphosphates amorphes ou fondus provenant de la pyrolyse des mono- et des diphosphates, acides ou neutres, hydratés ou non.

Si une phase amorphe n'a pas toujours été observée nettement au cours de l'évolution thermique des différents phosphates acides de sodium, son existence — au moins transitoire — peut être envisagée et l'hypothèse de la formation du trimétaphosphate par cristallisation de cette phase amorphe paraît donc vraisemblable.

(*) Séance du 29 mars 1971.

([1]) A. DE SALLIER DUPIN, B. HOGNON et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 290.
([2]) P. DUGLEUX et A. DE SALLIER DUPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 144.
([3]) A. BOULLÉ, *Thèse*, Paris, 1941.
([4]) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, Interscience Publishers, 1958.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines associé au C. N. R. S.,* 60, *boulevard Saint-Michel,* 75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le trioxyde de chlore, perchlorate de chloryle.* Note (*) de MM. **André Claude Pavia**, **Jean-Louis Pascal** et **Antoine Potier**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'interprétation des spectres infrarouge et Raman du trioxyde de chlore dimère à basse température à l'état solide (—180°C) est compatible avec la structure ionique ClO_2^+, ClO_4^-. L'attribution des fréquences fondamentales des vibrations internes est donnée de 1500 à 400 cm^{-1} en infrarouge et de 1500 à 45 cm^{-1} en Raman.

La structure du trioxyde de chlore n'a pas fait l'objet, à notre connaissance, d'une étude décisive bien que des hypothèses aient été émises à ce sujet à partir de données assez diverses [(1) à (4)]. Le but de cette Note est d'étudier la structure de cette molécule par spectroscopie infrarouge et Raman.

Méthodes expérimentales. — Le trioxyde de chlore a été peu étudié du fait des descriptions peu engageantes de sa préparation. Nous avons repris dans ses grandes lignes la méthode de Goodeve et Richardson (2) et l'avons adaptée directement à l'étude par spectroscopie des échantillons à basse température (5). Le trioxyde de chlore recueilli est rigoureusement pur.

La cellule infrarouge (6) permet de déposer Cl_2O_6 sur une fenêtre en Ag Cl préalablement refroidie à — 180°C. L'analyse Raman se fait sur des échantillons microcristallins recueillis dans des capillaires en pyrex de 2 mm de diamètre, maintenus à la même température. Les appareils utilisés sont un « Perkin-Elmer » 337 pour l'étude infrarouge et un « Coderg » PH I à source laser (He-Ne) pour la spectroscopie Raman.

Résultats et discussion. — Les spectres infrarouge et Raman du trioxyde de chlore sont représentés sur la figure.

Les structures possibles du trioxyde de chlore sont la forme radicalaire ClO_3, le dimère covalent Cl_2O_6 avec pont Cl—Cl ou pont Cl—O—Cl et enfin la forme ionique ClO_2^+, ClO_4^-.

D'emblée, il apparaît que seules les vibrations caractéristiques des ions ClO_2^+ *et* ClO_4^- *existent sur les spectres.*

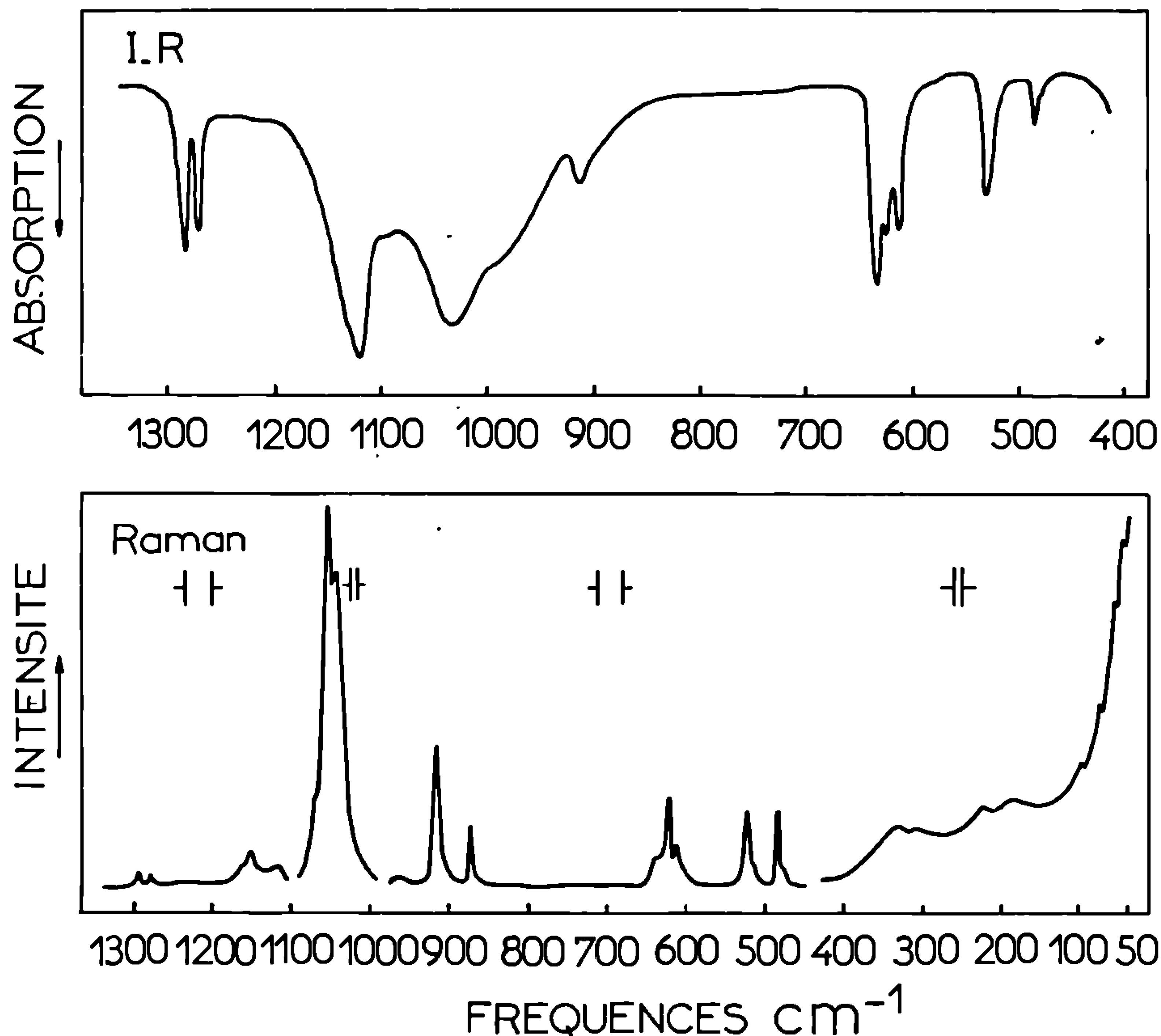
L'ion ClO_4^- est parfaitement connu [(7) à (12)]. Par ailleurs, l'ion chloryle vient de faire l'objet de récents travaux [(13), (14), (15)]. Dans les tableaux I et II sont rassemblées les attributions respectives de ClO_2^+ et ClO_4^-; on les compare avec quelques valeurs données dans la littérature pour différents composés.

L'ion ClO_2^+ : Le cation chloryle isoélectronique du dioxyde de soufre est de symétrie C_{2v} à l'état libre. Il possède trois modes fondamentaux de vibration actifs simultanément en infrarouge et en Raman.

Les dédoublements de ν_3 en infrarouge et de ν_1 et ν_3 en Raman sont dus à l'effet isotopique $^{35}Cl-^{37}Cl$.

L'ion ClO_4^- : Les quatre vibrations fondamentales de cet ion se retrouvent aux fréquences classiques voisines de 1100, 900, 600 et 450 cm^{-1}.

Les différentes composantes des vibrations de ClO_4^- correspondent aux levées de dégénérescence normales de cet ion; elles sont dues à des effets



de champ cristallin. L'absence de toutes données cristallographiques pour Cl_2O_6 ne permet pas de donner un tableau de corrélations des groupes ponctuels de symétrie.

En dehors de l'évidence de la présence de ClO_2^+ et ClO_4^- sur les spectres de Cl_2O_6, il est difficile de retenir pour ce composé une structure entièrement différente dans les conditions expérimentales choisies.

Le nombre de vibrations observé ne correspond pas en effet à celui que l'on serait en droit d'attendre pour la forme radicalaire ClO_3. Par ailleurs, une structure de type éthane avec pont Cl—Cl entraîne la présence de deux groupements identiques ClO_3. Les vibrations de valence antisymétrique et symétrique observées pour ClO_4^- à 1140-1130 cm^{-1} et surtout 915 cm^{-1}, éliminent cette possibilité. Enfin, l'absence des vibra-

TABLEAU I : ClO_2^+.

Attributions.	Cl_2O_6. Infrarouge (*).	Cl_2O_6. Raman (*).	ClO_2AsF_6. Infrarouge ([13]).	ClO_2AsF_6. Infrarouge ([14]).	ClO_2AsF_6. Raman ([13]).	ClO_2AsF_6. Raman ([14]).	ClO_2BF_4. Infrarouge ([13]).	SO_2. Infrarouge ([16]).	SO_2. Raman ([17]).
$\nu_1(A_1)$	1040	1058 1052	1043,7 1038,3	1045	1044,4 1039,1	1045	1100-900	1144 1140	1144 1141
$\nu_2(A_1)$	530	525	521,0 517	515	521,3	518	518	521 528	524
$\nu_3(B_1)$	1296 1282	1296 1282	1296,4 1282,6	1293 1280	1296,4	1296 1281	1308 1294	1322 1310	1341 1304

(*) Ce travail.

TABLEAU II : ClO_4^-.

Attributions.	Cl_2O_6. Infrarouge (*).	Cl_2O_6. Raman (*).	$H_3O^+ClO_4^-$. Infrarouge ([10]).	$H_3O^+ClO_4^-$. Raman ([7]).	$H_5O_2^+ClO_4^-$. Infrarouge ([11]).	$H_5O_2^+ClO_4^-$. Infrarouge ([12]).	$H_5O_2^+ClO_4^-$. Raman ([11]).	$NO_2^+ClO_4^-$. Infrarouge ([9]).	$NO_2^+ClO_4^-$. Raman ([9]).
$\nu_1(A_1)$	915	913 870	927 890	925	935 900	950 910	926	938	943
$\nu_2(E)$	485 480	485 478	515 470 450	458	470	475 450 440	485 470	462	476 452
$\nu_3(F_2)$	1140 1130	1165 1120 1080	1195 1160 1120 1090 1040 1020	1175 1100	1115 1080 1040	1140 1100 1030	1158 1122	1135 1080 1025	1147 1110 1080
$\nu_4(F_2)$	635 630 625 610	635 630 625 612	665 640 620 610 595 565	628	645 615 595 570 525	670 645 630 615 575	645 637 615	640 625	630

(*) Ce travail.

tions de valence du pont Cl—O—Cl dans le domaine 800-700 cm^{-1} [[18], [19]] permet d'écarter sans ambiguïté l'hypothèse d'une telle structure pontée.

La forme ionique de Cl_2O_6 est encore moins surprenante si l'on compare le point de fusion (+ 3,5°C) du trioxyde de chlore avec celui de l'oxyde supérieur Cl_2O_7 (— 93,4°C) [20] purement covalent.

(*) Séance du 29 mars 1971,

[1] J. FARQUHARSON, G. F. GOODEVE et F. D. RICHARSON, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 720.

[2] C. F. GOODEVE et F. D. RICHARSON, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 294.

[3] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Nature*, 143, 1944, p. 408.

([4]) M. SCHMEISSER et K. BRANDLE, *Adv. Inorg. Chem. Radio*, 5, 1963, p. 41.
([5]) A. C. PAVIA et J.-L. PASCAL, Communication Soc. chim. France, Montpellier, 1970.
([6]) P. A. GIGUÈRE, Communication personnelle à A. C. Pavia.
([7]) J. MULLHAUPT, *Thèse*, Brown University, 1958.
([8]) A. HEZEL et S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta.*, 22, 1966, p. 1949.
([9]) D. ROUSSELET, *Thèse*, Montpellier, 1968.
([10]) J. ROZIÈRE, *Thèse*, Montpellier, 1970.
([11]) A. C. PAVIA et P. A. GIGUÈRE, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3551.
([12]) E. CHEMOUNI, M. FOURNIER, J. ROZIÈRES et J. POTIER, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 517.
([13]) K. O. CHRISTE, C. J. SHACK, D. PILIPOVICH et W. SAWODNY, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2489.
([14]) H. A. CARTER, W. M. JOHNSON et F. AUBKE, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4619.
([15]) H. A. CARTER et F. AUBKE, *Can. J. Chem.*, 48, 1969, p. 3456.
([16]) P. A. GIGUÈRE et M. FALK, *Can J. Chem.*, 34, 1956, p. 1833.
([17]) A. ANDERSON et R. S. SAVOIE, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2271.
([18]) R. SAVOIE et P. A. GIGUÈRE, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 291.
([19]) J. D. WITT et R. M. HAMMAKER, *Chem. Com.* 1970, p. 667.
([20]) A. C. PAVIA, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 517.

(Laboratoire des Acides minéraux associé au C. N. R. S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques polyoxédiazoles-*1.2.4. Note (*) de MM. **Mohamed Medkour** et **Georges Quesnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé des polycondensats thermostables contenant des hétérocycles oxadiazoles-1.2.4 en utilisant deux types de réaction :

a. Obtention directe par polycondensation en masse.

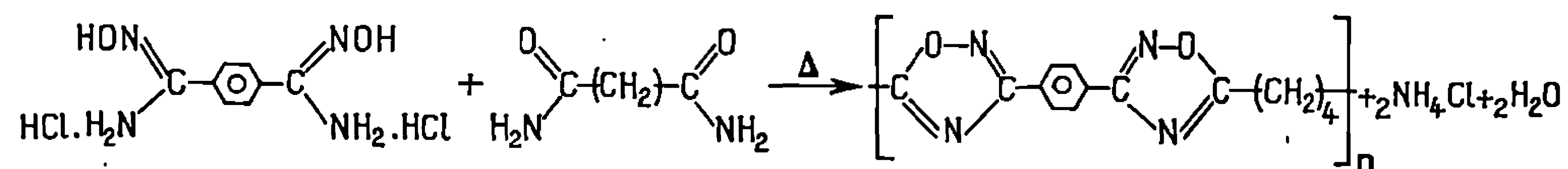
b. Synthèse en deux étapes :

— préparation d'une poly-alkyl (ou aryl) O-acylamidoxime;

— cyclodéshydratation de cette dernière conduisant au polyoxadiazole-1.2.4.

Les polymères hétérocycliques présentant des caractéristiques intéressantes de résistance à la dégradation thermique, nous avons étudié la synthèse et les propriétés physiques des polyoxadiazoles-1.2.4. Parmi les nombreuses méthodes de synthèse [(1), (2), (3)], nous avons choisi les polycondensations en solution et interfaciale qui fournissent des poly-O-acyl amidoximes, lesquelles sont cyclisées dans une phase ultérieure. Nous avons aussi réussi à mettre au point une méthode de préparation directe en condensant un dichlorhydrate de diamidoxime et un diamide (4).

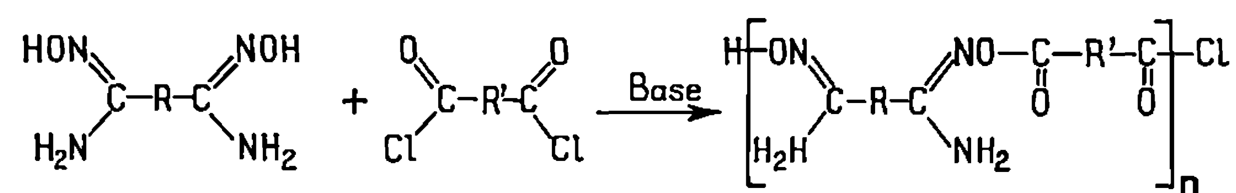
1. Synthèse directe. — Un mélange équimoléculaire de téréphtalamidoxime dichlorhydrate (5) (0,01 M) et d'adipamide (0,01 M) est chauffé à 240°C pendant 20 mn. La microanalyse et les spectres infrarouges des polymères recueillis confirment la présences des cycles oxadiazoles-1.2.4.



La viscosité inhérente mesurée dans une solution à 0,5 % de H_2SO_4 concentré n'excède guère 12 ml.g^{-1}.

En conclusion, ce mode opératoire quoique direct et rapide est peu adapté à la synthèse de polycondensats thermostables, en effet, dans les conditions de la réaction il se produit d'inévitables dégradations qui limitent ainsi le degré de polymérisation final.

2. Méthode en deux étapes. — La polycondensation d'une diamidoxime et d'un dichlorure d'acide en présence d'un accepteur d'acide fournit une poly-O-acylamidoxime.



Ce composé est ensuite transformé en polyoxadiazole-1.2.4 par cyclodéshydratation.

Les diamidoximes ont été préparées par action de l'hydroxylamine sur un dinitrile [6] en milieu hydroalcoolique.

Les dichlorures d'acide proviennent du commerce sauf le dichlorure de l'acide 4.4'-diphényl-3.5 oxadiazole-1.3.4 [7] qui a servi à préparer le polyoxadiazole alterné.

Première étape. — Deux procédés expérimentaux ont été utilisés :

1° *Polycondensation en solution à basse température.* — La réaction a lieu à température ambiante dans un solvant nucléophile (DMF, HMPT, 2-NMP) [8]. Les polycondensats recherchés y sont souvent solubles, ce qui constitue un facteur favorable à l'obtention de D. P. élevés. La stœchiométrie et la durée de réaction ont une grande influence sur les viscosités des produits finaux. La viscosité inhérente (solution à 0,5 % dans H_2SO_4) ne dépasse pas 20 ml.g^{-1}, qu'après 10 h de réaction.

2° *Polycondensation interfaciale.* — Nous avons opéré dans un couple de solvants non miscibles : eau/CCl_4, eau/$CHCl_3$. Pour augmenter considérablement l'interface nous avons eu recours à une agitation ultra-rapide. La durée de la réaction est très courte (20 mn), la cinétique ne dépend que de la vitesse de diffusion des réactifs vers l'interface.

TABLEAU.

Diamidoxime.	Dichlorure d'acide.	Mode opératoire.	Solvant.	Base.	Temps.	η_{inh} 0,5 % dans H_2SO_4 à 25°C.
Adipa-	Adipoyl	●	HMPT	Et_3N	24 h	38
»	Téréphtaloyl	●	DMF	»	»	45
Isophtala-	Isophtaloyl	●	DMF	»	»	52
Téréphtala-	»	●	2-NMP	Pyridine	»	47
»	Téréphtaloyl	●	DMF	Et_3N	»	46
»	»	●	DMF + 5 % LiCl	»	»	51
»	—⟨O⟩—⟨O⟩—	●	DMF	N-diéthyl aniline	»	35
»	—⟨O⟩—(oxadiazole N—N, O)—⟨O⟩—	●	DMF	Et_3N	»	31
Adipa-	Téréphtaloyl	○	eau/ CCl_4	Soude	20 mn	37
Téréphtala-	»	○	eau/ $CHCl_3$	–	»	40
»	—⟨O⟩—⟨O⟩—	○	eau/ $CHCl_3$	–	»	18
Isophtala-	Isophtaloyl	○	»	–	»	45

●, polycondensation en solution à basse température; ○, polycondensation interfaciale.

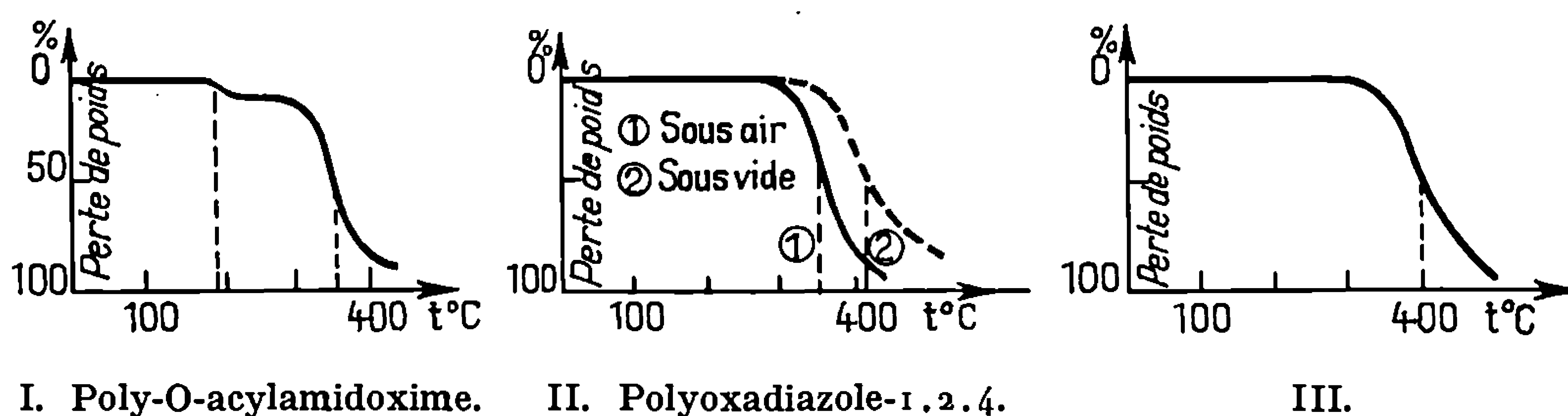
Les diamidoximes aromatiques n'étant pas solubles dans l'eau à froid nous avons préparé leurs sels disodiques.

La stœchiométrie a une influence beaucoup moins grande que dans la polycondensation en solution.

Toutes les poly O-acylamidoximes préparées par ces deux procédés sont des poudres blanches. Leur structure a été déterminée par microanalyse et spectrométrie infrarouge.

Deuxième étape : Cyclodséhydratation. — Par traitement thermique, à 170°C sous vide pendant 1 h ou chauffage à reflux dans le DMSO pendant 48 h, nous transformons les poly-O-acylamidoximes en polyoxadiazoles-1.2.4. Ce résultat est confirmé par microanalyse et spectrométrie infrarouge (disparition des bandes, NH_{AS}, NH_S, à 3500-3400 cm^{-1} et δNH à 1650 cm^{-1}; apparition d'une bande vers 1560 cm^{-1} caractéristique de l'oscillateur oxadiazole-1.2.4 (3)).

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DYNAMIQUE. — Les thermogrammes ont l'allure suivante :

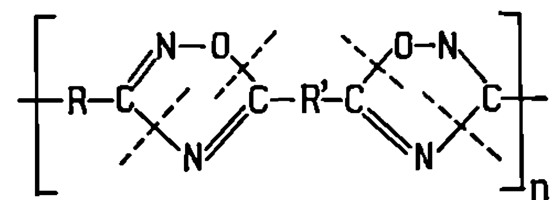


I. Poly-O-acylamidoxime. II. Polyoxadiazole-1.2.4. III.

Fig. 1.

Sur la figure 1 la première vague correspond à la perte calculée de l'eau, le deuxième point d'inflexion caractérise la température de dégradation du polyoxadiazole-1.2.4.

L'examen de thermogrammes des polyoxadiazoles révèle que : la température d'inflexion croît avec la vitesse de chauffage; la température d'inflexion croît avec le nombre de noyaux benzéniques par motif monomérique moyen (9); elle est plus élevée pour les phényls parasubstitués que pour les métasubstitués; la courbe de dégradation du polyoxadiazole alterné (*fig.* III) prouve que celui-ci se comporte comme un homopolymère.



Le processus de clivage avancé est confirmé par l'analyse des spectres de masse des composés modèles (10) et l'analyse des produits de dégradation.

La thermogravimétrie dynamique du poly-1.4 phényl-3.5 oxadiazole-1.2.4 à des vitesses de chauffage différentes nous a permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction par la relation de Flynn, Wall [11] et Ozawa [12].

Nous trouvons $E = 41$ kcal/mole avec $\Delta E/E = 12\%$.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) M. AKIYAMA, Y. IWAKURA, S. SHIRAISHI et Y. IMAI, *J. Poly. Sci.*, B, 4 (5), 1966, p. 305-308.
(2) D. A. KLEIN et R. A. FOUTY, *Macromolécules*, 1, 1968, p. 318-324.
(3) A. L. RUSANOW et V. V. KORSHAK, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 166 (2), 1966, p. 66-68.
(4) C. MOUSSEBOIS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 76, 1967, p. 92-100.
(5) A. WURM, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 3130-3131.
(6) F. TIEMANN, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 126 et suiv.
(7) J. PRESTON, *J. of Heterocyclic Chemistry*, 2, 1965, p. 441-446.
(8) F. T. WALLENBERGER et A. F. FRAZER, *J. Poly. Sci.*, A, 2, 1964, p. 1137 et suiv.
(9) C. AUBINEAU, R. AUDEBERT et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1404-1408.
(10) J. P. CRITCHLEY et J. S. PIPPETT, R. A. E. Technical Report 68.026, 1968.
(11) J. H. FLYNN et L. A. WALL, *J. Poly. Sci.*, 4, 1966, p. 323 et suiv.
(12) T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 1881 et suiv.

*(Laboratoire de Chimie,
École Nationale Supérieure
de Techniques avancées,
32, boulevard Victor,
75-Paris, 15e
et École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture d'un diépoxy-cyclohexane par l'azothydrate de sodium.* Note (*) de MM. **Daniel Mercier, Jean Leboul, Claude Riche** et **Stéphan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'ouverture par l'azothydrate de sodium du 1-L-1 (OH), 3.4.5/0 O-benzoyl-3 dianhydro-1.7.4.5 hydroxyméthyl-1-C cyclohexane tétrol-1.3.4.5, 2 fournit trois diazides dont nous décrivons les structures 6, 8 et 10. Les diazides 6 et 8 recherchés sont les produits majeurs (Rdt 79 %). La conformation privilégiée 2 *a* a été confirmée par étude aux rayons X (*fig.* 1).

Dans une précédente Communication [1], nous avons décrit la synthèse des deux azides 3 et 4, obtenus, dans le rapport 4 : 1, lors de l'ouverture par l'ion N_3^- des époxydes du 1-L-1 (OH), 3.4.5/0 dianhydro-1.7.4.5 hydroxyméthyl-1-C cyclohexane-tétrol-3.4.5, 1 [2].

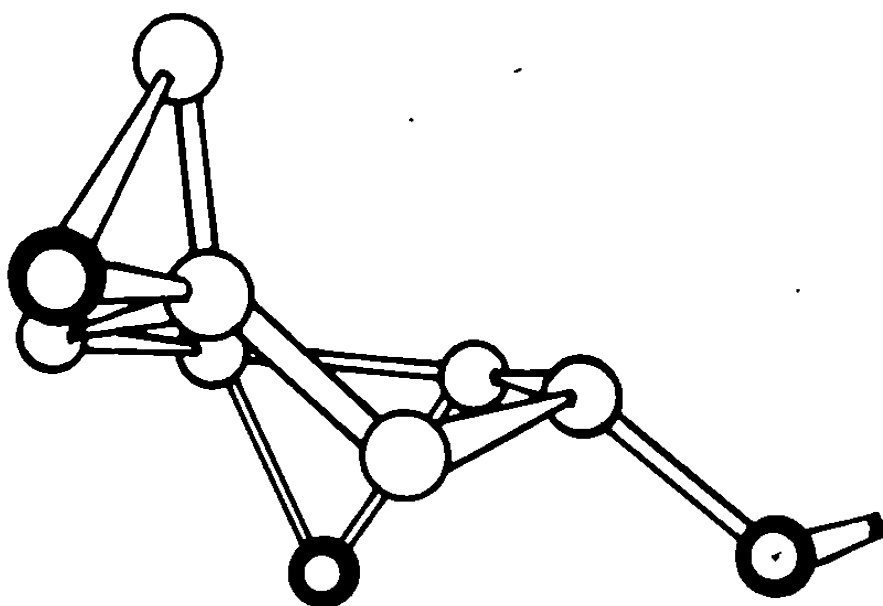


Fig. 1.

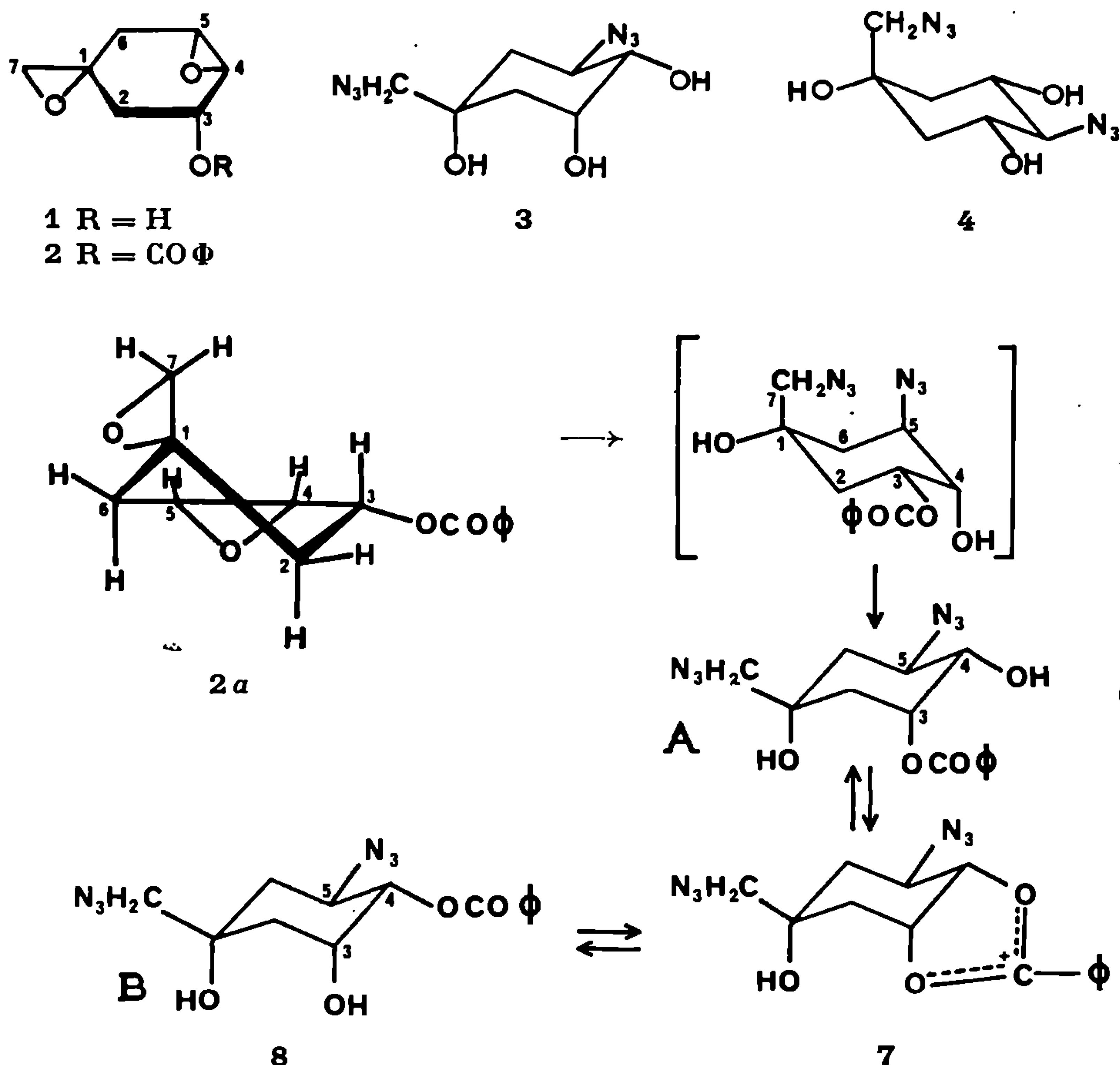
Dans cette Note, nous décrivons l'ouverture par l'azothydrate de sodium du benzoyl diépoxyde 2 qui nous a permis de définir la conformation privilégiée de 2 *a*, confirmée aussi par l'analyse aux rayons X.

Le traitement de 2 par l'azothydrate de sodium dans le méthoxyéthanol à 120° nous a donné un mélange de trois substances A, B, C, qui ont pu être séparées par chromatographie en couche mince préparative [3].

	Rdt %.	F (°C).	α_D (°C).
A......	32,8	94-96	— 41,4 (c = 2,1 $CHCl_3$)
B......	56	111-112	—126,4 (c = 2,9 $CHCl_3$)
C......	10,8	131-132	— 42,2 (c = 2,29 $CHCl_3$)

Dans le spectre de RMN du composé A, un quadruplet caractéristique de trois couplages de constantes égales J = 3,25 c/s situé à $5{,}45 . 10^{-6}$ est attribuable à H-3; le C-3 porte donc le groupe benzoyloxy. Les protons H-5 et H-4 sont parfaitement séparés et apparaissent respectivement à $4{,}1 . 10^{-6}$

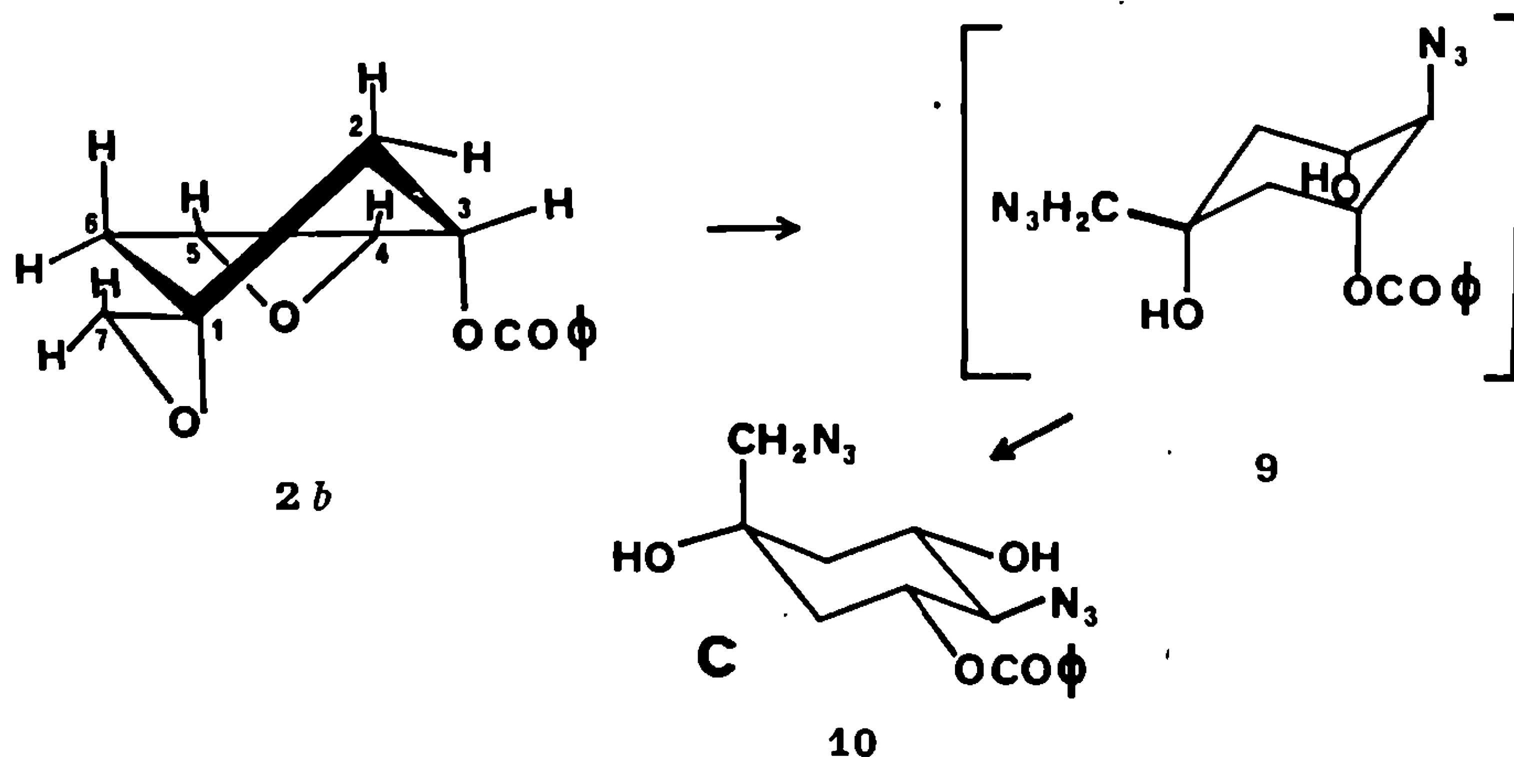
(octuplet, $J_{5,6a} = 11,5$ c/s; $J_{5,6e} = 5,5$ c/s et $J_{5,4} = 10$ c/s) et $3,65.10^{-6}$ (quadruplet $J_{3,4} = 3,25$ c/s; $J_{4,5} = 10$ c/s). Donc l'azide est situé sur C-5 et l'hydroxyle libre sur C-4. Ces données permettent d'attribuer à A la structure 6.



Dans le spectre de RMN du produit B, nous attribuons le quadruplet centré à $4,90.10^{-6}$ à H-4 ($J_{3,4} = 3,25$ c/s; $J_{4,5} = 10$ c/s), son déplacement chimique indique que le C-4 porte le groupe benzoyloxy. Les protons H-3 et H-5 apparaissent respectivement à 4,42 et $4,2.10^{-6}$. La fonction azide est fixée sur le C-5. La structure de B est donc celle indiquée en 8, ceci implique une migration du benzoyloxy de C-3 en C-4, nous en parlerons plus loin.

Le spectre de RMN de C montre un signal complexe centré à 5.10^{-6}, il possède deux couplages de constante $J = 10$ c/s et un troisième $J = 5$ c/s, donc ce proton est axial. Le déplacement chimique suggère que ce proton est lié au carbone porteur du groupe benzoyloxy, qui ne peut être que sur C-3. Par comparaison avec les spectres RMN des diazides 3 et 4, nous pouvons dire que l'azide est fixé sur C-4 et l'hydroxyle libre sur C-5. Nous attribuons par conséquent la structure 10 au produit C.

Les produits 6 et 8 proviennent de l'ouverture diaxiale en C-7 et C-5 de l'époxyde 2 *a*. Le produit obtenu, 5, à cause de l'interaction diaxiale entre les substituants sur C-1 et C-5 se réarrange dans une conformation plus stable 6. Cette dernière peut subir ensuite une migration du benzoyle de C-3 en C-4 via l'ion benzoxonium 7 et on isole les deux azides 6 et 8 dans la proportion de 3 : 5,1 (Rdt 79 %).



La formation du produit 10 peut être expliquée par l'ouverture diaxiale du diépoxyde 2 dans la conformation 2 *b*. Le composé 9 intermédiaire ainsi formé se réarrange dans la conformation la plus stable 10. Le rendement en ce produit minoritaire est de 11 %.

Une étude des cristaux du diépoxyde 2 par les rayons X (*fig.* 1) permet d'affirmer que la conformation privilégiée correspond à 2 *a*; ce qui s'accorde parfaitement avec les résultats précédents.

Il ressort de cette étude que l'ouverture du benzoyl-diépoxy 2 fournit presque exclusivement les dérivés diazides 6 et 8 nécessaires pour des synthèses ultérieures ([4]).

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) D. Mercier, J. Leboul, Jeanine Cleophax et S. D. Gero, *Carbohyd. Res.* (sous presse).

(2) *Biochim. Biophys. Acta*, 165, 1968, p. 1.

(3) Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

(4) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne et Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

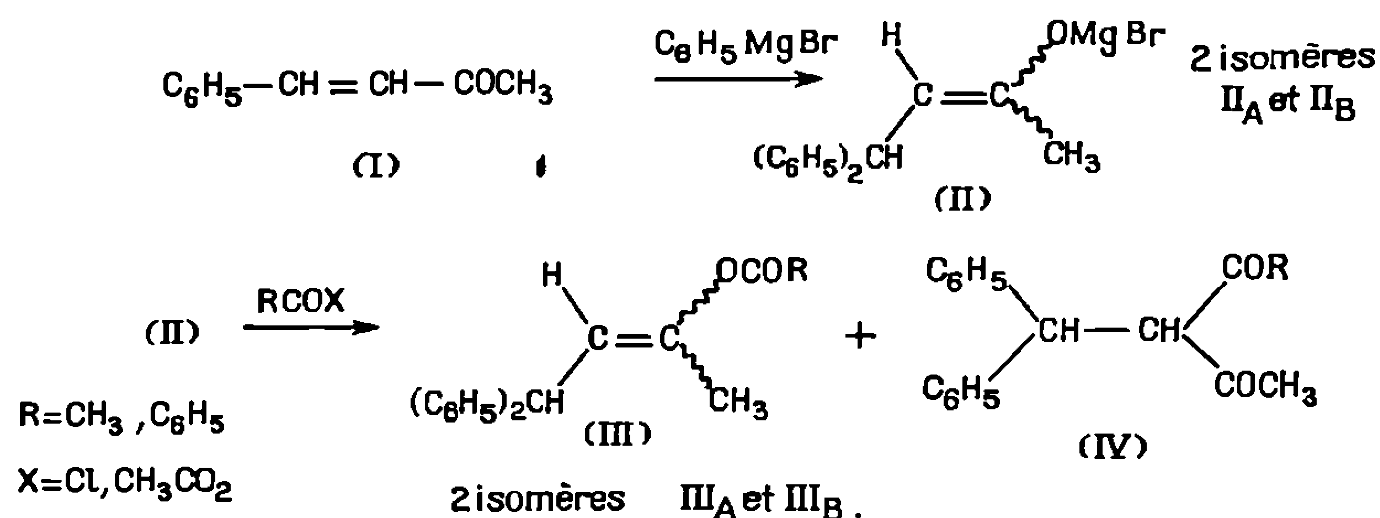
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des facteurs dont dépend le site d'acylation d'un énolate halogéno-magnésien. Influence de la nature de l'agent acylant et du solvant sur le rapport de O- et C-acylation.* Note (*) de M. **Pierre Angibeaud** et Mlle **Marie-Jeanne Lagrange**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La proportion relative des produits de O- et C-acylation de l'énolate halogéno-magnésien (II) varie avec la nature de l'agent acylant et également avec la nature des solvants dans lesquels est effectuée la réaction.

Il est connu que la réactivité des divers centres nucléophiles d'un système mésomère tel que, par exemple, un énolate métallique, dépend de divers facteurs et notamment de la nature du réactif électrophile, de la nature du solvant et également de celle du métal [1].

Nous nous sommes proposé d'examiner quels seraient les facteurs susceptibles d'orienter l'acylation d'un énolate métallique, soit sur l'oxygène (formation d'ester d'énol), soit sur le carbone (formation de β-dicétone) [1c].

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi l'énolate magnésien (II) résultant de l'addition 1-4 de C_6H_5MgBr sur la cétone (I).



Notre choix a été guidé par une observation faite au laboratoire : En effet, l'énolate (II) conduit, par acylation avec un *excès d'agent acylant* [2] dans l'éther à un mélange de produits de O- et de C-acylation (III A + IV) [3].

Il convenait d'examiner si la variation de certains facteurs tels que, par exemple, la nature du solvant et de l'agent acylant, ne pouvait pas influencer les proportions relatives des produits de O- et C-acylation [4]. C'est ainsi que nous avons effectué les expériences décrites ci-après.

La benzalacétone (I) (10^{-2} mole), isomère *trans*, en solution dans 10 ml d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à un mélange de C_6H_5MgBr dans l'éther et de chlorure cuivreux (en proportion stœchiométrique par rapport au magnésien) afin de favoriser l'addition 1-4 [5].

Au bout de 30 mn, 10 ml du cosolvant étudié (hexaméthylphosphoramide ou HMPT, ou 1.2-diméthoxyéthane ou DME) sont ajoutés, puis au mélange réactionnel refroidi par un bain de glace, est additionné l'agent acylant (10 fois l'excès) en solution dans 10 ml d'éther sec.

Après isolement, les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (colonne 1/8″ imprégnée de silicone SE 30 à 5 %; longueur : 3,5 m). Les esters d'énols et les β-dicétones authentiques ayant été synthétisés par ailleurs.

Trois agents acylants : CH_3COCl, $(CH_3CO)_2O$ et C_6H_5COCl ainsi que trois solvants (ou cosolvants) : éther éthylique, HMPT et DME ont été étudiés.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Chaque pourcentage représente la moyenne de plusieurs expériences.

TABLEAU I.

	Solvants.								
	Éther.			Éther + HMPT.			Éther + DME.		
Agents acylants.	III A (%).	III B (%).	IV (%).	III A (%).	III B (%).	IV (%).	III A (%).	III B (%).	IV (%).
$(CH_3CO)_2O$	44	4	52	47	48	5	22	18	60
CH_3COCl	14	<2	84 (a)	43	43	14	15	10	75
C_6H_5COCl	–	–	>90	35	42	23	–	–	>90

Ces résultats montrent que la proportion de β-dicétone formée croît dans l'ordre des agents acylants suivants :



$$(CH_3CO)_2O < CH_3COCl < C_6H_5COCl$$

et ceci quel que soit le solvant (ou cosolvant) utilisé. En outre, on remarque que la présence du HMPT favorise nettement la O-acylation; l'influence du DME étant beaucoup moins nette. D'autre part, afin de vérifier si la présence de CuCl n'avait éventuellement aucune influence sur l'orientation de l'acylation, nous avons effectué une seconde série d'expériences en additionnant C_6H_5MgBr à la benzalacétone en absence de ce sel.

Cette nouvelle série de résultats est résumée dans le tableau II :

TABLEAU II.

	Solvants.								
	Éther.			Éther + HMPT.			Éther + DME.		
Agents acylants.	III A (%).	III B (%).	IV (%).	III A (%).	III B (%).	IV (%).	III A (%).	III B (%).	IV (%).
$(CH_3CO)_2O$	54	Traces	46	94	6	0	51	4	45
CH_3COCl	54	»	46	90	5	5	55	Traces	54
C_6H_5COCl	–	–	$\simeq 90$	76	4	20	–	–	–

On constate que, comme dans la première série d'expériences, la présence du HMPT oriente l'acylation sur l'oxygène; ce fait est en accord avec les propriétés généralement attribuées au HMPT : en effet, ce solvant ayant la propriété de solvater les cations et possédant par ailleurs un fort pouvoir dissociant (7), libérerait en partie l'anion énolate. Dans cet anion mésomère bien que la charge soit délocalisée, la densité de charge est plus grande sur l'atome le plus électronégatif donc ici sur l'oxygène (8). Quant aux résultats obtenus en présence de DME, ils diffèrent fort peu de ceux obtenus dans l'éther éthylique et ceci bien que le DME solvate les cations [(1b), (9)]. On peut supposer que, étant donné son faible pouvoir dissociant, le cation solvaté reste associé à l'ion énolate et, de ce fait, gêne l'approche de l'oxygène.

En ce qui concerne le rôle de la nature de l'agent acylant, on voit que, quel que soit le solvant, C_6H_5COCl oriente préférentiellement l'acylation sur le carbone alors que $(CH_3CO)_2O$ et $CH_3CO\,Cl$ donnent sensiblement les mêmes résultats (tableau II).

Enfin, en comparant les tableaux I et II, on peut faire les remarques suivantes :

— Quel que soit l'agent acylant et le solvant considérés, la proportion de β-dicétone diminue lorsque l'on opère en absence de CuCl.

— Lorsque l'acylation est effectuée en présence de HMPT, les acétates III A et III B se forment en proportions sensiblement égales quel que soit l'agent acylant (addition 1-4 effectuée en présence de CuCl, tableau I).

Les mécanismes par lesquels s'opère la C- ou la O-acylation selon la nature de l'agent acylant sont à l'étude.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) (a) N. Kornblum, R. Seltzer et P. Haberfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1148; (b) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069; (c) H. O. House, *Record chem. Prog.*, 28, 1967, p. 99; (d) J. Fauvarque, *Thèse*, Paris, 1969.

(2) H. O. House, *Modern synthetic Reactions*, Benjamin, New-York, 1965, p. 273.

(3) J. P. Marets et H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4320.

(4) J. P. Ferris, B. F. Wright et C. C. Crawford, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2367.

(5) M. S. Karash et O. Reimuth, *Grignard Reactions of non-metallic Substances*, Constable and Co., Londres, 1954, p. 219.

(6) En présence de CuCl, CH_3COCl semble avoir un comportement particulier.

(7) L. Robert, *Chimie-Industrie*, 1967, p. 337.

(8) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood et D. C. Iffland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6269.

(9) L. I. Zakharkin, O. Yu Okhlobistin et K. A. Bilevitch, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 881.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles*
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Allylation de la cyclohexanone par emploi de l'allylamine; obtention de dérivés indoliques.* Note (*) de MM. **Pierre Berçot** et **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Si on traite par un organomagnésien l'imine formée par action de l'allylamine sur la cyclohexanone et que l'on chauffe à reflux dans le benzène on obtient : 1° l'α-allyl-cyclohexanone et 2° la méthyl-3 indoline transformable en scatole.

G. Stork a décrit une intéressante méthode pour alcoyler en α une cétone (I) : on prépare l'imine correspondante [par action d'une amine primaire appropriée (II)] et on énolise cette imine (III) par action d'un organomagnésien. Il suffit de faire agir un halogénure d'alcoyle pour obtenir, après hydrolyse, le produit alcoylé (IV) ([1]).

I =O + RNH₂ (II) → III =N–R —R'MgX→ N–R / MgX —R''X→ (R'') =NR —H₂O→ IV (R'') =O

Considérons d'autre part la structure de l'imine (VII) correspondant à la cyclohexanone (V) et à l'allylamine (VI); on constate que les deux doubles liaisons ne sont pas en bonne position pour donner un réarrangement du type Claisen. Nous avons pensé que l'énolisation par un organomagnésien rendrait ce réarrangement possible, et c'est ce que l'expérience a confirmé.

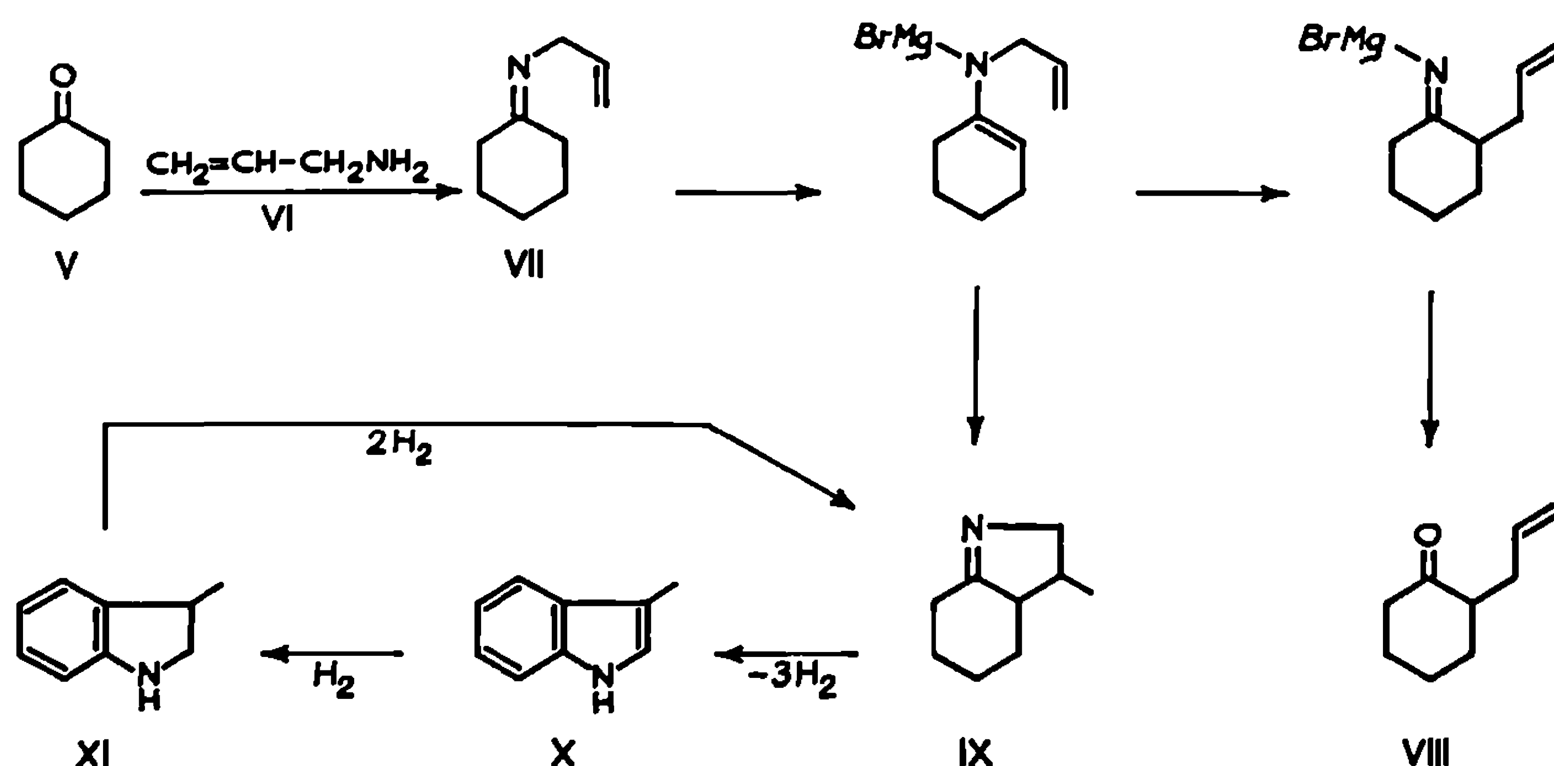
L'allylimine (VII) de la cyclohexanone ($É_{15}$ 82-83°) est facilement préparée par simple mélange des constituants à froid, en quantité équimoléculaire, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ([2]).

On prépare alors le bromure d'éthylmagnésium dans l'éther de la manière classique, et remplace ensuite ce solvant par du benzène.

A cette solution, chauffée à reflux, on introduit en 1 h une solution benzénique de l'allylimine (VII), ce qui provoque un dégagement d'éthane. Le volume mesuré de ce gaz correspond, à 5 % près, à la théorie. On maintient le chauffage à reflux modéré et l'agitation pendant 17 h. L'hydrolyse, par une solution chlorhydrique 6 N, fournit une partie aqueuse et une phase organique et, de cette dernière, on extrait facilement l'allyl-2-cyclohexanone cherchée (VIII) $É_{19}$ 90-94°; Rdt 50 % environ (le fractionnement fournit en tête un peu de cyclohexanone.) ([4]).

Le résultat de l'étude de la fraction basique est beaucoup plus inattendu : la phase aqueuse, additionnée d'ammoniaque concentré, est extraite à l'éther et le traitement fournit un produit azoté $É_{20}$ 90-93°; Rdt 30 % qui correspond à la formule brute $C_9H_{15}N$ (calculé %, C 78,8; H 11,05; N 10,2; trouvé %, C 78,55; H 11,2; N 10,2).

Les caractéristiques spectrales de ce produit azoté nous ont conduits à lui attribuer la structure (IX). En effet, le spectre infrarouge montre une bande à 1650 cm^{-1} correspondant à la vibration $>C=N-$ et le chlorhydrate, une bande à 1690 cm^{-1} correspondant à la vibration $>C=\overset{+}{N}-H$.



Le spectre de résonance magnétique nucléaire est complexe, mais on y remarque cependant un doublet ($\delta = 1{,}08$) dû aux protons d'un CH_3 couplés avec un CH.

Cette structure a pu être démontrée par aromatisation en scatole (X) (ou méthyl-3-indole). Il suffit de chauffer à 200° le produit avec son poids de palladium à 5 % sur noir et de sublimer le produit d'aromatisation : F 94°.

D'autre part, un échantillon authentique de scatole peut être hydrogéné en deux étapes en ce produit azoté (IX) [3]. La première étape est effectuée en agitant en atmosphère d'hydrogène le produit en présence d'hydroxyde de palladium à 5 % sur sulfate de baryum en milieu acétochlorhydrique; on obtient après distillation avec un rendement de 75 % ($É_{21}$ 116,5-118°) une méthyl-3-indoline (XI). La quantité théorique est fixée à froid en 30 mn.

Cette méthyl-3-indoline hydrogénée dans le même milieu que précédemment, mais à chaud (60°) est transformée après 24 h en produit azoté (IX).

Il est vraisemblable que cette nouvelle synthèse du squelette indolique pourra être généralisée et utilisée pour la synthèse de produits naturels.

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.
(2) D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. Mitchell et S. A. Ballard, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1054.
(3) I. Butula et R. Kuhn, *Angew. Chem.* Internat. Edit., 7, 1968, p. 208.

(4) Cette allylation constatée au laboratoire avec Mlle E. Lorthioy a été aussi examinée dans le cas de la méthyl-2-cyclohexanone : on obtient autant de produit géminé α-α que de produit α-α'.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie organique des Hormones, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'acylation du (—)-menthol par le phényléthylcétène.* Note (*) de MM. **Gilbert Balavoine** et **Henri B. Kagan**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une induction asymétrique est observée dans la réaction du phényléthylcétène avec le (—)-menthol. La stéréochimie de l'α-phénylbutyrate de menthyle formé en excès a été comparée à celle de l'ester prédominant obtenu lors du dédoublement partiel en phase homogène de l'anhydride α-phénylbutyrique par le (—)-menthol.

La synthèse asymétrique au départ d'un cétène prochiral a fait l'objet de nombreuses études de la part de Pracejus [(1) à (4)]. Cet auteur a pu montrer par exemple que la méthanolyse du phénylméthylcétène catalysée par une amine tertiaire optiquement active conduit à un hydratropate de méthyle optiquement actif. Des réactions analogues, sans catalyseur, mais en employant un alcool optiquement actif avaient été tentées par Weiss (5) et discutées par Mc Kenzie (6). Aucune induction asymétrique n'avait été observée, résultat qui n'est pas surprenant si l'on considère la faible dissymétrie du cétène de départ (phényl-*p*-tolyl-cétène).

Nous décrivons ici la première synthèse asymétrique mettant uniquement en jeu un cétène prochiral et un alcool chiral.

Nous avons sélectionné en vue de cette expérience le phényléthylcétène **1** et le (—)-menthol **2**, car il était intéressant (suggestion du Professeur Horeau) d'examiner parallèlement l'estérification du (—)-menthol **2** par l'anhydride α-phénylbutyrique racémique **3** dans les conditions du dédoublement partiel [(7), (8)]. En effet, nous avions eu l'occasion de préparer l'anhydride α-phénylbutyrique **3** en vue d'une détermination de configuration absolue par la méthode de Horeau et avions constaté que cet anhydride fraîchement distillé était coloré et contenait toujours du phényléthylcétène.

Les mêmes esters diastéréoisomères **4** et **5** sont formés dans ces deux réactions, la détermination précise de leur rapport permet d'évaluer le rendement optique de la synthèse asymétrique (9) dans le premier cas, du dédoublement partiel dans le second cas (*fig.* 1).

L'estérification de deux millimoles de (—)-menthol par quatre millimoles d'anhydride α-phénylbutyrique dans les conditions du dédoublement partiel permet d'isoler après traitement (7) l'acide α-phénylbutyrique dextrogyre (S). Compte tenu de l'excès d'anhydride utilisé, on calcule un rendement optique de 42 %. Les deux phénylbutyrates de menthyle ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, les quantités formées sont dans le rapport 2,7, l'ester prédominant ayant la configuration (R). A partir du rapport des phénylbutyrates diastéréoisomères on calcule un rendement optique de 46 % pour l'estérification asymétrique, chiffre légèrement supé-

rieur à celui déduit de la mesure du pouvoir rotatoire de l'acide α-phénylbutyrique. L'examen des fractions acides et esters montre donc sans ambiguïté que l'estérification du (—)-menthol se fait préférentiellement par une entité dérivant de l'acide (R) α-phénylbutyrique.

L'estérification du (—)-menthol dans la pyridine par le phényléthyleétène a ensuite été réalisée dans des conditions analogues. Les α-phénylbutyrates de menthyle ne sont pas formés en quantités égales, il y a donc eu synthèse

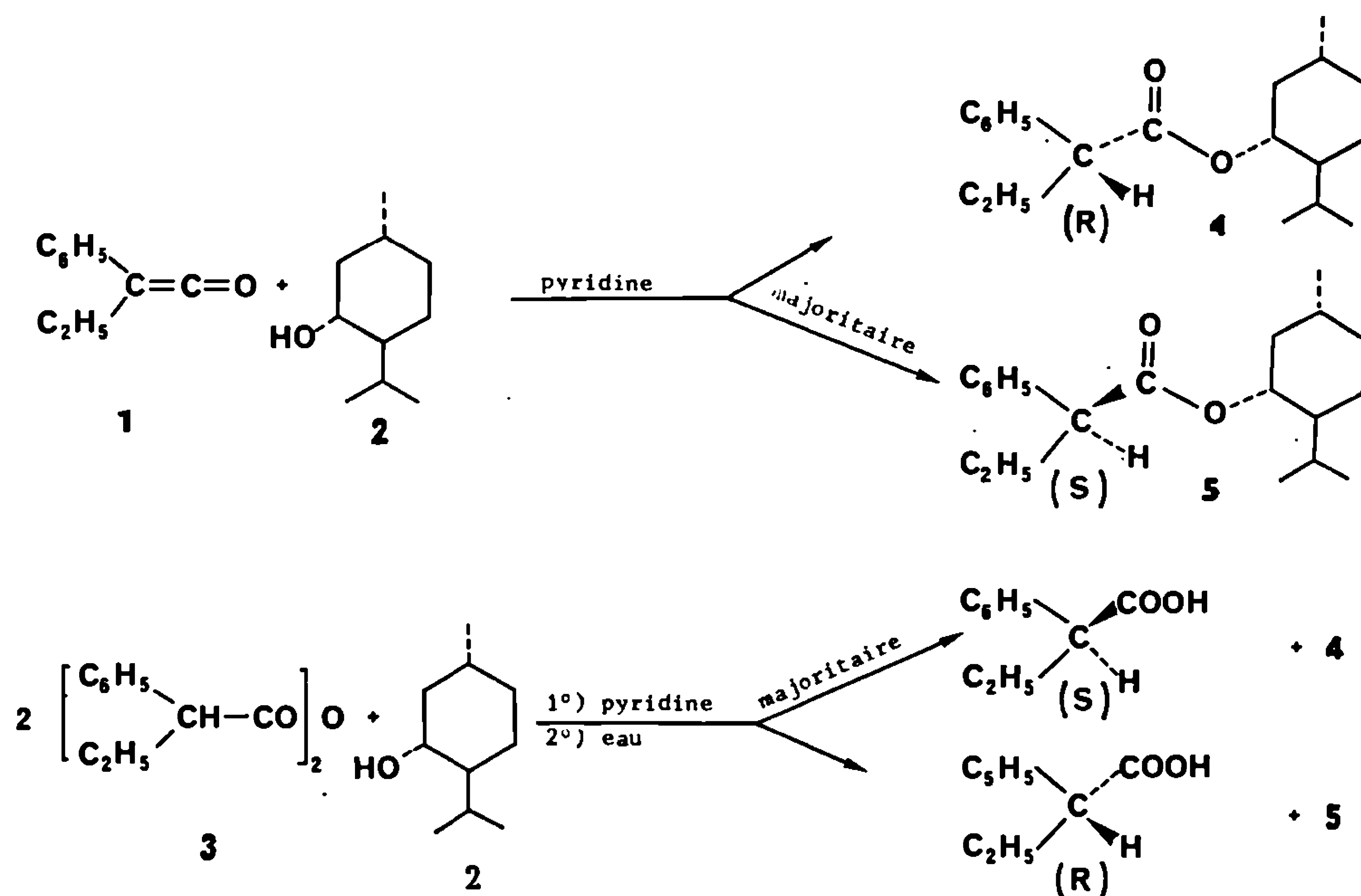


Fig. 1.

asymétrique, l'ester en excès ayant la configuration (S). Le rendement optique de la synthèse est calculé à partir du rapport des diastéréoisomères déterminé par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement optique oscille entre 20 et 30 % selon la quantité de cétène utilisée par rapport au menthol. Il augmente avec la température (25 % à 20°C, 35 % à 60°C, tableau). Le rendement optique est pratiquement nul en l'absence de solvant.

Discussion. — L'estérification du (—)-menthol dans la pyridine par le phényléthyleétène donne un phénylbutyrate de configuration absolue opposée (pour le carbone benzylique) à celle du phénylbutyrate isolé après estérification par l'anhydride α-phénylbutyrique racémique.

Cette expérience exclut tout mécanisme céténique dans l'estérification par l'anhydride. Plus exactement, les entités acylantes dans les réactions cétène **1** + pyridine et anhydride **3** + pyridine sont nécessairement diffé-

rentes. Par analogie avec le mécanisme proposé par Pracejus ([4]) pour expliquer l'attaque des cétènes par le méthanol en présence d'alcaloïde, nous pouvons écrire les étapes suivantes :

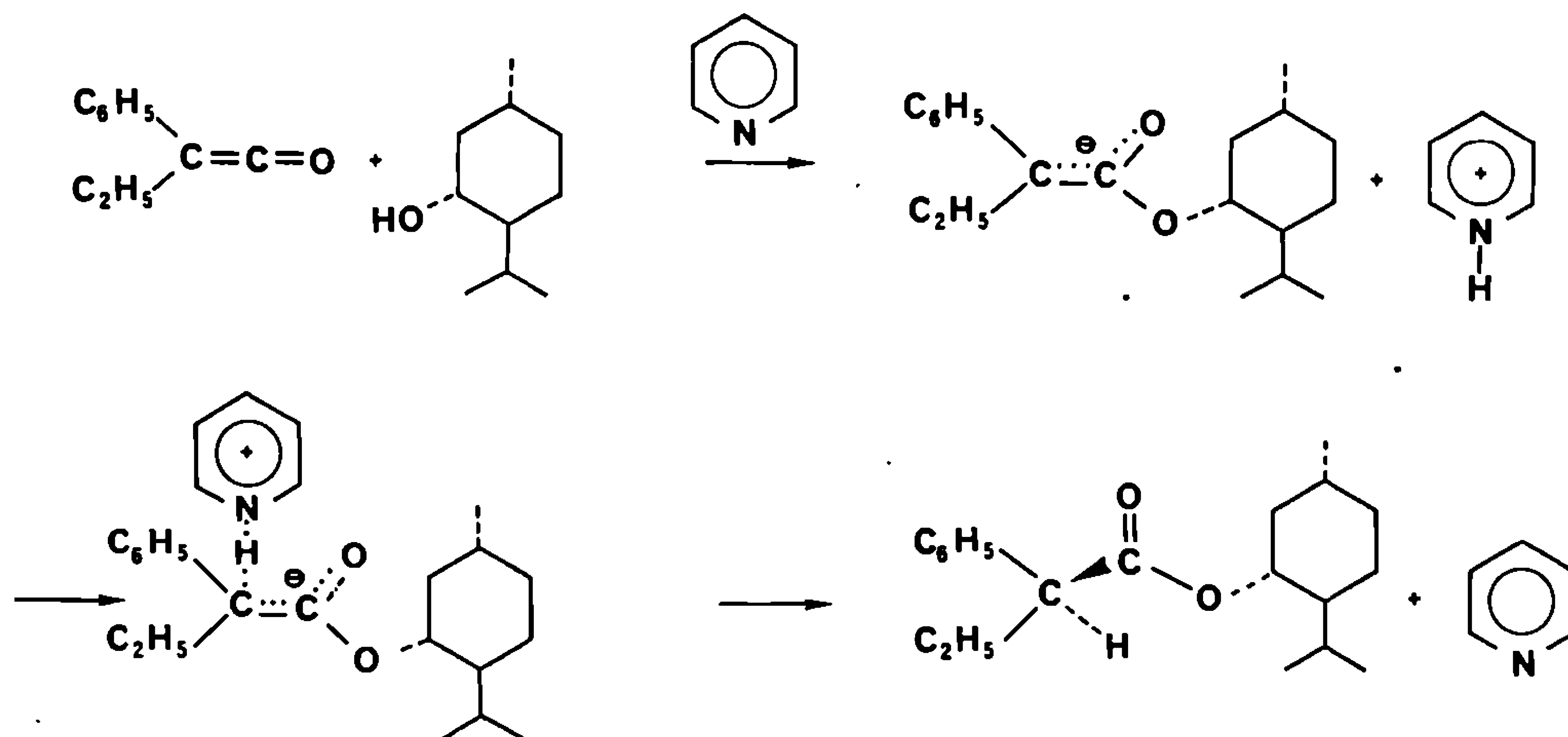


Fig. 2.

La synthèse asymétrique est produite lors de la protonation par l'ion pyridinium. Dans l'estérification par l'anhydride α-phénylbutyrique, rappelons qu'un ion acylpyridinium intermédiaire a été postulé ([4b]), intermédiaire qui n'intervient à aucun moment dans le mécanisme précédent.

TABLEAU.

Température (°C).	Solvant.	Nombre de moles de phényléthylcétène **1**.	Nombre de moles de (—)-menthol **2**.	Rendement (*) optique (%), configuration absolue.
+ 20.......	4 ml pyridine	1.10^{-3}	1.10^{-3}	18 (S)
+ 20.......	»	3 »	»	20 (S)
+ 20.......	»	4 »	»	25 (S)
+ 20.......	»	6 »	»	28 (S)
+ 20.......	»	8 »	»	30 (S)
— 20.......	»	4 »	»	5 (S)
+ 60.......	»	4 »	»	35 (S)
+ 20.......	Sans solvant	4 »	»	0

(*) Le mélange réactionnel est hydrolysé par 1 ml d'eau, une extraction à l'éther et le traitement habituel [([7]), ([8])] permet de séparer les esters de l'acide α-phénylbutyrique. La quantité d'acide α-phénylbutyrique récupérée représente 40 % de l'excès de cétène utilisé. Cet acide provenant de l'hydrolyse du cétène devrait être dépourvu de pouvoir rotatoire, cependant, une très faible rotation (+) est observée correspondant à une pureté optique de 0,1 %. Ceci peut s'expliquer par une légère saponification préférentielle du mélange des esters diastéréoisomères lors du traitement.

Le rendement optique ρ de la synthèse asymétrique est calculé par la formule $\rho = (1 - r)/(1 + r)$, r est le rapport des α-phénylbutyrates de menthyle déterminé par chromatographie gazeuse (colonne « Carbowax » 20 M 10 %; 3 m; 150°).

Les résultats consignés dans le tableau montrent qu'il est exclu que l'estérification, dans la méthode de dédoublement partiel, se fasse principalement par un intermédiaire céténique. En effet, l'estérification par le phényléthyleétène devrait entraîner une valeur du rendement optique par analyse des α-phénylbutyrates inférieure à celle calculée à partir du pouvoir rotatoire de l'acide α-phénylbutyrique, ce qui n'est pas le cas.

Des expériences sont en cours pour examiner le comportement de divers alcools optiquement actifs dans la synthèse asymétrique de l'acide α-phénylbutyrique à partir du phényléthylcétène.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) M. PRACEJUS, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 577.
(2) M. PRACEJUS, *Ann. Chem.*, 634, 1960, p. 9.
(3) M. PRACEJUS, *J. Prakt. Chem.*, (4), 24, 1964, p. 195.
(4) M. PRACEJUS, *Ann. Chem.*, 722, 1969, p. 1.
(5) R. WEISS, *Monatsch. Chem.*, 40, 1919, p. 391; *Chem. Zbl.*, I, 1920, p. 888.
(6) A. MC KENZIE et E. W. CHRISTIE, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1070.
(7) A. HOREAU, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506; 1962, p. 965.
(8) A. HOREAU et H. B. KAGAN, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2431.
(9) Pour des raisons de simplification, les dénominations (R) ou (S) des deux esters diastéréoisomères concernent le carbone asymétrique porteur du noyau aromatique.

(*Laboratoire*
de Synthèse asymétrique,
Faculté des Sciences,
Bât. 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits de condensation de l'acide glyoxylique et de ses esters avec la cystéamine et la* L-*cystéine*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Fourneau**, Mlle **Olga Efimovsky**, MM. **Jean-Cyr Gaignault**, **Robert Jacquier** et Mme **Colette Le Ridant**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs ont préparé, sous forme de sels, divers hémimercaptals-esters glyoxyliques de l'amino-2 éthanethiol, $H_2N—CH_2—CH_2—S—CH(OH)—COOR$ (R : alkyle C_1-C_{18}), ainsi que les thiazolidinecarboxylates d'alkyle-2 correspondants. Ils ont obtenu des dérivés du même type à partir de la L-cystéine. L'étude préliminaire de l'action radioprotectrice de ces composés a révélé l'efficacité remarquable de certains d'entre eux, en particulier du chlorhydrate d'(amino-2 éthylthio)-2 glycolate de méthyle.

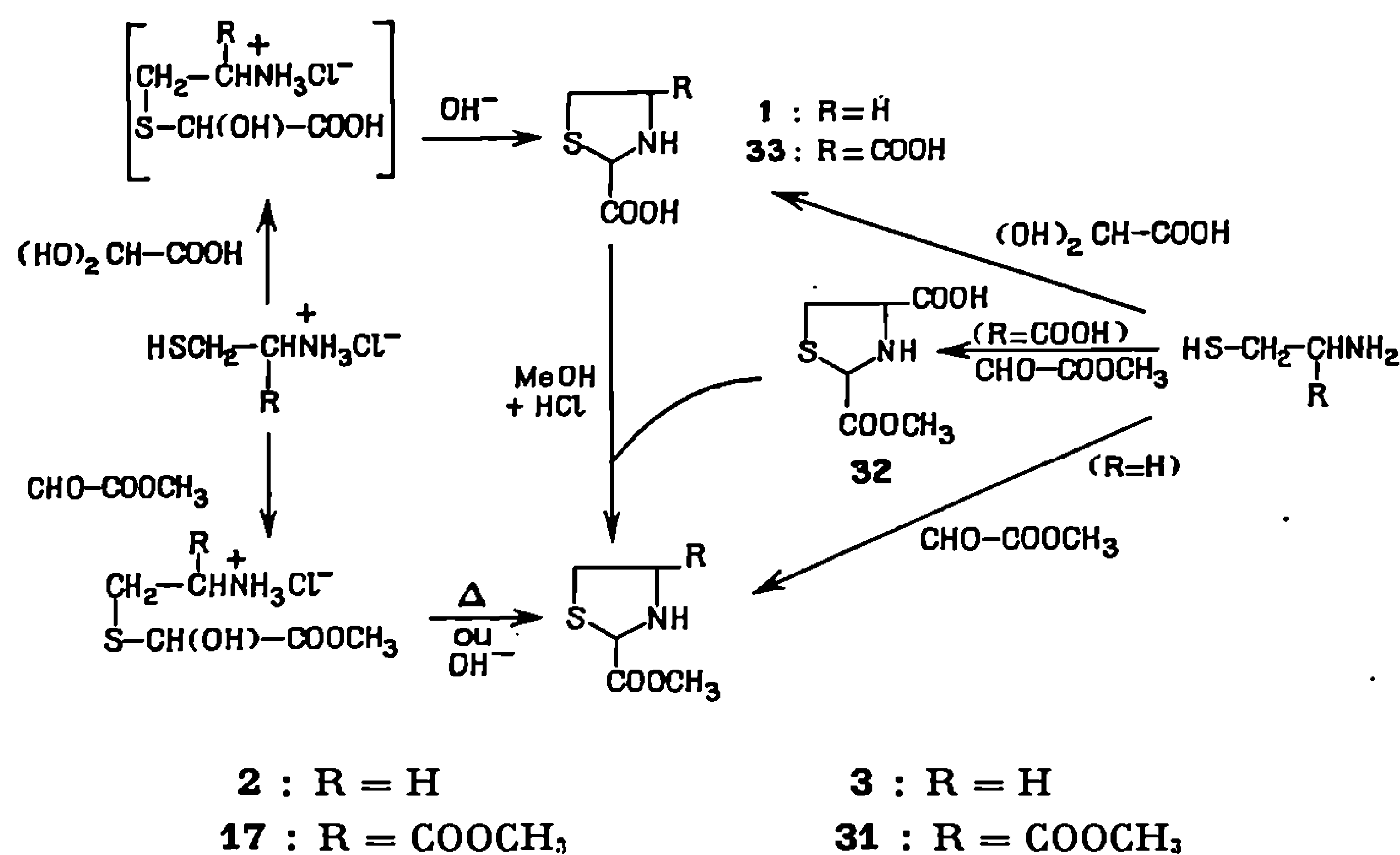
Dans le cadre d'une étude des réactions de l'acide glyoxylique et de ses esters avec divers aminoalcools [(2), (4)], nous avons été amenés à étendre cette étude à l'amino-2 éthanethiol (cystéamine) et à la L-cystéine. La littérature fait état de réactions de cyclisation de ces aminothiols avec divers aldéhydes (et cétones), dont l'acide glyoxylique (3), cyclisation qui résulterait d'une réaction d'addition, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau. En étudiant de près les modalités de ces condensations, nous avons réussi à isoler les composés d'addition et à déterminer leur structure. Une série d'homologues a été préparée en raison de l'intérêt suscité par l'action radioprotectrice de certains d'entre eux, qui fait l'objet d'une Note séparée (5).

La condensation dans EtOH ou MeOH, à température ambiante, en proportions stœchiométriques, de la cystéamine base avec l'acide glyoxylique ou le glyoxylate de méthyle conduit respectivement aux composés 1 et 3 dont l'analyse élémentaire correspond à l'addition des composants avec élimination d'une molécule d'eau. Parmi les diverses structures possibles (4), la réaction négative au nitroprussiate et l'absence de proton vinylique en RMN permettent d'exclure $HS—CH_2—CH_2—N=CH—COOR$, et on peut éliminer la structure thiomorpholinone au profit de la thiazolidine par la mise en évidence d'une fonction acide (1) ou ester (3).

Cependant, le remplacement de la base par son chlorhydrate dans la condensation avec le glyoxylate de méthyle, suivie d'une concentration à température ambiante, permet d'isoler un produit 2 dont l'analyse montre qu'il résulte de l'addition moléculaire des composants. Par chauffage ou neutralisation, 2 se cyclise en 3. Le comportement de la

cystéine vis-à-vis de l'acide glyoxylique et du glyoxylate de méthyle étant analogue à celui de la cystéamine, l'ensemble de ces réactions est résumé dans le tableau I :

TABLEAU I.



2 : R = H
17 : R = $COOCH_3$

3 : R = H
31 : R = $COOCH_3$

A priori, 2 peut avoir la structure d'un hémiaminal ou d'un hémimercaptal bien que, dans le cas où le doublet de l'azote se trouve bloqué par substitution ou par protonation, la structure hémimercaptal semble préférentielle ([1]). Celle-ci a été établie sans ambiguïté par l'étude comparative en RMN des produits de condensation du glyoxylate de méthyle et du chloral, choisi en raison de son analogie avec l'acide glyoxylique, avec divers dérivés de la cystéamine où, soit la fonction amine, soit la fonction thiol, soit les deux à la fois, sont bloquées. Le détail de ces résultats sera publié ultérieurement. Il est intéressant de noter qu'après avoir prêté une structure linéaire analogue à celle de 17 au produit résultant de la condensation de la L-cystéine avec l'acide pyruvique, Schubert ([6]) a conclu à la structure cyclique du composé, de même que Sullivan et Hess ([7]). Ceci est à rapprocher de notre observation que tous nos hémimercaptals, tout particulièrement 17, se cyclisent avec une extrême facilité.

Les homologues supérieurs de 2 ont été isolés à l'état d'oxalates neutres en ajoutant goutte à goutte une solution éthanolique de cystéamine base à une solution éthanolique de glyoxylate d'alkyle et d'acide oxalique en proportions stœchiométriques et en essorant le précipité obtenu. A partir des solutions mères, on isole les oxalates acides des thiazolidines correspondantes. Généralement, celles-ci ont été préparées, soit directement à partir des esters ou hémiacétals glyoxyliques appropriés et de cystéamine

base ou de chlorhydrate de cystéamine, à reflux dans MeOH ou $CHCl_3$, soit par estérification de 1 par l'alcool choisi.

TABLEAU II.

$R-CH(CH_2-S-CH(OH)-COOR')-NH_3^+Cl^-$			Thiazolidine (R en 4, COOR' en 2)			
N°	R'.	F (°C) déc.	N°	R'.	É (°C/mm Hg).	F (°C) déc.
2	CH_3 (a)	109 (d)	1	H (a)	–	181
2a	CH_3 (a)	101 (e)	3	CH_3 (a)	115/18	148 (f)
4	C_2H_5 (a)	89 (e)	18	C_2H_5 (a)	130/25	140 (f)
5	C_3H_7 (a)	96 (e)	19	C_3H_7 (a)	145/25	126 (f)
6	i-C_3H_7 (a)	104 (e)	20	i-C_3H_7 (a)	134/23	140 (f)
7	C_4H_9 (a)	102 (e)	21	C_4H_9 (a)	156/26	133 (f)
8	i-C_4H_9 (a)	104 (e)	22	i-C_4H_9 (a)	139/17	127 (f)
9	s-C_4H_9 (a)	106 (e)	23	s-C_4H_9 (a)	130/12	137 (f)
10	C_5H_{11} (a)	96 (e)	24	C_5H_{11} (a)	151/13	121 (f)
11	i-C_5H_{11} (a)	99 (e)	25	i-C_5H_{11} (a)	148/13	122 (f)
12	C_6H_{13} (a)	87 (e)	26	C_6H_{13} (a)	164/12	124 (f)
13	C_8H_{17} (a)	90 (e)	27	C_8H_{17} (a)	–	120 (f)
14	$C_{10}H_{21}$ (a)	100 (e)	28	$C_{10}H_{21}$ (a)	–	120 (f)
15	$C_{16}H_{33}$ (a)	99 (e)	29	$C_{16}H_{33}$ (a)	–	124 (f)
16	$C_{18}H_{37}$ (a)	99 (e)	30	$C_{18}H_{37}$ (a)	–	124 (f)
17	CH_3 (b)	170 (d)	31	CH_3 (b)	–	68; 170 (a)
			32	CH_3 (c)	–	152
			33	H (c)	–	187

(a) R = H; (b) R = $COOCH_3$; (c) R = COOH; (d) chlorhydrate; (e) oxalate neutre; (f) oxalate acide.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) L. Field, B. J. Sweetman et M. Bellas, *J. Med. Chem.*, 12, 1969, p. 624.

(2) J.-P. Fourneau, [J]. C. Gaignault, R. Jacquier, O. Stoven et M. Davy, *Chim. Thérap.*, 4, 1969, p. 67.

(3) P. Gadal et J. L. Séris, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1341.

(4) J.-C. Gaignault, *Thèse univ.*, Fac. Sci., Montpellier, 22 décembre 1969.

(5) E. J. Jézéquel, H. Frossard, M. Fatôme, R. Perlès et P. Poutrain, *Comptes rendus* (à paraître).

(6) M. P. Schubert, *J. Biol. Chem.*, 121, 1937, p. 539.

(7) M. X. Sullivan et W. C. Hess, *J. Biol. Chem.*, 122, 1937-1938, p. 11.

(J.-P. F., O. E., J.-C. G. et C. L. R. :
Service Scientifique
des Laboratoires Houdé,
9, *rue Dieu,*
75-*Paris*, 10e;
R. J. : *Faculté des Sciences,*
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'identification structurale par spectrométrie d'une benzodiazépine.* Note (*) de MM. **Dang Quoc Quan**, **Raymond Caujolle** et M[lle] **Thi Bang Tam Dang**, présentée par M. Henri Normant.

L'*o*-phénylène-diamine se condense avec l'acétone en milieu acide, pour donner, non une benzimidazole ou une hydroquinoxaline, mais une benzodiazépine dont la structure a été déterminée par spectrométrie RMN et infrarouge.

Les condensations des *o*-phénylène-diamines avec les α-dicétones en quinoxalines, ou avec les acides en benzimidazoles ont été étudiées. Par contre les condensations avec les cétones simples ont été rarement signalées.

Ekeley et coll. (1) ont constaté que l'*o*-phénylène-diamine en milieu chlorhydrique anhydre se condense avec deux molécules d'acétone, avec élimination de deux molécules d'eau, pour donner le chlorhydrate d'une base nouvelle $C_{12}H_{16}N_2$, F 124°, qu'ils ont isolé par neutralisation en milieu aqueux. Ils ont obtenu la même base par chauffage de l'*o*-phénylène-diamine avec l'oxyde de mésityle en milieu benzénique.

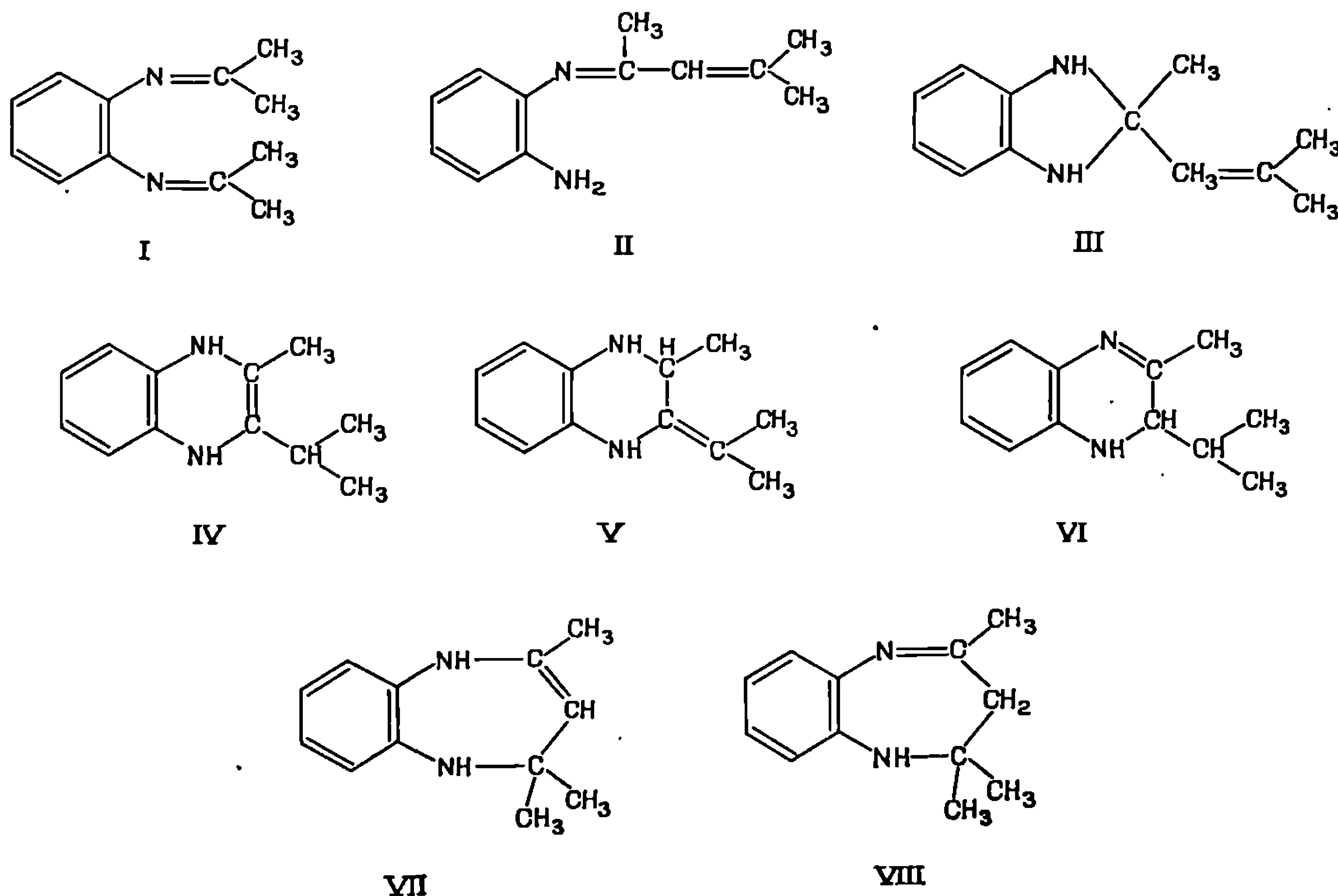
L'obtention de sels, de dérivés dinitroso et dibenzoylés (?) a conduit ces auteurs à supposer l'existence de deux groupes NH. L'oxydation au permanganate et au bichromate donnant une odeur analogue à celle de la quinoxaline, les a conduits à supposer une structure quinoxaline hydrogénée de type IV ou V (plutôt IV).

Les auteurs ont considéré comme possibles les structures III, IV, V et VII; ils ont écarté les structures benzimidazolinique III et benzodiazépinique VII (c'est-à-dire cyclisations pentagonale et heptagonale) comme instables et peu probables. Ils ont proposé comme mécanisme de réaction, la cyclisation pentagonale III à partir de l'oxyde de mésityle, suivie de transposition prototropique III → IV.

Ried et coll. (2) ont été étudié la réaction de l'*o*-phénylène-diamine sur l'oxyde de mésityle et retrouvé la base en C_{12} d'Ekeley; ils ont examiné comme structures possibles III, IV et VI, VII et VIII, et ont opté pour la structure VII, plutôt que VIII par suite de la possibilité de dinitrosation. Ils ont écarté la structure benzimidazolinique III considérée comme instable, et les structures quinoxaliniques hydrogénées IV et VI par la considération suivante : dans la fixation du groupe amine NH_2 sur la double liaison C=C conjuguée avec C=O l'hydrogène se porte sur le C en α du CO et le reste sur le carbone en β du CO.

Nous avons obtenu le produit de condensation d'Ekeley par la méthode à l'acétone, et l'avons aussi retrouvé (spectre infrarouge) par chauffage à reflux de l'*o*-phénylène-diamine sous atmosphère inerte dans l'oxyde de mésityle, et aussi dans la diacétone alcool vers 130-150° (3).

Les diverses structures possibles sont *a priori* I à VIII :



Le spectre infrarouge présente entre 3100 et 3 600 une bande intense unique à 3 300 cm^{-1}, attribuable seulement au groupement NH (et non à NH_2 qui donneraient deux bandes), ceci nous permet d'écarter les structures I et II, d'ailleurs incompatibles également avec la dinitrosation [(1), (2)].

Le spectre RMN (4) dans CCl_4 (60 MHz, TMS) d'une rare simplicité ne présente en dehors du multiplet de protons aromatiques (4 H à 6,5-7,2 . 10^{-6}), que des singulets : ce qui écarte les structures IV et VI où la présence du CH d'un isopropyle dédoublerait au moins le pic des CH_3.

En RMN aussi on a un seul pic large vers 2,79 . 10^{-6}, correspondant à un hydrogène unique (tous les autres pics étant fins); ce pic large est attribué sans ambiguïté au NH, à un NH unique, ce qui écarte les structures III, IV, V et VII.

Ne reste comme structure admissible que VIII laquelle est confirmée par :

— 1 singulet à 1,27 . 10^{-6}, 6 H, correspondant à $C(CH_3)_2$;

— 1 singulet à 2,25 . 10^{-6}, 3 H, correspondant à $CH_3—C=N—$⟨benzène⟩, les H de CH_3 étant déblindés par la double liaison CN en α et aussi le noyau aromatique en β;

— enfin 1 singulet à 2,13 . 10^{-6}, 2 H, qui doit revenir au CH_2 de $N=C—CH_2—C—NH—$.

Nous sommes donc obligés d'admettre la forme benzodiazépine comme Ried, mais sous sa forme VIII (1 NH, 1 $N=CCH_2$) et non VII (2 NH et un C=CH). La forme VIII contrairement à l'affirmation de Ried n'est pas contredite par la dinitrosation, la nitrosation pouvant bien se faire sur un CH_2 en α d'une double liaison C=N.

La structure VIII est confirmée en infrarouge par l'existence du groupe CH_2 manifesté par $\nu(CH_2)$ à 2 850 et 2 915 cm^{-1}, $\delta(CH_2)$ à 1465, à côté des pics CH_3 : ν 2 965 et 2 870, δ 1380 et 1370 ($C(CH_3)_2$), 1355 et 1450; enfin par une bande ν(C=N) à 1630, disparaissant par hydrogénation catalytique (Pt).

Enfin la structure VIII est confirmée en ultraviolet par une forte augmentation de l'intensité d'absorption par rapport à l'*o*-phénylène-diamine de la bande vers 240 mμ, augmentation attribuable à la conjugaison de C=N avec le noyau aromatique.

O. P. D. A. : $\lambda_m = 242$ mμ ($\varepsilon = 6\,500$), et 295 mμ ($\varepsilon = 3\,960$);

VIII : $\lambda_m = 245$ mμ ($\varepsilon = 8\,400$), et 315 mμ ($\varepsilon = 3\,570$).

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. B. EKELEY et R. J. WELLS, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 2259-2264.

(2) W. RIED et P. STAHLHOFEN, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 815.

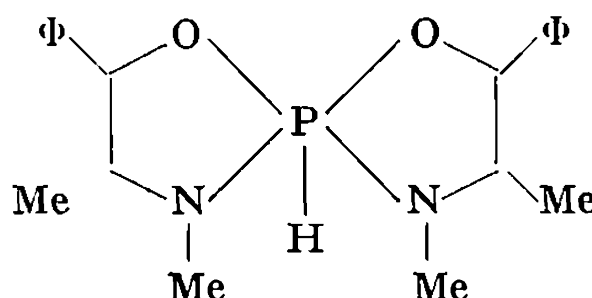
(3) Les nouveaux modes de préparation du composé de condensation, l'étude des dérivés seront exposés par ailleurs.

(4) Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectrographe « Perkin-Elmer » R 12, par M. G. Comminges (Laboratoire de M. J. P. Laurent, C. N. R. S., Toulouse).

(*U. E. R. de Pharmacie*
de l'Université P. Sabatier,
31, *allées Jules-Guesde*,
et *Centre de Recherches*
sur les Toxicités,
C. N. R. S.,
205, *route de Narbonne*,
31-*Toulouse*,
Haute-Garonne).

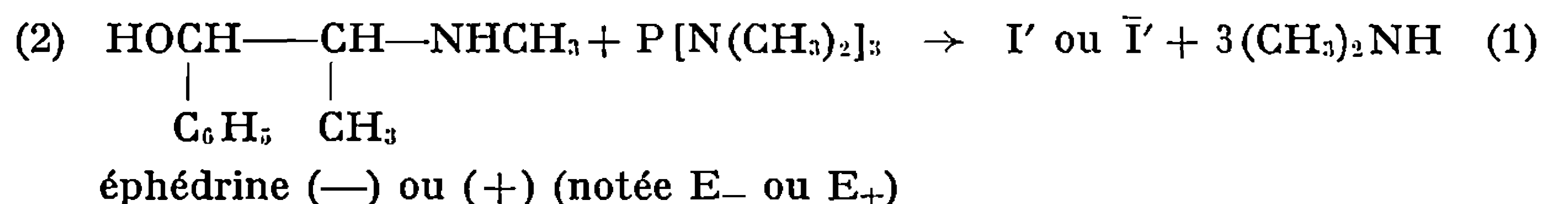
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques spirophosphorannes préparés à partir d'α-aminoalcools optiquement actifs.* Note (*) de MM. **Jean-François Brazier, Joseph Ferekh, Aurelio Munoz** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons observé, en solution, des équilibres entre couples de diastéréoisomères correspondant au spirophosphoranne :



(I′-I″ ; II′-II″; III′-III″). Ce résultat implique l'épimérisation de l'atome de phosphore pentacovalent chiral.

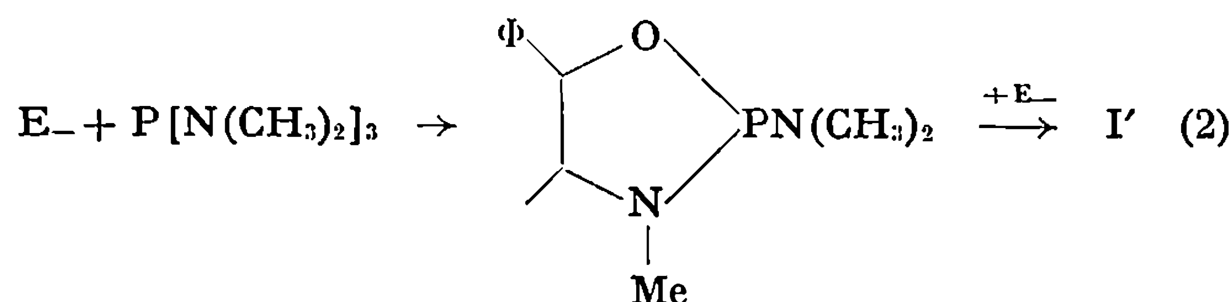
Le premier penta-aryl-spirophosphoranne chiral est connu depuis 1966 ([1]). Nous avons décrit ([2]) quelques « spirophosphorannes d'éphédrine », dont les deux énantiomorphes d'un même diastéréoisomère, I′ et son isomère optique $\bar{I}'$. Ces derniers ont été obtenus par action de la (—)-1 R, 2 S ou de la (+)-1 S, 2 R-éphédrine, sur la trisdiméthylaminophosphine, suivant la réaction



Chaque préparation aurait pu conduire à un mélange de deux diastéréoisomères (I′ et I″ pour la (—)-éphédrine). En fait, on isole d'emblée, avec un rendement modeste (25 %) dû à une réaction simultanée ([3]), un énantiomère pur (caractérisé en RMP). Pour des raisons d'encombrement stérique, mais sans preuve actuellement, nous considérons que I′ est la structure stable.

Des expériences ont été entreprises pour éclairer l'origine de cette stéréospécificité apparente.

a. L'isomère favorisé du couple I (donc I′) est encore le seul obtenu si l'on réalise la synthèse en deux étapes :



b. En utilisant dans la réaction 1.1 *a*-(*dl*)-éphédrine, nous avons caractérisé, dans le mélange des spirophosphorannes obtenus, trois diastéréoisomères, entre eux comme 85, 10 et 5 (valeurs données à $\pm$ 2). En solution benzénique, les concentrations relatives de deux d'entre eux (le plus abondant et le moins abondant) varient avec le temps, l'une au détriment de l'autre, et le mélange se stabilise à 74,8 et 18. Ce résultat apparaît en contradiction avec celui des synthèses (1) et (2). En effet, seuls I′ et IV′ et leurs antipodes optiques, auraient dû être présents dans le mélange, soit seulement deux mélanges racémiques.

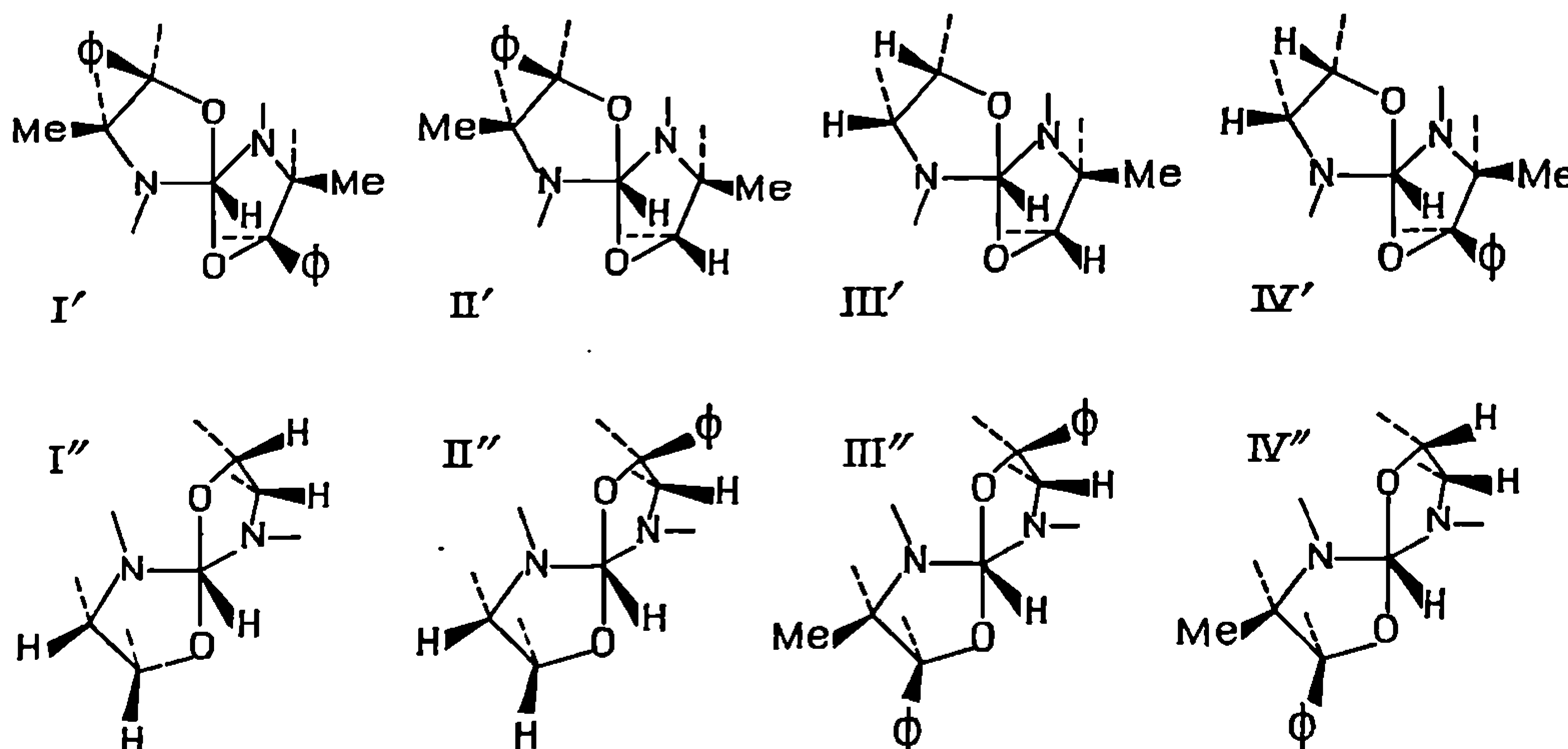


Fig. 1. — Éphédrines concernées :
— et — — et ψ_{+} + et ψ_{+} + et —
Les substituants *trans* par rapport à H-P ont été omis.

Nous avons donc étudié en RMP les solutions benzéniques des deux énantiomères purs à notre disposition (I′ et son inverse optique $\bar{\text{I}}'$), ce qui nous a permis :

— de voir apparaître le diastéréoisomère défavorisé ($\bar{\text{I}}''$ ou son inverse optique I″) et observer des équilibres I′ $\rightleftharpoons$ I″ à différentes températures (66-34 à 45°C et 50-50 à 75°C);

— de vérifier qu'une recristallisation lente permet de revenir à I′ pur;

— d'identifier les stéréoisomères obtenus dans l'expérience (*b*) : 85 % (I′ et son inverse optique); 5 % (I″ et son inverse optique); 10 % le « spirophosphoranne de diéphédrine » construit avec deux éphédrines énantiomorphes, IV′ et IV″.

L'ensemble de ces observations implique l'épimérisation de l'atome de phosphore pentacovalent, laquelle intervient dès la température ordinaire, c'est-à-dire selon un processus vraisemblablement différent des stéréo-

mutations [4]. Ce processus pourrait impliquer, soit une rupture hétéropolaire d'une liaison phosphore-oxygène [5], soit un équilibre tautomère phosphite-phosphoranne, la structure phosphite n'étant cependant pas décelée [6].

Pour étendre ces résultats, nous avons réalisé selon la réaction (2), la synthèse de deux spirophosphorannes nouveaux, à savoir les couples diastéréoisomères II′-II″ et III′-III″.

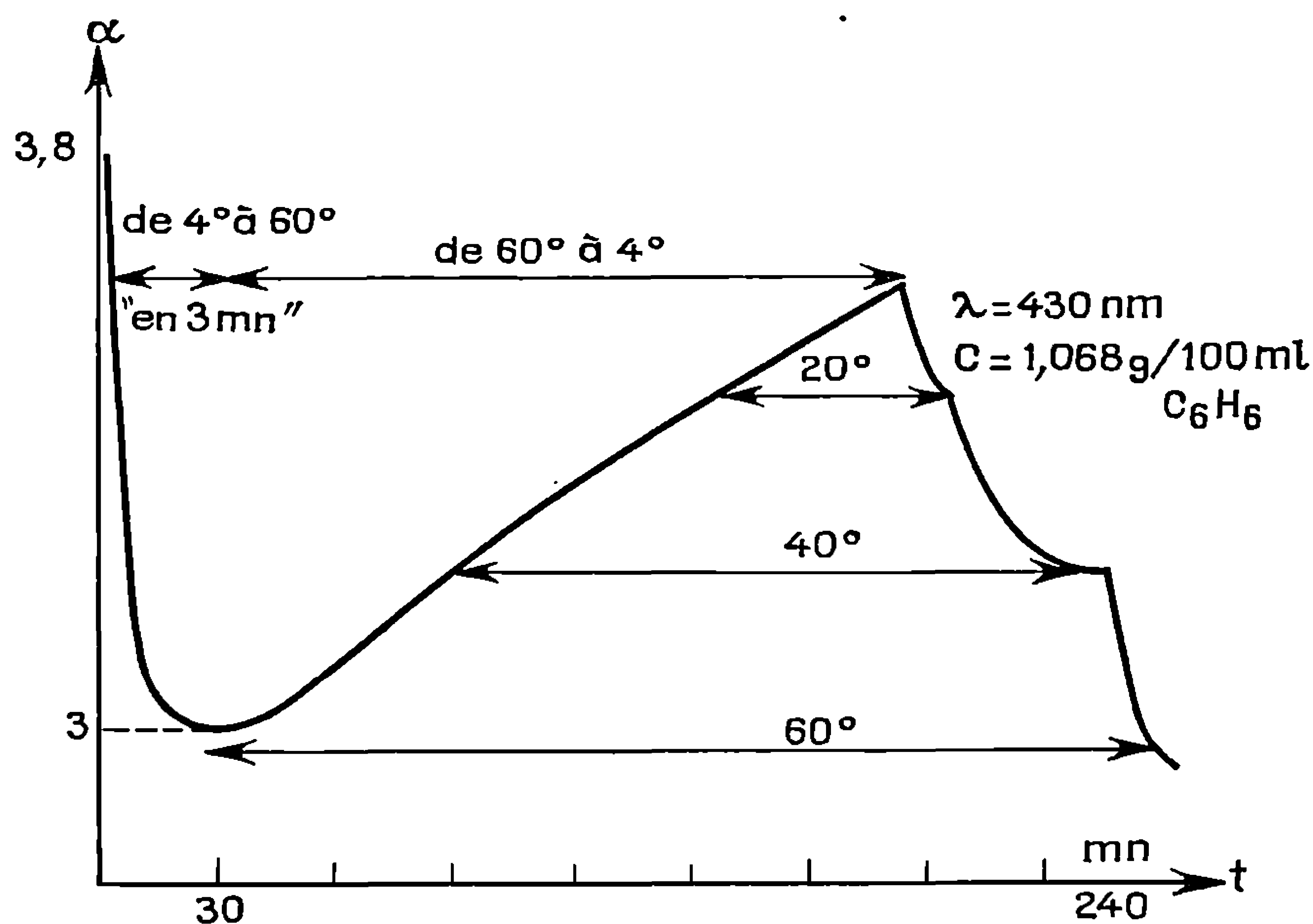


Fig. 2. — Variation du pouvoir rotatoire d'une solution I′ ⇌ I″ en fonction de la température.

Leur étude montre que l'épimérisation du phosphore se réalise, et que, en conséquence, la concentration relative des deux diastéréoisomères évolue beaucoup en solution : de 90-10 lors de la mise en solution à 20-80 pour II′ ⇌ II″, ceci à la température de 27°C. Grâce aux paramètres de RMP, il a été vérifié que le phénomène observé est bien dû à un changement de la configuration absolue de P^V et non à une redistribution des coordinats donnant des spirophosphorannes comportant deux éphédrines identiques.

En principe, l'épimérisation observée se prête au mieux à des études polarimétriques : elles ont été entreprises sur I′ ou son antipode optique, en solution benzénique et à température variable. Un exemple de résultat expérimental est présenté sur la figure 2.

En fait, cette courbe qui pourrait être interprétée au premier abord comme une modification rapidement réversible (mutatoration) du système I′ ⇌ I″, traduit en premier lieu une forte variation de la rotation

spécifique des molécules du type I à III en fonction de la température (jusqu'à 0,5 % par degré). Cette complication, qui traduit certainement d'importantes variations dans l'équilibre conformationnel des spirophosphorannes, nous empêche pour le moment de tirer tout le profit de la polarimétrie, et d'établir un bon parallélisme entre activité optique et résonance magnétique nucléaire.

Quelques paramètres de RMP, qui permettent de suivre l'épimérisation, sont réunis dans le tableau suivant :

	$^1J_{\underline{H}-(P)}$ (Hz).	δ [H—P].	δ [CH$_3$—(N—P)].	δ [H—C(OP)].
I′ et I″	771	7,34	2,65	4,91
	741	7,47	2,97	4,91
II′ et II″	768	7,52	2,93–2,57	5,10–4,27
	763	7,60	2,90–2,92	4,96–4,36
III′ et III″	766	7,48	2,75–2,65	5,06–4,39
	739	7,45	2,91–2,92	5,03–4,35

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 3642.

(2) J. FEREKH, J. F. BRAZIER, A. MUNOZ et R. WOLF, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 865 et références s'y trouvant.

(3) J. FEREKH, A. MUNOZ, J. F. BRAZIER et R. WOLF, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 797.

(4) E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4115 et références citées par l'auteur.

(5) F. RAMIREZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3491, particulièrement p. 3497.

(6) M. SANCHEZ, J. FEREKH, J. F. BRAZIER, A. MUNOZ et R. WOLF, *Rocznicki Chim.*, 1971 (sous presse).

(Laboratoire de Chimie physique II, Équipe de Recherche n° 82 du C. N. R. S., Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, 04, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle des* trans-*diméthyl*-3.4 *cyclohexanols*. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Chapat**, Mlle **Françoise Simon**, MM. **Jean-Pierre Girard** et **Yves Robbe**, transmise par M. Max Mousseron.

Le *cis*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol et le *trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol sont soumis à une analyse conformationnelle quantitative basée sur leur étude thermodynamique et cinétique. Une déformation du cycle hexanique sous l'effet d'une disubstitution *trans*-1.3 est également mise en évidence et évaluée.

Après avoir synthétisé et défini la configuration des alcools de structure *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanique : *cis*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol et *trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol (I, II) [1], nous abordons leur analyse conformationnelle selon des méthodes thermodynamique et cinétique.

1. Étude thermodynamique. — Les alcools de structure *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanique [(I), II)], soumis séparément à une équilibration en présence de nickel Raney dans l'alcool isopropylique à ébullition [2], conduisent à des proportions identiques de stéréoisomères évaluées respectivement par CPLV à 16 ± 2 % et 84 ± 2 % [K (II/I)=5,3 ± 0,6]. La différence d'énergie libre des structures I et II :

$$[\Delta G(II/I) = -1,17 \pm 0,14 \text{ kcal.mole}^{-1}]$$

conduit à attribuer aux conformations privilégiées (I *a*) et (II *a*) une différence d'enthalpie $\Delta G(II\,a/I\,a) = -1,24 \pm 0,08$ kcal.mole^{-1}; celle-ci est définie selon la méthode proposée par Eliel et Rerick [3], pour $\Delta G^0_{OH} = -0,96$ kcal.mole^{-1} et $\Delta G^0_{CH_3} = -1,71$ kcal.mole^{-1} [[2], [4]].

Tableau I.

Alcools.	Équilibre d'épimérisation. % à l'équilibre.	K (II/I).	ΔG (II/I) (kcal.mole⁻¹).	Équilibre conformationnel.	K calculé.
(I)...	16 ± 2	5,3 ± 0,6	—1,17 ± 0,14	(I *a*) ⇌ (I *b*)	8,4
(II)...	84 ± 2			(II *a*) ⇌ (II *b*)	741,2

La valeur anormalement élevée de $\Delta G(II\,a/I\,a)$ résulte de l'orientation axiale du groupement hydroxyle dans la conformation (I *a*) : $\Delta G^0_{OH} = -0,96$ kcal.mole^{-1} à laquelle s'ajoute une énergie de déformation du cycle : $\Delta G_{\text{déformation}} = -0,28 \pm 0,08$ kcal.mole^{-1}.

Cette déformation se traduit par un applatissement du cycle au niveau du carbone (C_1) porteur du substituant axial et se transmet jusqu'au

carbone en position 3 (schéma n° 1). Le groupement équatorial tend à prendre ainsi une orientation éclipsée par rapport à l'atome d'hydrogène axial porté par le carbone (C_2) [(5), (6)].

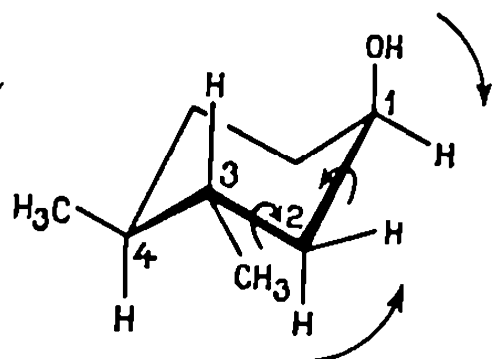


Schéma n° 1.

Le tableau I rapporte également les valeurs des constantes d'équilibre conformationnel déterminées à partir des valeurs d'énergie libre précédemment définies.

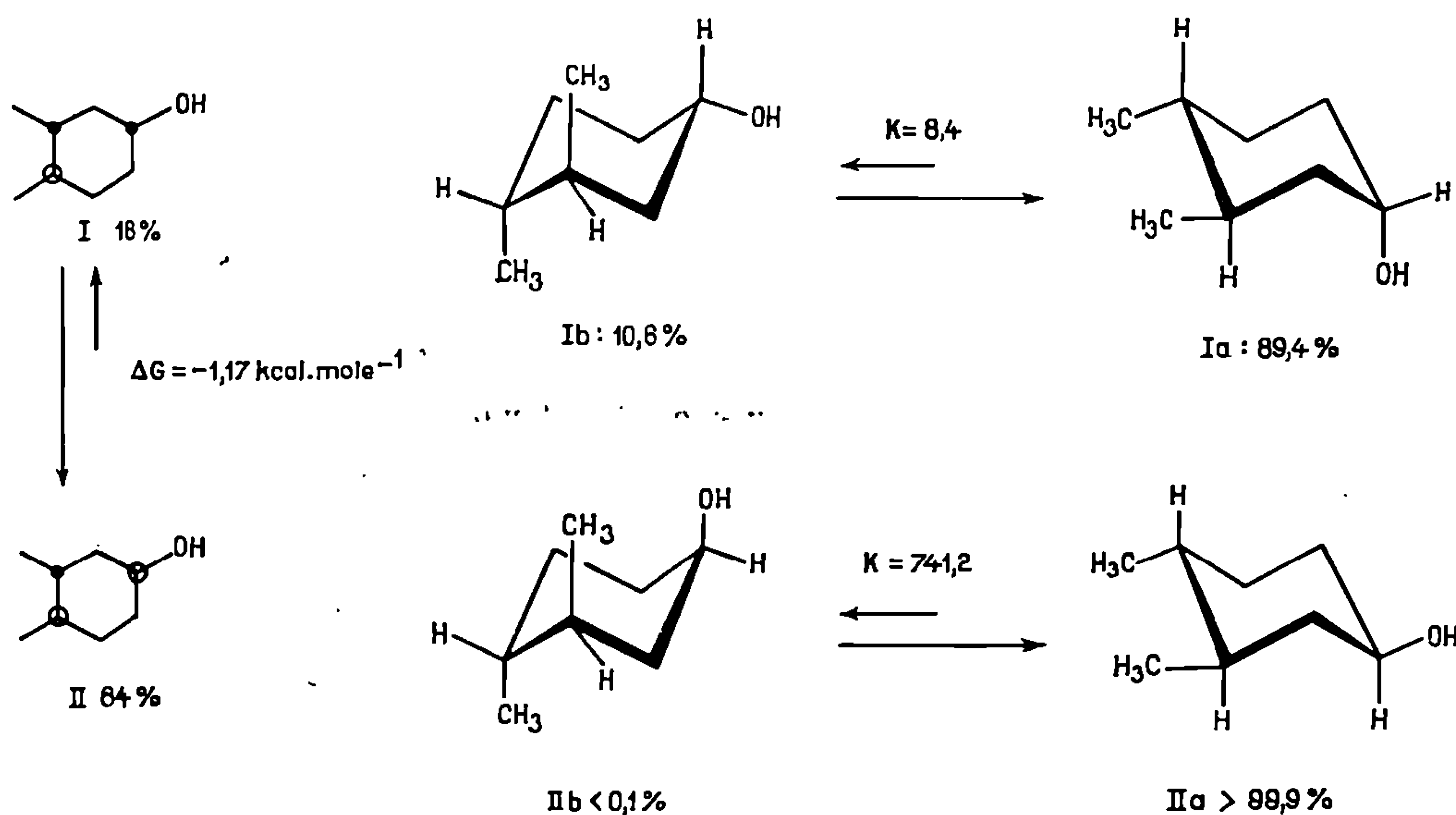


Schéma n° 2.

L'homogénéité conformationnelle des alcools diméthyl-1.2 cyclohexaniques [K (I *a*/I *b*) = 8,4; K (II *a*/II *b*) = 741,2] résulte de l'action conjuguée des groupements méthyle, qui imposent les conformations privilégiées (I *a*) (—OH axial) et (II *a*) (—OH équatorial).

2. Étude cinétique. — 1° *Réaction d'oxydation.* — Les alcools I et II sont soumis à une cinétique comparée avec les *cis* et *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanols dans l'acide acétique à 75 % à 25° (7) (tableau II).

La valeur anormalement élevée de la constante de vitesse d'oxydation de l'alcool (I) par rapport à celle du *cis*-tertiobutyl-4 cyclohexanol, devrait

résulter de la déformation précitée du cycle hexanique entraînant une augmentation du niveau énergétique du stéréoisomère (I) [6]. Le stéréoisomère (II) ne subissant pas de déformation du même type présente, au contraire, une valeur normale de la constante de vitesse d'oxydation.

TABLEAU II.

Alcools.	Cinétiques d'oxydation — $k_{25°} \times 10^3$ l.mole^{-1} s^{-1}.	Cinétiques d'estérification $k'_{25°} \times 10^5$ l.mole^{-1} s^{-1}.	$K\,(*) = \frac{k'_a - k'}{k' - k'_e}$.
(I)	$k_I = 18{,}05 \pm 0{,}36$	$k'_I = 2{,}03 \pm 0{,}16$	0,016
(II)	$k_{II} = 5{,}68 \pm 0{,}14$	$k'_{II} = 9{,}24 \pm 0{,}19$	4,87
cis-tertiobutyl-4 cyclohexanol	$k_a = 13{,}0$ (**)	$k'_a = 2{,}17 \pm 0{,}09$	0
trans-tertiobutyl-4 cyclohexanol	$k_e = 4{,}02$ (**)	$k'_e = 10{,}69 \pm 0{,}17$	∞

(*) K : constante d'équilibre conformationnel.
(**) Référence [5].

2° *Réaction d'estérification.* — Les alcools *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexaniques [(I) et (II)] sont estérifiés au moyen de l'anhydride acétique à 75 % en milieu pyridinique à 25° [[8], [9]]. Les valeurs des constantes de vitesse (k'_I et k'_{II}) sont respectivement très voisines de celles des *cis* et *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanols (k'_a et k'_e) (tableau II) et confirment ainsi, du point de vue qualitatif, les résultats précédents [(I) —OH axial; (II) —OH équatorial]. Du point de vue quantitatif les valeurs des constantes d'équilibre conformationnel restent imprécises en raison d'une part des valeurs voisines : k'_I et k'_a, k'_{II} et k'_e, et d'autre part du choix des *cis* et *trans*-tertiobutyl-4 cyclohexanols comme structure de référence [[9], [10]].

Il est à noter cependant que la déformation du cycle due à la disubstitution *trans*-1.3 n'a pas d'influence notable sur ces cinétiques.

En conclusion, les *trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol et *cis*-méthyl-3 *trans*-méthyl-4 cyclohexanol [(I), (II)] présentent une conformation nettement privilégiée [(I *a*) 90 % et (II *a*) 99,9 %] correspondant à des orientations respectivement axiale et équatoriale du groupement hydroxyle. L'étude de la stabilité thermodynamique et des cinétiques d'oxydation mettent en évidence une déformation du cycle hexanique sous l'influence d'une disubstitution *trans*-1.3. Celle-ci se traduit par un applatissement du cycle hexanique du *trans*-méthyl-3 *cis*-méthyl-4 cyclohexanol au niveau du substituant axial. Il apparaît, enfin, que les résultats quantitatifs les plus significatifs sont obtenus à partir de l'étude thermodynamique.

(*) Séance du 22 mars 1971.

[1] R. GRANGER, J. P. CHAPAT, F. SIMON, J. P. GIRARD, et P. JOYEUX, *Comptes rendus,* 272, série C, 1971, p. 337.

([2]) E. L. Eliel et S. H. Schroeter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5031.

([3]) E. L. Eliel et M. N. Rerick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1367.

([4]) E. L. Eliel et R. S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5992.

([5]) E. L. Eliel, L. A. Pilato et J. C. Richer, *Chem. Ind.* (London), 1961, p. 2007.

([6]) E. L. Eliel, S. H. Schroeter, T. J. Brett, F. J. Biros et J. C. Richer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3327.

([7]) S. Winstein et N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5562.

([8]) E. L. Eliel et C. A. Lukach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5986.

([9]) E. L. Eliel et F. J. Biros, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3334.

([10]) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrisson, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, Inc., New-York, N. Y. 1965.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 115,
Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique,
Institut de Pharmacie Industrielle et Faculté de Pharmacie,
15, *avenue Charles-Flahault,*
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la tétrahydroxy*-3.4'.5.7 *méthoxy*-6 *flavone, ou méthoxy*-6 *kaempférol, nouveau composé naturel, extrait de* Prunus avium *L. var.* juliana *(L.) Koch.* Note (*) de MM. **Philippe Lebreton, Eckhard Wollenweber, Lloyd Southwick** et **Tom J. Mabry**, transmise par M. Robert Kühner.

L'ensemble de ses propriétés spectrales permet d'assigner à un flavonoïde extrait de *Prunus avium* L. var. *juliana* (L.) Koch (Rosacées) la structure de la tétrahydroxy-3.4'.5.7 méthoxy-6 flavone. Il s'agit de la première mention de ce flavonol, dont l'isomère méthoxylé en position 8 a été précédemment décrit par deux des auteurs de cette note.

Deux d'entre nous (PL, TM) ont antérieurement signalé ([1]) l'existence à l'état naturel de la tétrahydroxy-3.4'.5.7 méthoxy-8 flavone, ou méthoxy-8 kaempférol, extraite des tiges feuillées de *Sedum acre* L. var. *sexangulare.* Nous rapportons ici la découverte de l'isomère méthoxy-6 kaempférol, non encore décrit à notre connaissance, extrait des bourgeons du merisier *Prunus avium* L. var. *juliana* (L.) Koch ([2]).

Le spectre ultraviolet de la substance oriente de prime abord vers une structure de type kaempférol; l'utilisation de réactifs ([3]) permet de localiser des hydroxyles libres :

— en position 3, en raison de l'important effet bathochrome du chlorure d'aluminium sur la bande I;

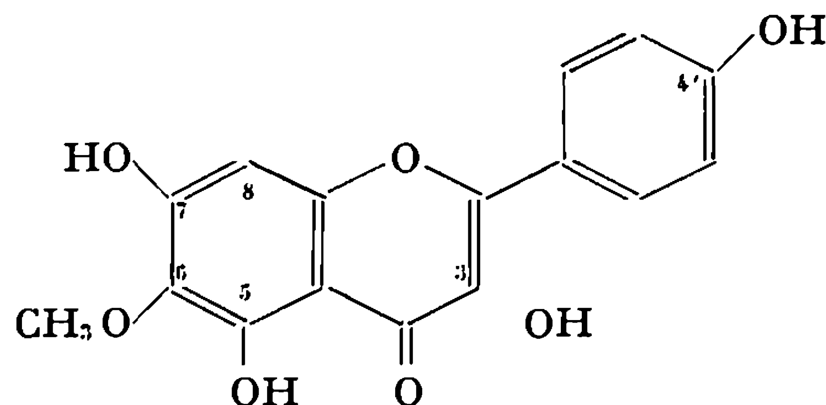
— en position 7, en raison de l'effet bathochrome — faible mais indéniable — de l'acétate de sodium anhydre sur la bande II.

Par ailleurs la fréquence carbonyle du spectre infrarouge plaide en faveur d'un hydroxyle en position 5 ([4]); enfin la nature du phényle latéral est précisée par le spectre de masse d'une part [important pic m/e 121 caractérisant la monohydroxylation ([5])], par le spectre de résonance magnétique nucléaire d'autre part [double système AB décelé par les deux doublets aromatiques à couplage ortho, caractérisant la para-substitution ([6])].

Avec quatre hydroxyles libres en positions 3, 4', 5 et 7, le flavonoïde étudié est donc bien un dérivé du kaempférol, la spectrométrie de masse (M = 316) et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ($\delta = 3{,}75.10^{-6}$) permettant d'envisager la méthoxylation du noyau A ([7]); deux hypothèses structurales sont alors seules possibles : méthoxy-6 et méthoxy-8 kaempférol.

La première hypothèse peut être adoptée, d'une part en raison de la position relativement basse (367 nm) de la bande I du spectre ultraviolet

[une O-substitution en position 8 s'accompagnerait en effet d'un net effet bathochrome par rapport au kaempférol ([8])], d'autre part en raison de la présence d'un singulet à $\delta = 6{,}57.10^{-6}$ dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du dérivé triméthylsilylé (un hydrogène en 6 présenterait ici un déplacement chimique à $\delta = 6{,}2.10^{-6}$ au plus). Enfin, une comparaison directe des propriétés spectrales ultraviolettes, infrarouges et de résonance magnétique nucléaire du nouveau composé et du méthoxy-8 kaempférol extrait de *Sedum sexangulare* a montré que les deux flavonoïdes sont des substances parfaitement distinctes bien qu'isomères.



En conclusion, le flavonoïde extrait des bourgeons foliaires du Merisier *Prunus avium* L. var. *juliana* est homologuable à la tétrahydroxy-3.4'.5.7 méthoxy-6 flavone, ou *méthoxy*-6 *kaempférol*, non encore mentionné dans la littérature à notre connaissance, aussi bien à l'état naturel qu'à l'état synthétique d'ailleurs. Signalons que la présence de prudomestine (diméthyl-4'.8 herbacétine = méthoxy-8 kaempféride) a été signalée chez *Prunus avium* par Nagarajan et Seshadri ([9]).

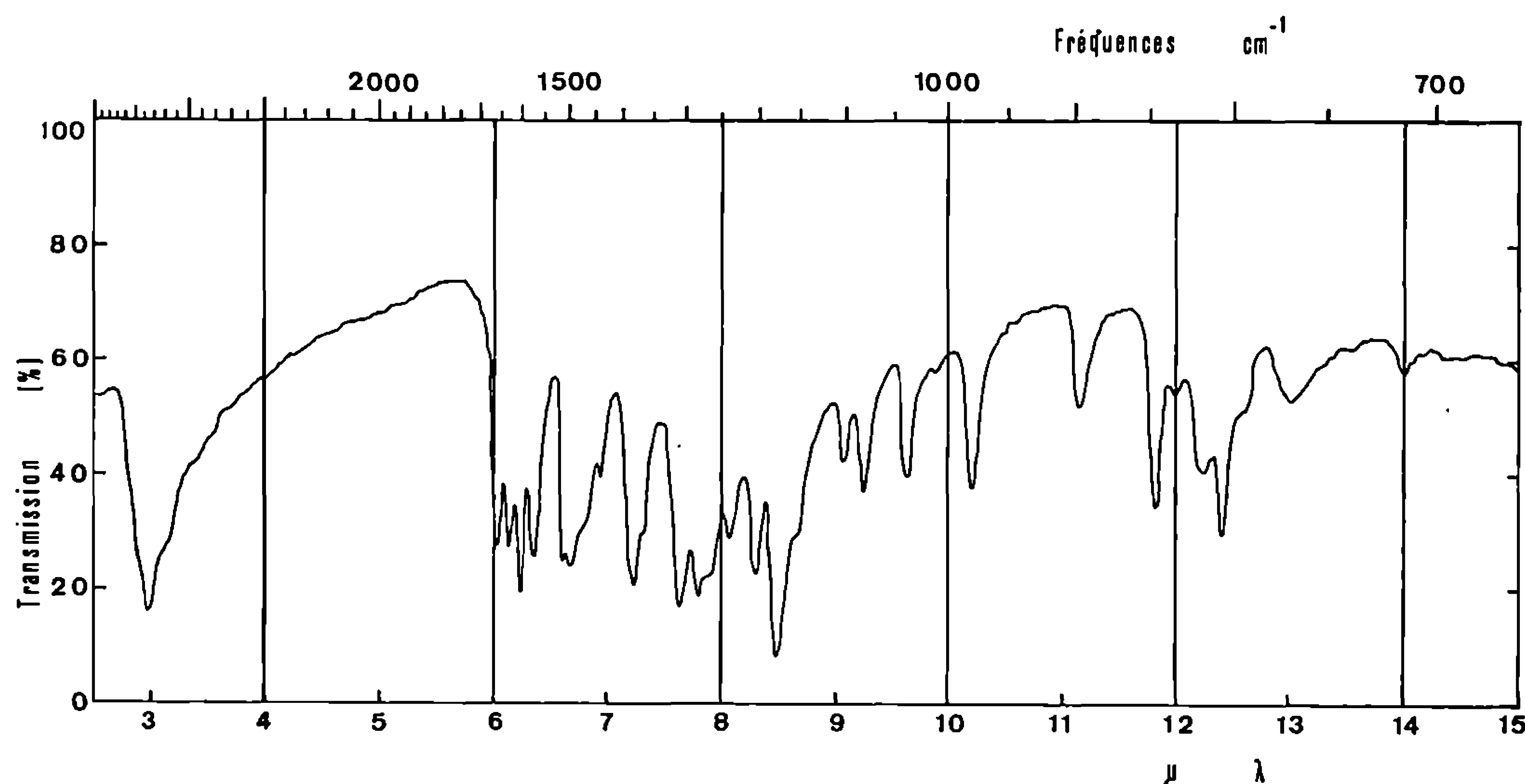
Partie expérimentale. — *Extraction*. — Un kilogramme de bourgeons de merisier récoltés en mars sont soumis à extraction acétonique; l'extrait concentré est chromatographié sur colonne de polyamide, le développement étant obtenu par du benzène progressivement enrichi en méthyléthylcétone puis en méthanol. La cristallisation dans l'éthanol fournit *ca.* 800 mg d'aiguilles jaunes, F *ca.* 270°C; dérivé acétylé (pyridine, anhydride acétique), F 145-148°C.

Comportement chromatographique. — R_f 0,47 sur couohe mince de polyamide, solvant benzène-méthyléthylcétone-méthanol 60-26-14; fluorescence brune en lumière ultraviolette.

Spectres ultraviolets. — Maximums d'absorption à 269, (340) et 367 nm dans l'éthanol neutre; 272 (306), 366 et 428 nm en présence de chlorure d'aluminium; 273 (300) et 388 nm en présence d'acétate de sodium anhydre; 268 et 366 nm en présence de borate de sodium; 280 et 430 nm, instable, en milieu alcalin.

Spectre infrarouge. — Voir figure; $\nu_{C=O}$ 1655 cm^{-1}, caractéristique des hydroxy-5 flavonoïdes ([4]).

Spectres de masse. — Pics *m/e* situés (interprétation et importance relative données entre parenthèses) à 316 (pic moléculaire; 64 %), 301 ($M-CH_3$; 6 %), 298 ($M-H_2O$; 21 %), 286 ($M-OCH_3+H$; 8 %), 273 (301-CO; 100 %), 270 (298-CO; 6 %), 244 (273-CHO; 5 %), 167 (noyau A tri-O-substitué, dérivé du pic « D » de Audier; il y a déméthylation en 6 puis rupture de Diels-Alder; 3 %), 147 (?; 11 %), 134 (sans doute pic « E » de Audier; 6 %), 121 (pic « C » de Audier, phényle latéral monohydroxylé; 48 %), 105 (?; 13 %), 92 (121-CHO; 17 %).



Spectre infrarouge du méthoxy-6 kaempférol
extrait de *Prunus avium.*

Les pics M + 1 et M + 2 représentent respectivement 18,5 et 2,9 % du pic moléculaire; calculé pour $C_{16}H_{12}O_7$: 17,6 et 2,95 %. Le spectre de masse du dérivé acétylé offre également quelques informations : les pics *m/e* 484 (3 %), 442 (50 %), 400 (100 %) et 358 (50 %) sont respectivement dus aux dérivés tétra-, tri-, di- et mono-acétylés du méthoxy-kaempférol, les transitions suivantes étant décelées par l'existence de pics métastables : 362 (442 → 400, calculé 361,9), 321 (400 → 358, calculé 320,4), 278 (358 → 316, calculé 278,9); autres pics à 316 (M; 100 %), 298 (18 %), 287 (M-CHO; 23 %), 273 (29 %), 244 (7 %), 181 (pic « A » de Audier, correspondant à un noyau A dihydroxylé monométhoxylé; 12 %), 167 (3 %), 147 (3 %), 135 (5 %), 121 (15 %), 119 (?; 19 %), 105 (3 %), 92 (5 %).

Spectre de résonance magnétique nucléaire. — La technique est celle de la triméthylsilylation des hydroxyles, solvant CCl_4. Pics situés en valeurs δ en parties pour millions à 8,06 (H-2', 6'; doublet $J_0 = 8,5$ Hz),

6,90 (H-3′, 5′; doublet $J_0 = 8,5$ Hz), 6,57 (H-8; singulet), 3,75 ($-OCH_3$; singulet). L'isomère méthoxy-8 kaempférol présente les valeurs suivantes : 8,10; 6,86; 6,14 (H-6); 3,84 [10].

(*) Séance du 14 avril 1971.

(1) H. COMBIER, K. MARKHAM, H. AUDIER, PH. LEBRETON, T. J. MABRY et M. JAY, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 2495.

(2) Travail partiellement extrait de la Thèse de l'un d'entre nous (E. W.), soutenue en 1970 devant l'Université de Heidelberg et consacrée à une étude des flavonoïdes des bourgeons de divers arbres européens.

(3) L. JURD *in* T. A. GEISSMAN, *The Chemistry of flavonoïd compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 107-155; T. J. MABRY, K. R. MARKHAM et M. B. THOMAS, *The systematic Identification of Flavonoïds*, Springer-Verlag, 1970, p. 41-61.

(4) PH. LEBRETON et J. CHOPIN, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 2099-2112.

(5) H. AUDIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892-2899.

(6) T. J. MABRY, K. R. MARKHAM et H. RÖSLER, *Phytochem.*, 4, 1965, p. 487-493; T. J. MABRY, K. R. MARKHAM et M. B. THOMAS, *loc. cit.*, p. 253-273 et 303.

(7) Lorsque le spectre de RMN du dérivé silylé est déterminé dans le benzène deutérié, le signal du groupement méthoxyle se voit déplacé d'environ 10 Hz seulement et non de 50 Hz au moins comme dans le cas d'une substitution en positions 4′ ou 7; E. Rodriguez, N. Carman et T. J. Mabry ont récemment développé la technique d'induction par le benzène du déplacement des signaux RMN dûs aux méthoxyles (manuscrit en préparation).

(8) H. COMBIER, *Thèse Doct. Ing.*, Lyon, 1968, p. 58-63.

(9) G. R. NAGARAJAN et T. R. SESHADRI, *Phytochem.*, 3, 1964, p. 477.

(10) Deux d'entre nous (L. S. et T. M.) ont bénéficié de l'aide financière de la Fondation Robert A. Welch (Gr. F-130) et de l'Institut National de la Santé (Gr. 5-TO1-GM-00789 et HD-04488).

(P. L. : *Service de Phytochimie et Phytophysiologie, Département de Biologie végétale, Université Lyon-I, 69-Villeurbanne, Rhône*;

E. W. : *Laboratoire de Botanique de l'Université de Heidelberg, Allemagne Fédérale*;

L. S. et T. M. : *Département de Botanique, Université du Texas, Austin, Texas*, 78712, *U. S. A.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

c

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

182 900-71

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-DOUZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1971

TABLES SEMESTRIELLES



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la saturation des raies de résonance magnétique nucléaire de nature inhomogène du lanthane et du deutérium dans les deutériures de lanthane.* Note (*) de Mme **Hélène Barrère** et M. **Jean-Louis Leroy**, présentée par M. René Lucas.

L'étude de la saturation des raies de résonance magnétique nucléaire dans des deutériures de lanthane a montré que dans certains cas on doit considérer que les spins dont la distribution de fréquences a pour largeur $1/T_{2s}$ autour de la fréquence ω' constituent des paquets. Suivant la forme, gaussienne ou lorentzienne, que l'on attribue à la distribution des champs locaux, on obtient deux expressions permettant de décrire les courbes de saturation, de calculer les temps de relaxation et de déterminer le caractère inhomogène de la raie de résonance. Ces considérations sont applicables à la résonance du lanthane et du deuthérium dans un deutériure de composition $La\,D_{1,85}$.

On doit, dans certains cas, déterminer les temps de relaxation T_1 en saturant progressivement les raies de résonance par de forts champs de radiofréquences [(1), (2)]. Cette méthode consiste à mesurer l'amplitude

$$Y'_M \propto \frac{\chi_0 \omega_0 \gamma^2 T_2^2 H_1}{(1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{\frac{3}{2}}}, \qquad (1)$$

de la dérivée de la courbe d'absorption en fonction du champ H_1. Le tracé de $(H_1/Y'_M)^{2/3}$ en fonction de H_1^2 permet de déterminer T_1 connaissant T_2. Ceci suppose que la saturation des raies de résonance s'effectue conformément au processus décrit par les équations de Bloch. La méthode a été utilisée pour mesurer les temps de relaxation T_1 du lanthane dans la phase LaD_2 de deutériures de lanthane à la température ambiante (3) (tableau I).

TABLEAU I.

	$LaD_{1,95}$.	$LaD_{1,90}$.	$LaD_{1,85}$.	$LaD_{1,60}$.	$LaD_{1,40}$.
T_1(ms)......	3,8 ± 0,65	9,16 ± 0,16	3,68 ± 1,1	7,1 ± 0,18	6,9 ± 1,5

L'étude de la saturation des raies de résonance de La et de D dans l'échantillon de concentration D/La = 1,85 a montré que l'expression (1) déduite des équations classiques de Bloch ne rend pas compte de la forme de la courbe expérimentale de saturation (*fig.* 1 et 2). La méthode de saturation

progressive des raies de résonance ne peut plus, alors, constituer qu'une approximation pour calculer les temps de relaxation T_1. Une valeur plus satisfaisante des temps de relaxation T_1 peut être calculée en appliquant en RMN la théorie phénoménologique de la saturation des raies de résonance de nature inhomogène habituellement utilisée en RPE [(4), (5), (6)].

On considérera que les spins dont la fréquence de Larmor est ω' sont répartis en paquets de spins, chacun de ces paquets étant un système

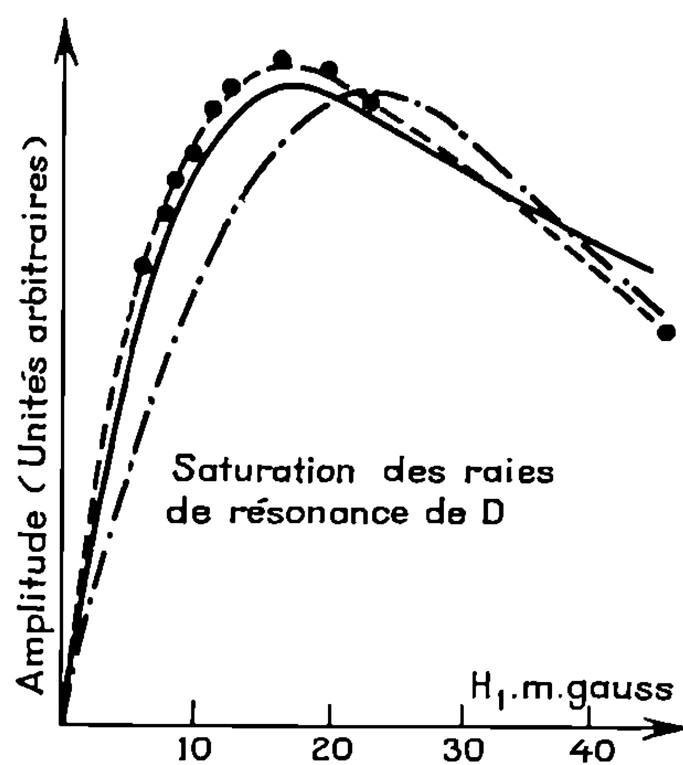


Fig. 1.

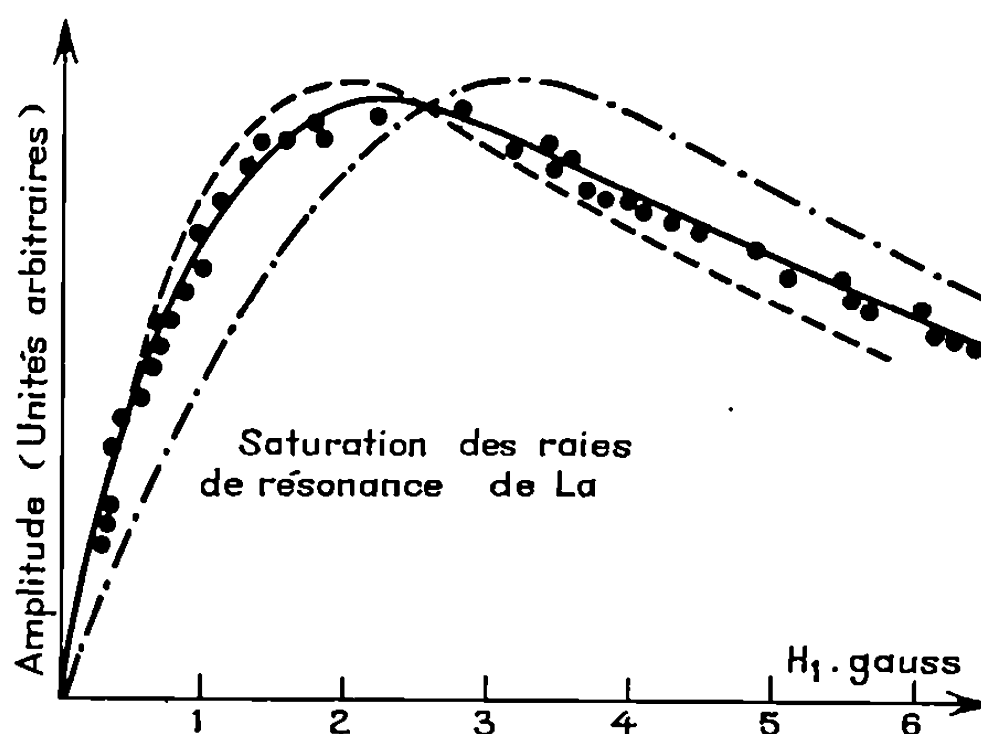


Fig. 2.

• points expérimentaux.

Courbes théoriques :

·—·—· expression de Bloch; ——— hypothèse $L * L$;

— — — hypothèse $G * L$.

décrit par les équations de Bloch. Les paquets de spins sont définis par une fonction de distribution de fréquence $g(\omega - \omega')$ autour de la fréquence ω'. On définit un temps de relaxation spin-réseau T_1 dû aux interactions entre les spins d'un même paquet et le réseau, et un temps de relaxation T_{2s} dû aux interactions entre ces mêmes spins. On introduit également une fonction de distribution des champs locaux $h(\omega' - \omega_0)$ autour du champ appliqué H_0.

Nous supposerons que la distribution de fréquences des paquets de spins présente une forme lorentzienne,

$$g(\omega - \omega') = \frac{T_{2s}}{\pi} \frac{1}{1 + T_{2s}^2 \Delta\omega^2}.$$

En ce qui concerne la distribution des champs magnétiques, une distribution de forme gaussienne devrait s'imposer. L'expérience nous ayant montré qu'une distribution lorentzienne devait également être envisagée, nous admettrons pour fonction de forme de la raie les produits de convolution $L * L$ ou $G * L$:

— *Cas* L $*$ L : Paquets de spins lorentziens dans une distribution des champs locaux décrite par une fonction lorentzienne

$$h(\omega' - \omega_0) = \frac{T_2^*}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^{*2}(\omega' - \omega_0)^2},$$

où $1/T_2^*$ représente la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution des champs locaux.

— *Cas* G $*$ L : Paquets de spins lorentziens dans une distribution de champs locaux décrite par une fonction gaussienne

$$h(\omega' - \omega_0) = \frac{T_2^*}{\pi} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2 T_2^{*2}}{\pi}\right].$$

Dans la première de ces hypothèses on exprime l'amplitude de la raie de résonance en fonction d'une variable $u = H_1/H_{1/2}$, où $H_{1/2} = [\gamma\sqrt{T_1 T_{2s}}]^{-1}$, soit

$$(2) \qquad Y'_M \propto \frac{u}{\sqrt{1 + u^2}(1 + a\sqrt{1 + u^2})^2}$$

où a, appelé paramètre d'inhomogénéité, constitue une mesure de l'inhomogénéité de la raie, et est égal à T_2^*/T_{2s}.

Si la fonction de distribution des champs locaux est gaussienne, l'amplitude du signal enregistré est

$$(3) \qquad Y'_M \propto \frac{xG(x, y) - yB(x, y)}{\sqrt{1 + u^2}} H_1,$$

où $G(x, y)$ et $B(x, y)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire d'une fonction de variable complexe,

$$W(z) = e^{-z^2}\left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{t^2} dt\right),$$

avec

$$z = -x + iy, \qquad x = \frac{\Delta\omega T_2^*}{\sqrt{\pi}} \qquad \text{et} \qquad y = a\sqrt{1 + u^2}.$$

Un réseau d'abaques et des courbes d'étalonnage [6] permettent de déterminer a et $H_{1/2}$ à partir de la courbe de saturation $Y'_M = f(u)$. Un abaque permet de calculer les temps de relaxation T_{2s} et T_2^*, connaissant la demi-largeur à demi-hauteur du signal d'absorption. On peut alors calculer $T_1 = [\gamma^2 H_{1/2}^2 T_{2s}]^{-1}$.

Cette méthode a été utilisée pour étudier la résonance du lanthane dans un deutériure de composition $LaD_{1,83}$. Il est apparu que les raies de résonance, d'allure lorentzienne, étaient nettement inhomogènes : $a \simeq 0,25$, et que, compte tenu des erreurs de mesure, les temps de

TABLEAU II.

	a.	T_{2s} (ms).	T_2^* (ms).	T_1 (ms).
L $*$ L....	0,27 ± 0,1	0,88 ± 0,55	0,24 ± 0,62	3,14 ± 2,9
G $*$ L....	0,25 ± 0,1	0,5 ± 0,007	0,22 ± 0,03	5,1 ± 2

relaxation des paquets de spins et les largeurs de la distribution des champs locaux étaient comparables dans les deux cas $G*L$ et $L*L$ (tableau II).

Sur les figures 1 et 2, les courbes de saturation théoriques ont été tracées dans les deux cas $G*L$ et $L*L$ à l'aide des expressions (2) et (3) conjointement à la courbe de saturation tracée en utilisant l'expression (1) déduite des équations de Bloch où T_1 est calculé par la méthode de saturation des raies. On constate que la courbe de saturation du lanthane tracée dans l'hypothèse $L*L$ rend assez bien compte des points expérimentaux. La raie d'absorption du deutérium a pour cet échantillon $LaD_{1,85}$ une allure gaussienne. Son paramètre d'inhomogénéité est $a = 0{,}17 \pm 0{,}03$. Les courbes de saturation du deutérium tracées dans l'hypothèse $L*L$ et dans le cas $G*L$ sont assez semblables; cela provient de ce que les expressions (2) et (3) ont un comportement voisin pour les faibles valeurs de la variable u.

Ces résultats montrent bien que le concept de l'inhomogénéité des raies de résonance peut être adapté de façon fructueuse à la résonance magnétique nucléaire [dans la limite de champs de saturation pas trop élevés ([7]), ([8])]. L'étude de la saturation des raies inhomogènes permet de calculer les temps de relaxation T_1 à partir d'une formulation correcte, alors que la méthode de saturation progressive ne permet qu'une approximation. Le choix d'une distribution lorentzienne des champs locaux rend mieux compte de la forme de la raie d'absorption et de l'allure de la courbe de saturation du lanthane dans l'échantillon de composition $LaD_{1,85}$ que le choix d'une distribution gaussienne; la fonction de distribution des champs locaux reste cependant hypothétique. Il convient enfin de remarquer que l'étude de la saturation des raies de résonance du lanthane dans d'autres échantillons (*voir* tableau I) a montré que les raies étaient homogènes et que l'expression théorique classique de Bloch décrivait parfaitement leur courbe de saturation expérimentale. L'échantillon de composition $LaD_{1,85}$ est le seul à présenter cette anomalie; cet échantillon est celui qui présente la plus importante concentration en défauts de réseau [([9]), ([2])].

(*) Séance du 15 février 1971.

([1]) A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, 1962; *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris, 1962.
([2]) H. Barrère, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1970.
([3]) J. L. Leroy, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Paris, 1970.
([4]) A. M. Portis, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1071.
([5]) T. G. Castner, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1506.
([6]) G. Alquié, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Paris, 1967.
([7]) A. G. Redfield, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
([8]) B. N. Provotorov, *J. Exptl. Theor. Phys.*, 19, 1962, p. 1126.
([9]) H. Barrère, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 754.

(*C. N. R. S.,*
Équipe de Recherche de Physicochimie isotopique,
Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, de la transition de conformation hélice-chaîne statistique du poly*-L, *γ-glutamate de benzyle en solution.* Note (*) de M. **Philippe Combelas** et Mlle **Chantal Garrigou-Lagrange**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'analyse des spectres infrarouges dans les régions ν(C=O), ν(NH) et δ(NH) du poly-L, γ-glutamate de benzyle en solution dans des mélanges acide trifluoro-acétique-chloroforme permet de mettre en évidence la transformation hélice-pelote du polymère. Celle-ci se fait dans un étroit domaine de concentration en acide lorsque tous les groupes C=O esters et seulement quelques groupes C=O peptidiques sont complexés à l'acide.

Nous avons montré [1] que l'interaction d'un polypeptide (poly-L-alanine ou PLA) et d'un acide (acide trifluoroacétique ou TFA) mise en jeu au cours de la transformation « hélice-pelote » du polymère en solution chloroformique est du type liaison hydrogène et non une protonation des motifs peptidiques.

Le phénomène de complexation observé par spectroscopie infrarouge pour la PLA est assez lent : il faut, en effet, étudier des solutions très concentrées en TFA (supérieures à 70 %) pour rompre la plus grande partie des liaisons hydrogène intramoléculaires; en outre, aucune discontinuité n'apparaît au cours de l'étude. Ce résultat est à rapprocher de l'analyse quantitative de la dispersion optique rotatoire (ORD) de ces solutions [2] : la transition « hélice-pelote » de la PLA se fait, au-dessus de 70 % d'acide, très lentement et sans variation brusque du taux d'hélicité, au contraire de beaucoup de polypeptides moins stables.

Afin de préciser cette analogie, nous avons entrepris l'étude de plusieurs polypeptides de stabilités hélicoïdales variées. Nous présentons ici les résultats obtenus dans le cas du poly-L, γ-glutamate de benzyle (PBLG). Très souvent examiné dans le passé, en particulier par ORD [3], ce polymère a aussi fait l'objet de quelques travaux partiels par spectroscopie infrarouge dans la région de la bande amide I [[4], [5]]; nous les discuterons par la suite.

L'analyse des spectres des solutions ternaires PBLG-TFA-$CHCl_3$ a été effectuée dans les régions 1800-1500 cm^{-1} et 3 600-3 000 cm^{-1}. La figure 1 montre l'évolution de ces spectres en fonction de la teneur des solutions en TFA. Dans le chloroforme pur (*fig.* 1 A), on distingue à 1733 cm^{-1} la vibration ν (C=O) des fonctions esters, à 1651 cm^{-1} la bande amide I caractéristique de l'enchaînement hélicoïdal et à 1550 cm^{-1} la bande amide II. L'addition progressive de TFA aux solutions ($x \leq 0{,}08$) provoque la formation, entre le polymère et l'acide, de deux types de complexes par liaison hydrogène. Le premier met en jeu les groupes carbonyle ester

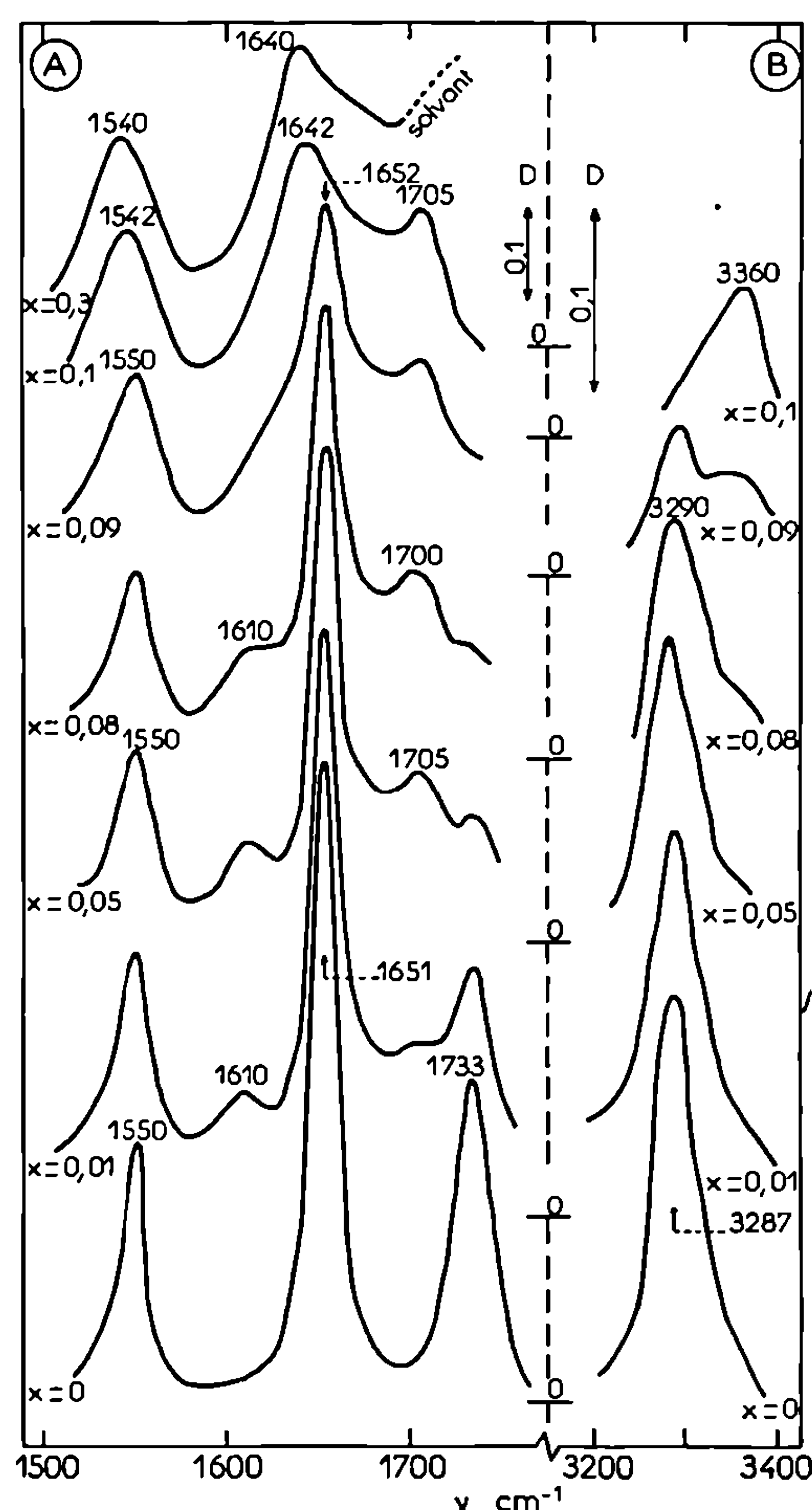


Fig. 1.

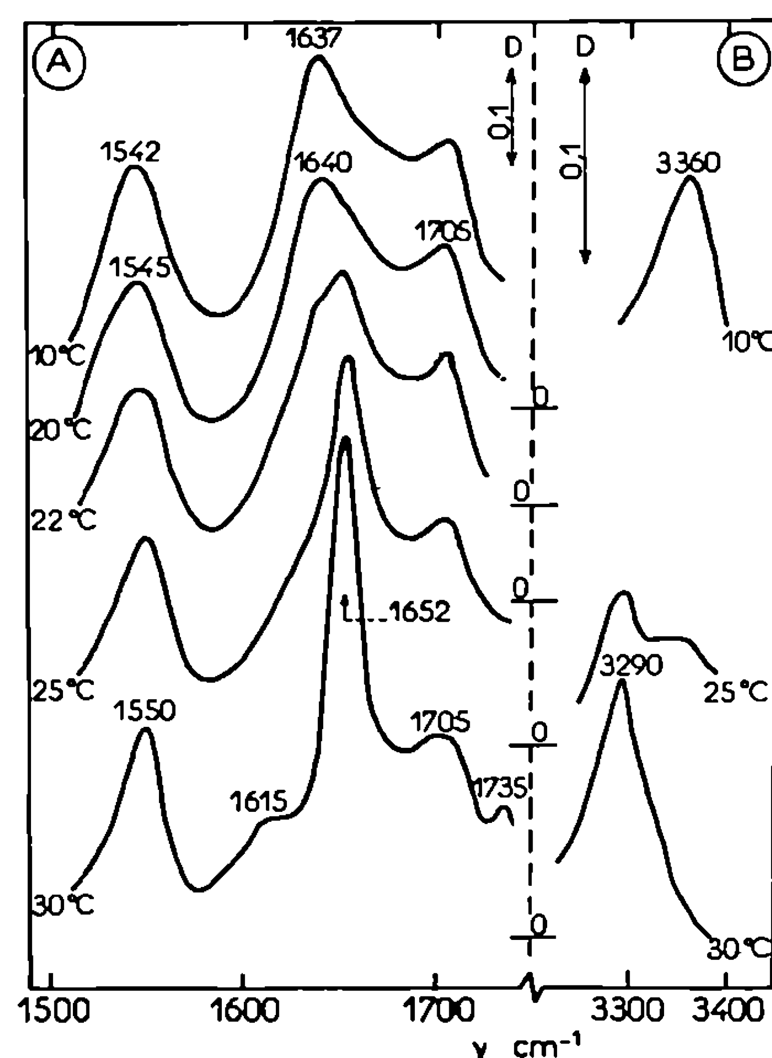


Fig. 2.

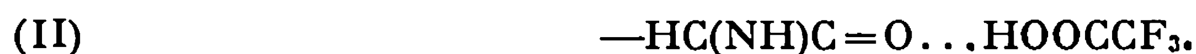
Fig. 1. — Massifs d'absorption ν(C=O) (A) et ν(NH) (B) du PBLG (M = 75 000) à 0,04-motif-gramme/l dans des mélanges TFA-$CHCl_3$ (x : fractions molaires de TFA). Cellule CaF_2 0,2 mm. Spectromètre « Perkin-Elmer » 225.

Fig. 2. — Influence de la température sur les spectres du PBLG (0,04 motif-gramme/l) en solution dans un mélange TFA-$CHCl_3$ (x = 0,09) [A : région ν(C=O); B : région ν(NH)]. Cellule thermostatée CaF_2 0,2 mm. (Les températures indiquées sont celles du liquide de thermostatation.)

et hydroxyle acide : la bande ν (C=O) ester « libre » est progressivement remplacée par une bande plus large vers 1700 cm^{-1} attribuable aux complexes


(I) $(O)C=O\ldots HOOCCF_3$.

Le deuxième mode d'association fait intervenir les groupes carbonyle peptidiques : en même temps que la bande ν (C=O) ester, mais plus lentement, la bande amide I diminue d'intensité au profit d'une nouvelle absorption à 1610 cm^{-1} caractéristique des formes


(II) $—HC(NH)C=O\ldots HOOCCF_3$.

Sa fréquence est identique à celle des groupes C=O associés de la PLA dans les mêmes conditions ([1]). Pour $x = 0{,}08$, alors que la majorité des groupes ester est en interaction avec l'acide, une faible partie seulement des fonctions amide est complexée au TFA. Au contraire des complexes (I), les complexes (II) n'avaient pas été proposés par les auteurs précédents : les uns n'observent aucun changement de la bande amide (I) ([4]), les autres attribuent la bande vers 1610 cm^{-1} à la protonation du polypeptide ([5]). Pour des teneurs en acide comprises entre 0,08 et 0,1, le système de bandes à 1652-1610 cm^{-1} est remplacé par une bande large à 1642 cm^{-1}. Cette discontinuité apparaissant dans un domaine étroit de concentration en acide est due au phénomène de transition « hélice-pelote ». La bande à 1642 cm^{-1} est attribuable à la vibration ν (C=O) des groupes amide de la pelote. Il est difficile de dire si tous sont en interaction avec l'acide; on peut cependant penser que la rupture instantanée de toutes les liaisons hydrogène intramoléculaires favorise l'association amide-acide qui devient alors très importante dès $x = 0{,}1$. (L'absence de variation de spectre pour $0{,}1 \leqq x \leqq 0{,}8$ est en faveur d'une telle interprétation.)

Le comportement du vibrateur NH confirme notre analyse. Pour $x \leqq 0{,}08$, alors que la structure en hélice est stable, les fréquences ν (NH) (*fig.* 1 B) et δ (NH) (*fig.* 1 A) sont peu perturbées : la majorité des liaisons hydrogène sont donc encore intramoléculaires, il existe peu de complexes (II). Au moment de la transition, la fréquence ν (NH) s'élève brusquement de 70 cm^{-1} et celle de la vibration δ (NH) baisse de 10 cm^{-1} : ces déplacements sont bien dus à la rupture du système de liaisons hydrogène intramoléculaires. Bien que la fréquence ν(NH) de la pelote soit assez basse (3 360 cm^{-1}), il est peu probable, étant donnés les résultats obtenus avec le N-méthylacétamide ([7]) que les groupes NH soient associés aux C=O acide dans les complexes (II).

On vérifie aisément la réversibilité de cette transition par un effet de température (*fig.* 2). A 25°C, le spectre ($x = 0{,}09$ de la figure 1) montre le début de la déstabilisation de l'hélice : la bande ν (C=O) ester « libre » a disparu, la bande amide I est devenue faible et son élargissement a absorbé la bande amide « associé » (1610 cm^{-1}); de même, la bande ν (NH) est double. Un réchauffement à 30°C diminue le nombre de liaisons hydrogène polymère-acide et redonne une plus grande stabilité à l'hélice (on retrouve le spectre $x = 0{,}08$ de la figure 1). Par contre, un refroidissement jusqu'à 10°C induit la transition de conformation en favorisant l'interaction polymère-TFA.

Cette interprétation diffère sensiblement de celle proposée par Volchek et Purkina ([5]). Si ces auteurs concluent, en effet, que le refroidissement favorise la transition par l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires, ils expliquent les spectres obtenus à température plus élevée par la formation d'hélices partiellement protonées. Ceci est contraire

à nos résultats sur l'équilibre liaison hydrogène-protonation dans les systèmes amide (ou polyamide)-acide carboxylique [([1]), ([6])].

Cette étude permet de confirmer et de préciser la comparaison faite dans le cas de la PLA entre la spectroscopie infrarouge et l'ORD. Le PBLG, beaucoup moins stable que la PLA, présente une transition ORD très brusque à un taux d'acide bien défini ([3]). De même, les spectres infrarouges montrent une discontinuité très nette au moment de la transformation de structure, dans un étroit domaine de concentration en acide (ou de température). Par ailleurs, il est possible d'analyser, au niveau du motif de répétition des chaînes, la perturbation, initiatrice de la transformation, apportée par l'acide. A cet égard, la comparaison avec la PLA est intéressante : alors qu'avec ce dernier polymère, la stabilité de l'hélice est encore grande quand la majeure partie des sites peptidiques est complexée avec l'acide, avec le PBLG, l'hélice est complètement détruite lorsque toutes les fonctions ester des chaînes latérales et une faible partie seulement des groupes carbonyle peptidiques sont en interaction avec l'acide. Cette différence de comportement met en relief le rôle important des substituants latéraux dans les forces de stabilisation de l'hélice et l'aspect coopératif de la transition du PBLG.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) P. Combelas et C. Garrigou-Lagrange, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 153.

([2]) G. D. Fasman dans *Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins* (M. A. Stahmann éd.) (Univ. Wisconsin Press, Madison), 1962, p. 221.

([3]) G. D. Fasman dans *Poly-α-Amino Acids* (G. D. Fasman éd.), Dekker, New York, 1967, chap. II.

([4]) J. B. Milstien et E. Charney, *Biopolymers*, 9, 1970, p. 991.

([5]) B. Z. Volchek et A. V. Purkina, *Vysokomd. Soedin*, (*a*) A 9, 1967, p. 1257; (*b*) A 11, 1969, p. 1563.

([6]) P. Combelas, F. Cruege, J. Lascombe, C. Quivoron et M. Rey-Lafon, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 668.

([7]) P. Combelas, Travaux en cours.

(Centre de Recherches
Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence,
Gironde.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'interphase cuivre-solution aqueuse de sulfate de potassium : Détermination du potentiel de charge nulle du cuivre à partir des courbes de capacité différentielle-potentiel.* Note (*) de MM. **Paul Champion**, **Guy Crespy** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le potentiel de charge nulle du cuivre est déterminé à partir du potentiel du minimum de la courbe capacité différentielle-potentiel aux grandes dilutions de solution de sulfate de potassium.

Lorsque le potentiel de charge nulle d'un métal à l'interphase électrode-solution électrolytique, se situe dans un domaine de tension où l'on n'observe, à l'électrode, ni présence de composés superficiels, ni réaction chimique ou électrochimique, il est possible de déterminer ce potentiel à partir du

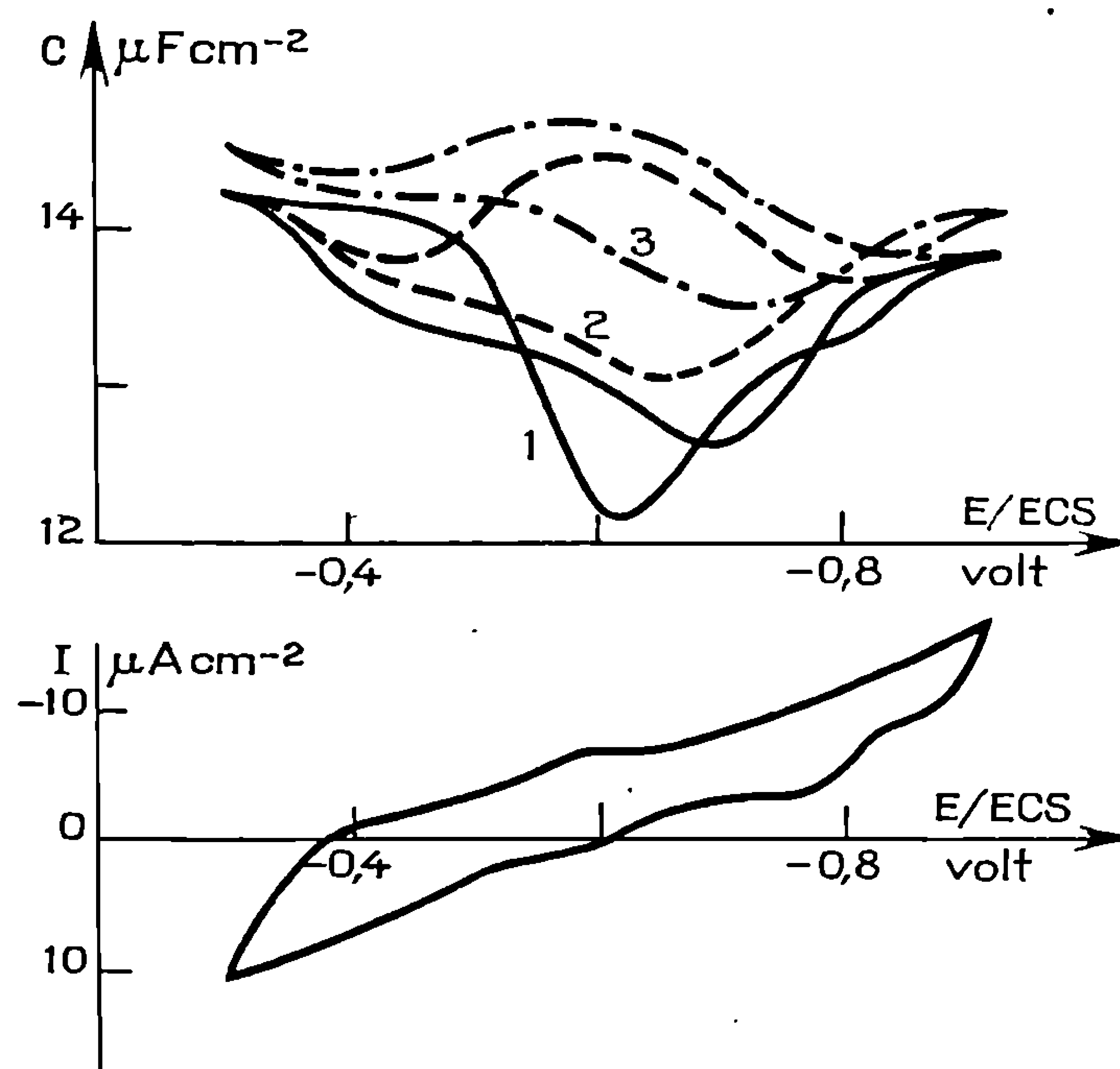


Fig. 1. — Influence de la concentration de K_2SO_4.
1 : 0,004 M; 2 : 0,0066 M; 3 : 0,1 M ($v = 100$ mV.s^{-1}, $f = 40$ Hz).

minimum que présentent les courbes de capacité différentielle-potentiel C(E) aux faibles concentrations; on suppose alors que s'appliquent à cette électrode solide les lois établies lors de l'étude de l'interphase mercure-solution électrolytique [(1), (2), (3)].

Les résultats que nous avons exposés précédemment (1) montrent que l'existence de réactions très irréversibles dues à l'hydrogène provoque

la formation de composés superficiels sur l'électrode lorsqu'on effectue une polarisation cathodique. Si on limite le domaine de potentiel entre — 0,3 et — 0,85 V/e. c. s. ce phénomène semble fortement atténué. Ainsi l'électrode de cuivre est alors sensiblement assimilable à une électrode idéalement polarisée et la détermination du potentiel de charge nulle sera possible si ce dernier est compris entre les bornes que nous venons de définir.

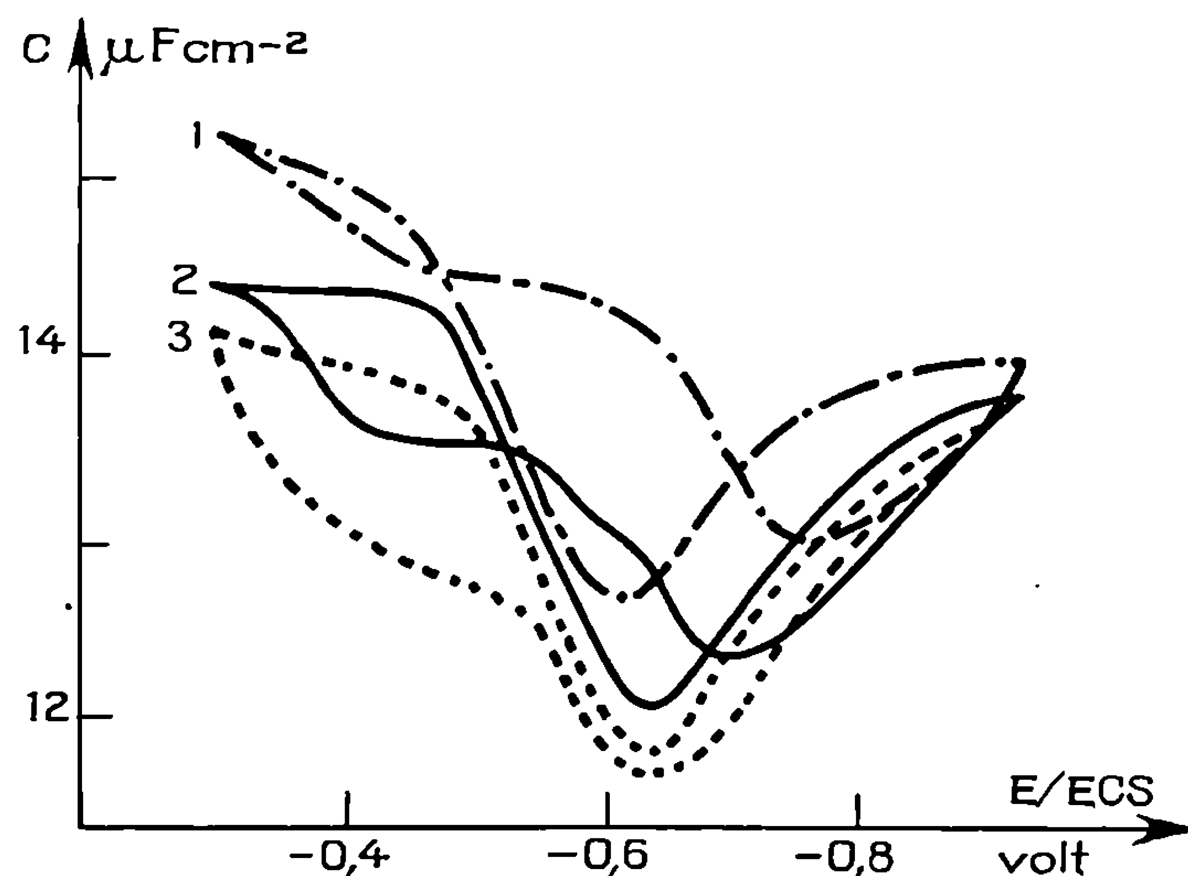


Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage (K_2SO_4 0,004 M, $f = 40$ Hz).
1 : $v = 180$ mV.s^{-1}; 2 : $v = 72$ mV.s^{-1}; 3 : $v = 36$ mV.s^{-1}.

Lors de la dilution de l'électrolyte, il apparaît en effet un minimum placé à — 0,65 V/e. c. s. en balayage anodique (*fig.* 1).

Lorsqu'on fait varier la vitesse de balayage, le potentiel du minimum anodique reste constant, le minimum observé en balayage cathodique se trouve déplacé vers — 0,7 V, si la vitesse est supérieure à 100 mV.s^{-1} (*fig.* 2).

L'agrandissement du domaine de polarisation (*fig.* 3), en particulier vers les potentiels cathodiques, modifie considérablement l'aspect des courbes : le minimum observé en balayage anodique se déplace vers les potentiels anodiques, le minimum obtenu en balayage cathodique s'estompe. Ces perturbations semblent en accord avec les hypothèses que nous avons précédemment formulées quant à l'influence de l'hydrogène ([5]).

Si le domaine de polarisation est compris entre — 0,3 et — 0,85 V l'agitation des solutions ne perturbe pas l'allure des courbes. En revanche elle a une influence sensible sur les courbes C(E) quel que soit le sens du balayage si la polarisation cathodique est telle qu'il se produise un dégagement sensible d'hydrogène. En effet, le dégagement d'hydrogène s'accompagne de la formation d'ions OH^-, qui, n'ayant pas le temps de diffuser en régime stationnaire, interviennent sur les phénomènes interfaciaux, donc sur la forme des courbes par suite de la modification de la cinétique d'oxydation

de l'hydrogène adsorbé et du changement de concentration ionique autour de l'électrode. Lorsque nous réduisons suffisamment le domaine de polarisation afin d'éviter un dégagement d'hydrogène en polarisation cathodique, nous obtenons sur les courbes C(E) des minimums situés à —0,65 V/e. c. s.; ils sont indépendants de l'agitation, du sens de polarisation et de la vitesse

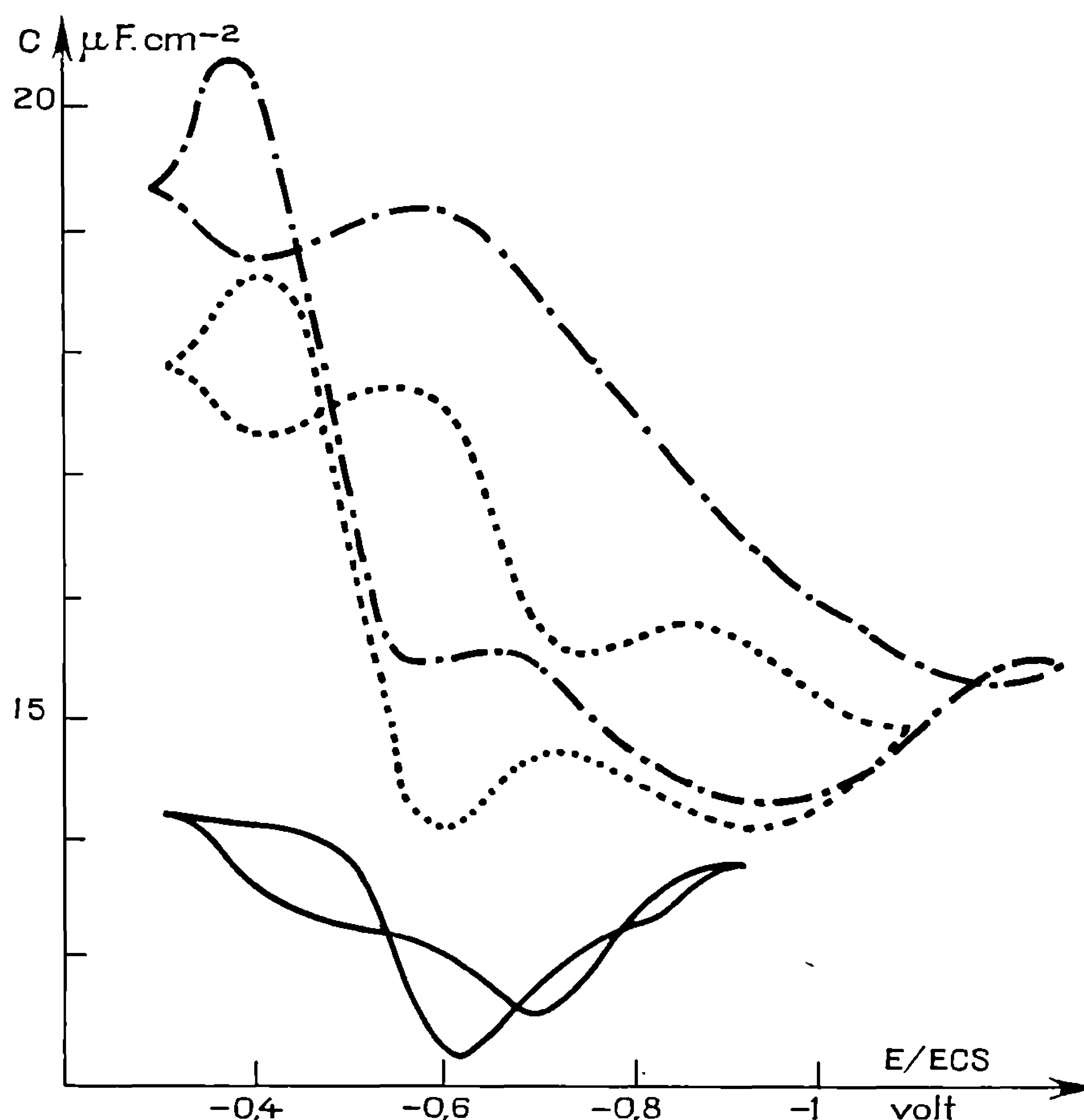


Fig. 3. — Influence du domaine de polarisation (K_2SO_4 0,004 M, $f = 40$ Hz).

de balayage. Ces résultats nous ont conduits à penser que le minimum qui apparaît à —0,65V/e. c. s. correspond bien au potentiel de charge nulle du cuivre bien que les difficultés rencontrées lors de l'étude de l'interphase cuivre-solution électrolytique ne nous permettent pas actuellement d'espérer une grande précision sur sa détermination. Au minimum, la valeur de la capacité est de 12 $\mu F.cm^{-2}$ pour une solution 4.10^{-3} M en K_2SO_4. Damaskin et Fedorovich ([6]) ont montré que pour des électrolytes dissymétriques comme le sulfate de potassium, il existe un écart entre le minimum de la capacité et le potentiel de charge nulle et qu'une correction des mesures est nécessaire. Cette correction qui serait ici de —30 mV nous permet d'esti-

mer que le potentiel de charge nulle du cuivre est de —0,62 V/e. c. s., soit —0,37 V/e. h. n. Cette correction n'est toutefois valable que s'il n'y a pas d'adsorption des ions SO_4^{2-}, adsorption que nous n'avons pas mise en évidence dans cette étude bien que les courbes C(E) laissent supposer qu'elle existe sous forme concurrentielle entre les ions sulfate et l'hydrogène, lors du balayage anodique.

Les valeurs du potentiel de charge nulle publiées dans la littérature ([6]) sont très diverses, en raison des méthodes et des électrolytes divers utilisés. Cependant, notre valeur est en accord avec celle proposée par Andersen et coll. ([7]), —0,35 V/e. h. n. Frumkin ([8]) a établi qu'il existe une relation linéaire entre le potentiel de charge nulle des métaux et l'énergie d'extraction W de leurs électrons, qui se traduit par la relation

$$-E_{q=0\,V/e.c.s.} = 4,25 + 0,86\,W.$$

Il est interessant de vérifier cette relation dans le cas étudié. La valeur du travail d'extraction de l'électron est elle aussi assez mal définie dans le cas du cuivre. On admet généralement pour le cuivre polycristallin la valeur de 4,39 eV ([8]), une autre valeur utilisée est 4,71 eV ([9]). En prenant 4,39 eV, notre point expérimental se place effectivement très près de la droite de Frumkin.

(*) Séance du 29 mars 1971.

([1]) D. C. GRAHAME, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 441.
([2]) M. PETIT, *Thèse Doctorat*, Paris, 1968.
([3]) J. CLAVILIER, *Thèse Doctoral*, Paris, 1968.
([4]) P. CHAMPION, G. CRESPY et J. ROYON, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1552.
([5]) B. B. DAMASKIN et N. V. NIKOLAEVA-FEDOROVICH, *J. Chim. Phys. Acad. Se. U. R. S. S.*, 36, 1962, p. 1483.
([6]) J. O'M. BOCKRIS et B. E. CONWAY, *Modern aspects of electrochemistry*, n° 5, chap. 3, Plenum Press, New York, 1969.
([7]) T. N. ANDERSEN, R. S. PERKINS et H. EYRINLT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4496.
([8]) A. N. FRUMKIN et GORODETSKAYA, *Z. Phys. Chem.*, 136, 1928, p. 215; *Zh. Fiz. khim. U. R. S. S.*, 5, 1934, p. 240.
([9]) LANDOLT-BOERNSTEIN'S, *Zahlenwerte und Funktionen*, II, 6, 6e éd., Berlin, 1959.
([10]) N. V. NIPPE et H. FISCHER, *Electrochimica Acta*, 12, 1967, p. 369.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris*, 3e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse vibrationnelle d'un nouveau système de bandes de* NSe, *localisé de* 3 500 *à* 5 500 Å. Note (*) de MM. **Dominique Daumont**, **Alain Jenouvrier**, **Bernard Pascat** et **Henri Guenebaut**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres obtenus à partir de $^{14}N^{80}Se$ et $^{15}N^{80}Se$ a permis de réaliser la classification vibrationnelle des 56 bandes localisées de 3 500 à 5 500 Å et appartenant à un nouveau système A' ($^2\Pi_{1/2}$) — X ($^2\Pi_{1/2}$).

En 1968, Dessaux et Goudmand [1] observaient 21 bandes de vibration qu'ils attribuaient à un système $\langle d \rangle$, ayant comme origine un état supérieur Z($^2\Sigma^+$) ou 1/2 (cas *c* de Hund).

Par les techniques expérimentales précédemment décrites [[2], [3]], nous avons réalisé les enregistrements spectroscopiques de ce système avec un spectrographe « Hilger Large Quartz » (ouvert *f*/24, et donnant une dispersion inverse de 12 Å/mm à 4 000 Å et de 25 Å/mm à 5 200 Å). Les temps de pose varient de 1 à 5 mn pour une fente de 15 μ.

Analyse vibrationnelle. — La détermination des longueurs d'onde des têtes de bandes est rendue délicate, car nous observons dans ce même domaine spectral les émissions de N_2 (1er et 2e systèmes positifs) et de N_2^+ (1er système négatif).

TABLEAU I.

Comparaison des déplacements isotopiques vibrationnels $\Delta\nu^i_{\nu}$ (en cm^{-1}) *observés* (*o*) *et calculés* (*c*).

v".	*v'*.......	0.	1.	2.	3.
0	*o*..........	+ 2,3	+ 25,1	+ 40,5	–
	c..........	— 3,0	+ 17,1	+ 35,6	+ 52,6
1	*o*..........	— 33,7	— 1,6	+ 18,9	–
	c..........	— 29,8	— 9,7	+ 8,8	+ 25,8
2	*o*..........	— 46,0	— 42,9	–	–
	c..........	— 56,0	— 35,9	— 17,3	— 0,3
3	*o*..........	— 75,9	–	— 39,2	— 7,0
	c..........	— 81,4	— 61,4	— 42,8	— 25,8
4	*o*..........	—105,0	— 79,7	–	— 37,7
	c..........	—106,3	— 86,2	— 67,6	— 50,6
5	*o*..........	—133,6	—101,7	— 89,3	— 73,3
	c..........	—130,4	—110,4	— 91,8	— 74,8
6	*o*..........	–	—121,5	—109,5	— 85,8
	c..........	—154,0	—133,9	—115,3	— 98,3
7	*o*..........	—172,0	—150,9	–	–
	c..........	—176,8	—156,7	—138,2	—121,2
8	*o*..........	—197,8	–	—145,5	–
	c..........	—199,0	—178,9	—160,4	—143,3
9	*o*..........	–	—204,6	–	–
	c..........	—220,6	—200,5	—181,9	—164,9

La connaissance des constantes vibrationnelles de l'état $X(^2\Pi)$ nous permet d'affirmer que cette transition a pour état inférieur, l'état fondamental.

La comparaison des déplacements isotopiques observés avec $^{15}N^{80}Se$ et calculés (tableau I) nous conduit à la classification vibrationnelle donnée dans le tableau II.

TABLEAU II.

(Longueurs d'onde en cm^{-1} et en Å respectivement.)

v″. v′..	0.	1.	2.	3.	4.	5.
	730,5	697,2	668,5	636,4	614,1	
0.......	24 744,3* (4 040,19)	25 477,6 (3 923,91)	26 173,1 (3 819,63)	26 845,3 (3 723,99)	27 482,6 (3 637,63)	28 099,1 (3 557,81)
946,4						
1.......	23 803,6* (4 199,87)	24 530,1 (4 075,48)	25 228,4 (3 962,67)	25 893,8* (3 860,83)	26 534,9 (3 767,55)	27 150,3* (3 682,15)
932,9						
2.......	22 864,1 (4 372,45)	23 598,1 (4 236,44)	24 294,8 (4 114,95)	24 971,5 (4 003,43)	25 601,9 (3 904,86)	– –
923,6						
3.......	21 939,5 (4 556,72)	22 678,6* (4 408,21)	23 368,8* (4 278,00)	24 045,9* (4 157,54)	24 679,4 (4 050,82)	– –
911,4						
4.......	21 031,1 (4 753,53)	21 758,4* (4 594,64)	22 459,5** (4 451,22)	23 128,9 (4 322,38)	23 759,5** (4 207,65)	24 379,8** (4 100,60)
898,9						
5.......	20 126,0** (4 967,31)	20 863,0 (4 791,83)	21 563,9** (4 635,09)	22 229,9 (4 497,18)	22 874,4** (4 370,48)	– –
888,8						
6.......	19 242,7 (5 195,32)	19 977,2 (5 004,31)	20 672,0 (4 836,10)	21 344,8** (4 683,67)	21 976,3 (4 549,09)	22 590,9** (4 425,31)
877,0						
7.......	18 371,2* (5 441,79)	19 099,0 (5 234,43)	19 793,6** (5 050,73)	20 460,0 (4 886,22)	21 103,9 (4 737,13)	21 714,0 (4 604,03)
866,7						
8.......	17 495,3* (5 714,25)	18 232,8 (5 483,10)	18 929,1 (5 281,40)	19 599,8 (5 100,66)	20 237,3 (4 940,00)	– –
859,0						
9.......	– –	– –	18 074,9* (5 530,96)	18 740,1 (5 334,66)	19 374,2 (5 160,93)	– –
856,4						
10.......	– –	– –	– –	17 883,7* (5 590,14)	– –	19 157,5 (5 218,45)
837,5						
11.......	– –	– –	– –	– –	– –	18 320,0* (5 457,01)

(*) Mesure peu précise (faible intensité ou proximité d'impureté).
(**) Bandes observées en flamme atomique.

DISCUSSION. — Nous n'obtenons pas un bon accord entre les $\Delta\nu'_{v}$. Ceci est dû en partie à l'imprécision sur la mesure des têtes de bandes [faible intensité et présence d'impureté (N_2 et N_2^+)].

L'utilisation de l'effet isotopique n'est valable que si les bandes ne sont pas ou peu affectées par des perturbations vibrationnelles. La considération du tableau II semble indiquer que cette condition est satisfaite.

Les valeurs des $\Delta G''$ mises en évidence indiquent que le système obtenu pourrait transiter vers le sous-état $X(^2\Pi_{1/2})$. Ceci est confirmé par l'analyse rotationnelle de la bande 1-1 pour laquelle nous observons deux branches R et deux branches P, les constantes rotationnelles étant égales à

$$B'' = 0{,}5122, \quad D'' = 6.10^{-7},$$
$$B' = 0{,}4205, \quad D' = 23.10^{-7}.$$

Remarque. — Cette bande est perturbée rotationnellement, le maximum de la perturbation se situant vers $J = 29{,}5$.

Ce système serait donc de nature $\Pi_{1/2} - X(^2\Pi_{1/2})$, l'état excité étant dénommé A'.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) O. Dessaux et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1198; O. Dessaux, *Thèse d'État*, 1968, A. O. 2929.

(2) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1309.

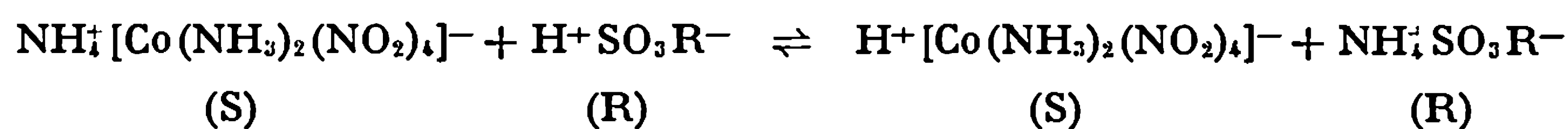
(3) D. Daumont, A. Jenouvrier, B. Pascat et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 120.

(4) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 20.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Structure moléculaire
et Spectroscopie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, B. P. n° 347,
51-*Reims*,
Marne.)

CHIMIE DE COORDINATION. — *Réaction d'aquation de l'acide tétra-nitro-diammine cobaltate III.* Note (*) de MM. **Bernard Belsot** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Georges Champetier.

Cutchéou et Snele [1] ont utilisé l'amberlite IR 100 comme résine échangeuse de cations pour l'obtention d'une solution d'acide $H^+[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ à partir de $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ suivant la réaction



$$\underset{(S)}{NH_4^+[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-} + \underset{(R)}{H^+SO_3R^-} \rightleftharpoons \underset{(S)}{H^+[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-} + \underset{(R)}{NH_4^+SO_3R^-}$$

Nous avons repris cette méthode.

La solution aqueuse de $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ de concentration N/10 (ce qui lui donne un pH de 5-5,1) passe lentement à travers une colonne échangeuse de cations, de longueur 50 cm et de section 3,14 cm^2. La résine employée est la « Dowex » 50 Wx4 (50-100 mesh) de type sulfonate. Pour éviter l'action de la lumière sur l'éluat, nous avons noirci l'extérieur du tube servant de colonne et nous travaillons dans l'obscurité. L'éluat coule très lentement (une goutte toutes les 10 s approximativement) pour que l'échange d'ions se fasse dans les meilleures conditions et il est testé par le réactif de Nessler. On vérifie ainsi l'absence d'ion NH_4^+. Le liquide quittant la colonne a un pH de 1,5 à 1,7 et est coloré en jaune brun comme le sel initial.

Nous dosons l'acidité de la solution fraîchement préparée. En supposant exacte la valeur, on en déduit les pourcentages d'azote ammoniacal, d'azote total et de cobalt dans la solution, puis on dose ces différents éléments respectivement, par les méthodes de Kejdhall, Dewarda et par absorption atomique ou par la méthode Freiberger et Tomicek [2]. A la vue des résultats obtenus, nous pouvons admettre que l'acide est pur.

	Co %.		N ammoniacal.		N total.		H^+.	
Formule.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.
$HCo(NH_3)_2(NO_2)_4$.....	21,195	21,34	10,08	10,11	30,23	30,46	0,359	0,358

Cependant, nous avons remarqué aisément, que cette solution même à l'abri de la lumière se décompose, en émettant des vapeurs nitreuses. On a donc évaporé cette solution dans un courant d'air froid et dans l'obscurité, on obtient alors des cristaux brunâtres qui, dissous dans l'eau, donnent un pH de 5,5 environ, donc il y a bien décomposition de l'acide. L'allure de la courbe au pHmètre par addition de NaOH sur ce corps dissous, ne ressemble pas du tout à la réaction qui conduit à la formation de $Na[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ [3] à partir de l'acide frais.

Si au lieu d'utiliser le processus d'évaporation du solvant, nous employons la lyophilisation, nous obtenons le même corps.

Le dosage de l'azote sous ses différentes formes et du cobalt dans ce produit par les méthodes précitées, nous permet d'émettre une hypothèse quant à sa formule.

Le tableau suivant récapitule les valeurs trouvées.

TABLEAU.

	Théorique.		
	([a]).	([b]).	Pratique.
% N total	30,23	28,124	28,25
% N_{NH_3}	10,08	11,249	11,256
% N_{NO_2}	20,15	16,874	16,994
N_{NH_3}/N_{total}	0,333	0,400	0,398
N_{NO_2}/N_{total}	0,666	0,600	0,601
N_{NO_2}/N_{NH_3}	2,000	1,500	1,509
% Co	21,195	23,664	23,42

([a]) Si H Co $(NH_3)_2(NO_2)_4$. ([b]) Si Co $(NH_3)_2H_2O(NO_2)_3$.

On remarque que le rapport azote ammoniacal/azote total est égal à 2/3.

Nous avons donc pensé à un corps ayant la formule suivante Co $(NH_3)_2 H_2O (NO_2)_3$, ce qui expliquerait le départ de HNO_2 se décomposant en émettant des vapeurs nitreuses.

L'étude de certaines propriétés de ce composé nous permet de vérifier notre hypothèse. Il est intéressant en effet de connaître sa masse moléculaire son action sur les résines échangeuses d'ions, ainsi que l'allure de ses spectres.

— A l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur nous avons déterminé sa masse moléculaire. Celle-ci, aux erreurs de mesure près, correspond bien à la formule précitée. Le complexe n'étant pas stable en solution surtout à chaud et à la lumière les mesures doivent être réalisées rapidement. L'osmomètre est étalonné par des solutions aqueuses de glucose.

Ce composé n'est pas retenu par les résines échangeuses de cations et d'anions, ce qui confirme sa neutralité.

Les spectres infrarouge et Raman devaient nous permettre de caractériser H_2O, mais les bandes caractéristiques du groupement H_2O se situent vers 3 400 et 1 640 cm^{-1} et se superposent aux raies du groupement NH_3. Cependant le spectre infrarouge effectué avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 201 à prisme de NaCl ne ressemble pas à celui des autres complexes ([3]), bien qu'il montre les mêmes bandes caractéristiques de NO_2^- et de NH_3 à 3 300, 1 640, 1 440, 1 330, 1270, 840 et 830 cm^{-1}. On remarque une série de raies supplémentaires que nous trouvons égale-

ment dans le spectre de $Ni(gly)_2, 2H_2O$ alors que dans ce même corps, sans H_2O, ces raies n'existent pas ([4]).

Le spectre Raman réalisé sur une solution de ce composé de concentration M/20 environ, à l'aide d'un spectrophotomètre photoélectrique « Coderg », la raie excitatrice de longueur d'onde 6 328 Å étant fournie par un laser « OIP » à hélium-néon, est identique à celui des complexes $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ ([3]), il n'y a qu'une seule raie supplémentaire attribuée à NH_3 ($\nu = 1050\ cm^{-1}$). Les vibrations dues au groupement H_2O se trouvent encore à des fréquences correspondantes à celles des vibrations du groupement NH_3.

Ce composé a déjà été obtenu par Malik, Me Auley et Alexander ([5]), en faisant l'aquation en milieu acide fort du complexe de potassium. Il faut alors séparer le nitrite de potassium formé, du complexe aquo. Ils y parviennent en lavant le mélange à l'acétone anhydre, KNO_2 se dissout. Les auteurs se sont contentés de vérifier le pour-cent d'azote pour identifier le composé (N : 27,6, théorique 28,1).

La formation du complexe aquo s'interprète dans notre cas par l'autolyse de l'acide de départ (pH < 2); elle explique la difficulté d'obtention du spectre Raman d'une solution de l'acide pur et sa modification au cours du temps.

(*) Séance du 19 avril 1971.

(1) M. Cutcheou et Snele, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1845.
(2) O. Tomicek et F. Freiberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 801.
(3) B. E. Belsot, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences de Lille, 12 mars 1970.
(4) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, 1963, p. 157.
(5) Malik, Mc Auley et Alexander, *J. Chem. Soc.*, A, 6, 1969, p. 917.

(*Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Chimie minérale II*, B. P. n° 36, 59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des chromates de fer* $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$ *et* $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$. Note (*) de MM. **André Bonnin** et **Amédée Riou**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude radiocristallographique effectuée sur monocristaux montre que $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$ est triclinique et que $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$ existe sous deux variétés allotropiques, l'une monoclinique et l'autre triclinique. La dégradation thermique de ces hydrates a été étudiée; elle mène pour le trihydrate à $Fe_2(CrO_4)_3$.

L'étude à 110°C du système ternaire Fe_2O_3, CrO_3, H_2O [1] a conduit notamment à la mise en évidence de deux chromates de fer hydratés $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$ et $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$. A cette température, ces composés ne sont obtenus que sous forme de poudres microcristallines ou de cristaux de taille insuffisante pour une étude cristallographique. Des monocristaux de dimensions convenables ont été obtenus en opérant à l'aide de systèmes voisins des branches de solubilité de ces composés. CrO_3, $FeOHCrO_4$ et l'eau constituent les produits de départ; le temps de réaction est de 20 jours à 130°C pour le trihydrate et de 10 jours à 160°C pour le monohydrate. Les monocristaux du trihydrate sont de belles aiguilles rouges dont la longueur dépasse 1 mm; les cristaux du monohydrate apparaissent sous forme de petites plaques de dimensions plus faibles, 3 à 4/10 de millimètre pour la plus grande d'entre elles.

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à l'aide du rayonnement K_α du molybdène. Pour le monohydrate les clichés de Lauë ne rendent compte d'aucun élément de symétrie, la maille élémentaire est donc triclinique. Les paramètres cristallins ont été déduits des clichés de Weissenberg effectués par oscillation autour des axes [100], [010] et [001]. Leurs valeurs sont données au tableau I, elles permettent d'attribuer des indices aux diverses raies du diagramme de poudre [2]. La masse spécifique mesurée suivant la méthode de la poussée d'Archimède est en bon accord avec celle calculée pour deux motifs par maille.

Tableau I.

	a (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	α (d°).
$Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$	7,61 ± 0,01	11,18 ± 0,02	11,57 ± 0,02	146,4 ± 0,2
	β (d°).	γ (d°).	d_{calc}.	d_{obs}.
$Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$	93,3 ± 0,2	100,4 ± 0,2	3,20	3,17

Le chromate de fer trihydraté existe sous deux variétés allotropiques, comme le laissait d'ailleurs prévoir l'examen des diagrammes Debye-Scherrer relatifs à ses diverses préparations. Toutes les tentatives effectuées dans le but d'obtenir chacune d'elles à l'état pur ont échoué, même lorsque les temps de réactions ont été considérablement prolongés. Dans tous les cas,

on obtient des mélanges de ces deux formes, en proportions d'ailleurs variables d'une préparation à l'autre. Les monocristaux de ces deux variétés ont été obtenus conjointement, il est impossible de les distinguer par un examen optique, leur morphologie paraissant identique. Toutefois l'analyse radiocristallographique d'un grand nombre de monocristaux a permis leur mise en évidence. Leur étude a été effectuée à l'aide d'une chambre de précession.

L'une des variétés est monoclinique, le groupe spatial $P\,2_1/c$ puisque les règles d'existence observées sont :

$$h\,0\,l:\quad l = 2\,n,$$
$$0\,k\,0:\quad l = 2\,n.$$

Les valeurs des divers paramètres sont données au tableau II.

La seconde variété est triclinique, les paramètres de la maille ont été déduits des clichés obtenus par précession des axes [100], [010] et [001], les valeurs de ces paramètres apparaissent au tableau II.

TABLEAU II.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	α (d°).
$Fe_2(CrO_4)_3, 3\,H_2O$ monoclinique	15,21 ± 0,03	5,43 ± 0,01	14,60 ± 0,03	–
$Fe_2(CrO_4)_3, 3\,H_2O$ triclinique	15,08 ± 0,03	5,40 ± 0,01	7,47 ± 0,01	99,9 ± 0,2

	β (d°).	γ (d°).	d_{calc}.	d_{obs}.
$Fe_2(CrO_4)_3, 3\,H_2O$ monoclinique	99,0 ± 0,1	–	2,87	2,89
$Fe_2(CrO_4)_3, 3\,H_2O$ triclinique	97,5 ± 0,2	94,2 ± 0,2	2,89	2,89

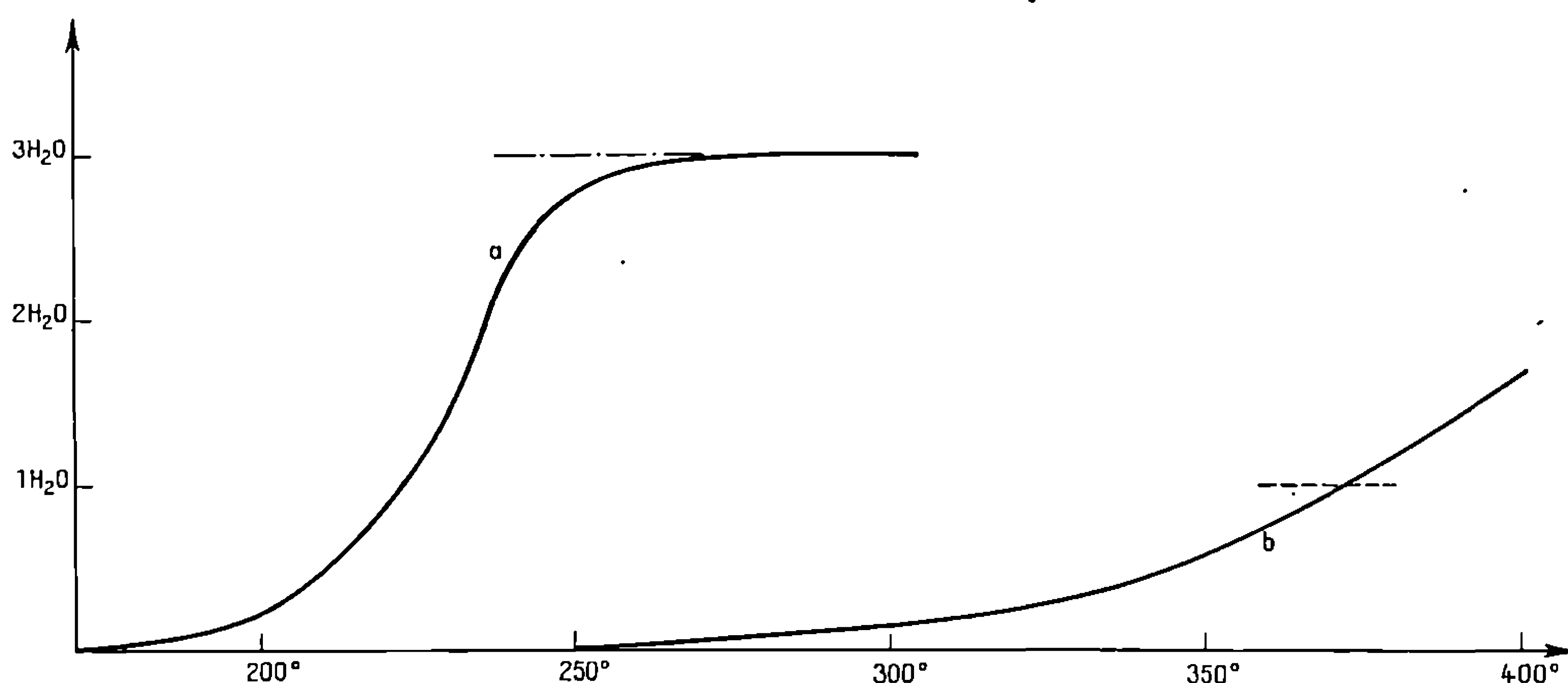
La masse spécifique de ce chromate de fer a été déterminée sur plusieurs préparations, aucune variation significative n'a été enregistrée, les écarts se situant toujours dans la marge d'erreur de la méthode de mesure. La valeur expérimentale qui correspond en fait au mélange des deux variétés, est en bon accord avec les masses spécifiques calculée pour deux motifs par maille pour la variété triclinique et quatre motifs pour la variété monoclinique.

La dégradation thermique de ces hydrates a été étudiée, elle pouvait, en effet, constituer une voie d'accès au composé $Fe_2(CrO_4)_3$, composé qui, à ce jour, n'a pas été mis en évidence. Nous avons opéré à l'air, soit à température constante, soit à l'aide d'une thermobalance, les vitesses de chauffe étant, dans ce cas, de 60 ou 30°/h.

Comme le montre la figure jointe, le départ d'eau n'intervient pour le monohydrate, qu'à une température supérieure à 300°C. Cette déshydratation s'accompagne toujours d'une perte d'oxygène telle que la courbe

thermogravimétrique ne présente aucun palier. Le trihydrate libère ses trois molécules d'eau en une seule étape, puis vers 310°C commence à perdre sensiblement de l'oxygène; même à une vitesse de chauffe de 30°/h la courbe de poids ne laisse apparaître aucun palier intermédiaire.

A 220°C, la déshydratation du trihydrate est complète en 12 h. Le composé ainsi obtenu possède toujours analytiquement la composition du chromate de fer $Fe_2(CrO_4)_3$ mais son cliché de poudre révèle un état



Thermolyse de $Fe_2(CrO_4)_3$, $3H_2O$ (*a*) et de $Fe_2(CrO_4)_3$, H_2O (*b*).

de cristallisation médiocre. Dans le but de l'améliorer nous avons opéré à une température de plus en plus élevée; à 300°C le produit préparé apparaît mieux cristallisé mais le degré d'oxydation du chrome est alors égal à 5,85, ou au mieux 5,9 lorsque cette déshydratation est conduite en atmosphère d'oxygène et que le composé obtenu subit des recuits de 48 h à 200°C en atmosphère d'oxygène. Le diagramme de poudre est original, il ne présente aucune analogie ni avec ceux des deux variétés de $Fe_2(SO_4)_3$ (3) ni avec celui de $Cr_2(CrO_4)_3$ (4), ni enfin avec celui de Cr_2O_3. Comme, de plus, on obtient de nouveau $Fe_2(CrO_4)_3$, $3H_2O$ en plaçant à 110°C le produit de cette déshydratation au sein d'une solution saturée de cet hydrate, il est raisonnable de penser que le produit considéré est bien le chromate de fer $Fe_2(CrO_4)_3$.

L'étude de ces composés sera poursuivie par la détermination de leur structure.

(*) Séance du 29 mars 1971.

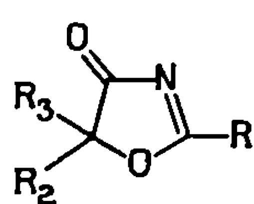
(1) A. Bonnin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 639.
(2) Les diagrammes de poudre peuvent être fournis sur simple demande.
(3) P. A. Kokkoros, *Mineral. Petrog. Mitt.*, 10, 1965, p. 45.
(4) K. A. Wilhelmi, *Arkiv Kemi*, 19, 1965, p. 165.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Métallurgie de l'I. N. S. A.*, B. P. n° 14 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

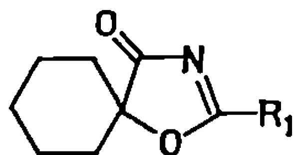
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'esters de cyanhydrines en milieu anhydre.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coïc**, **Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des cyanures d'acyle sur la cyclohexanone en présence de sodium métallique conduit à des esters du cyano-1 cyclohexanol avec de bons rendements. Ces esters de cyanhydrines ne montrent pas l'absorption caractéristique du groupe nitrile dans l'infrarouge.

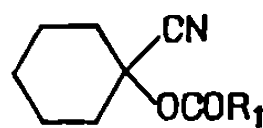
Les oxazolones du type A sont à ce jour très peu connues [(1), (2)] et aucune méthode générale de préparation n'a, semble-t-il, été proposée.



A



B



C

Dans le cadre de nos travaux sur les réactions de condensation de la cyclohexanone (3), nous avions envisagé la synthèse de spiro-oxazolones du type B par action de cyanures d'acyle R_1COCN sur la cyclohexanone en présence de sodium (R_1COCN 1 mole, cyclohexanone 1 ou 2 moles, sodium 0,2 at-g).

Les résultats obtenus montrent cependant que la réaction ne conduit pas aux oxazolones B mais à des esters de cyanhydrines isomères du type C.

TABLEAU I

Produits de condensation.

C.	R_1.	($É_{mm}$ ou F) (°C).	ν_{CN} (cm⁻¹).	ν_{CO} (cm⁻¹).	Rdt (%).	Ester-amide correspondant (F °C).
C_1.....	Me	124_{13}	–	1750	40	120
C_2.....	Et	134_{13}	–	1750	60	84
C_3.....	*t*Bu	137_{13}	–	1740	60	126
C_4.....	C_6H_5	76	–	1720	80	118

La dissolution des composés C dans l'acide chlorhydrique fumant à froid, suivie d'un traitement à l'eau, permet d'isoler quantitativement les esters amides primaires correspondants.

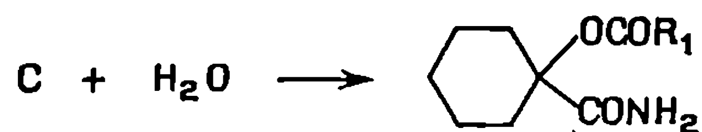


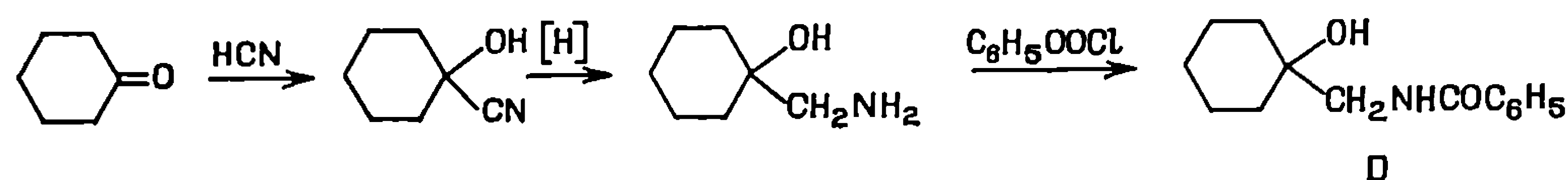
TABLEAU II

Esters de cyanhydrines.

	(Émm ou F) (°C).	ν_{CN} (cm⁻¹).	ν_{CO} (cm⁻¹).	Mode de synthèse (Réf. bibliogr.).
C_6H_5, O CO C_6H_5, C, H, CN	58	2 240	1730	(6)
CH_3, O COC_6H_5, C, CH_3, CN	153-154$_{12}$	2 240	1720	(5)
(cyclopentane) $OCOO_6H_5$, CN	48	2 240	1730	(5)
(cyclohexane) $OCOCH_3$, CN	124$_{13}$	–	1750	(7)
(cyclohexane) $OCOC_6H_5$, CN	76	–	1720	(5)
(cyclohexane, CH_3) $OCOC_6H_5$, CN	129	–	1720	(5)
CH_3-(cyclohexane) $OCOC_6H_5$, CN	88	–	1720	(5)

Sheehan et Izzo [1] ont obtenu un ester-amide du même type par simple action de l'eau à l'ébullition sur la phényl-2 oxazolone-4; dans les mêmes conditions les composés C restent inaltérés.

L'hydrogénolyse catalytique de la triphényl-2.5.5 oxazolone-4 conduit à un imide dissymétrique [2]. La même réaction appliquée à C_4 ne donne pas le N-benzoyl-carboxamide attendu, mais un composé D dont la formule brute $C_{14}H_{19}NO_2$ montre que C_4 a fixé deux molécules d'hydrogène. Les spectres infrarouges et de RMN indiquent que D est un alcool-amide secondaire, le N-benzoylaminométhyl-1 cyclohexanol, dont la structure a été confirmée par la synthèse suivante [4] :



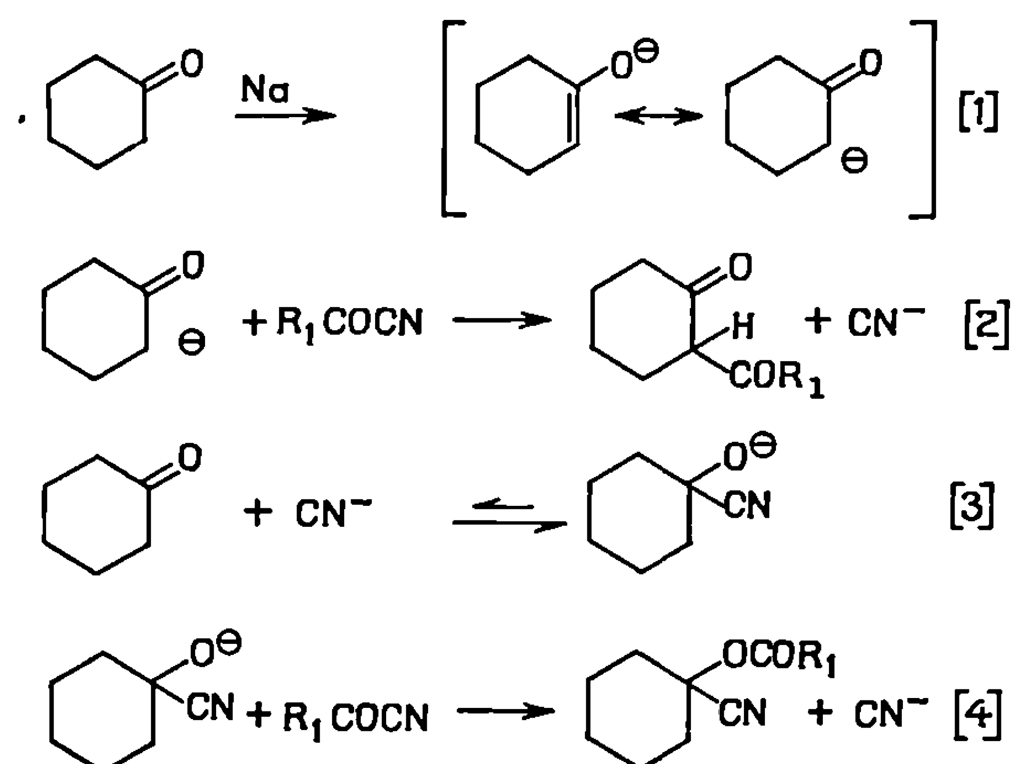
Le spectre de masse de C_3 a confirmé la présence d'un groupe nitrile dans la molécule (pic à $m/e = 27$).

L'absence totale de pic CN dans le spectre infrarouge des composés C semble cependant en contradiction avec une structure d'ester de cyanhydrine. C'est pourquoi nous avons préparé une série de composés du même type par d'autres méthodes [([5]), ([6]), ([7])] (tableau II).

Les composés C_1 et C_4 sont identiques (spectre infrarouge) respectivement à l'acétate et au benzoate de cyano-1 cyclohexyle ainsi préparés.

L'examen des tableaux I et II montre que l'absence de la bande d'absorption du groupe nitrile est relativement fréquente, encore qu'elle paraisse ici limitée à des dérivés du cyclohexane. On sait déjà ([8]) que, dans certains cas, la présence d'un substituant fortement attracteur sur le carbone porteur du groupe nitrile provoque une diminution de l'intensité d'absorption pouvant aller jusqu'à l'annulation. Néanmoins, cela ne semble pas être un critère suffisant puisque certains esters de cyanhydrines présentent l'absorption caractéristique du groupe nitrile. Il ne semble donc pas possible, à ce stade, de déduire une règle générale simple permettant de prévoir l'intensité d'absorption du groupe nitrile dans ces dérivés.

La formation d'esters de cyanhydrines dans la réaction de la cyclohexanone sur les cyanures d'acyle en présence de sodium peut s'expliquer par un mécanisme analogue à celui proposé par Tate et Bartlett ([8]) pour la dimérisation du cyanure d'acétyle.



En effet, l'étape [2] a pu être mise en évidence par l'obtention de petites quantités de benzoyl-2 cyclohexanone dans la réaction du cyanure de benzoyle sur la cyclohexanone.

Cette méthode de préparation des esters de cyanhydrines a aussi été appliquée à d'autres composés carbonylés tels le benzaldéhyde, le formal-

déhyde (trimère) ou l'acétophénone; les rendements sont en rapport direct avec la stabilité de la cyanhydrine correspondante. Le procédé présente l'avantage d'éviter l'isolement des cyanhydrines — ce qui est souvent souhaitable.

Par ailleurs, la réaction en milieu anhydre permet d'envisager l'introduction d'un groupe R_1 quelconque, contrairement à la méthode d'Aloy et Rabaut [5] qui est limitée à l'utilisation de chlorures d'acides à hydrolyse lente (type chlorure de benzoyle).

(*) Séance du 29 mars 1971

(1) J. C. Sheehan et P. T. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4059.
(2) K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.*, 89, 1958, p. 588.
(3) P. Rollin et R. Setton, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1080.
(4) B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 195.
(5) J. Aloy et C. Rabaut, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1547.
(6) F. Francis et O. C. Davis, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1403.
(7) R. L. Frank, R. E. Berry et O. L. Shotwell, *J. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3889
(8) R. E. Kitson et N. E. Griffith, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 334.
(9) B. E. Tate et P. D. Bartlett, *J. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5575.

(*Laboratoire de Chimie IV*
de la Faculté des Sciences d'Orléans,
45-*Orléans* 02, *Loiret*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition de dérivés chloromagnésiens de cétones saturées sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone.* Note (*)

de M. Roger Cantagrel et Mme Yvette Maroni-Barnaud, transmise par M. Georges Champetier.

Ces condensations réalisées avec des cétones aliphatiques différemment ramifiées R(R')CH—CO—R″ conduisent généralement à un mélange de β-cétols *cis* et *trans*. La stéréosélectivité de ces additions est établie et discutée.

Les β-cétols mixtes tertiaires obtenus dans les réactions étudiées sont susceptibles d'exister sous la forme de deux isomères *cis* ou *trans* que nous désignons en associant le groupement tertiobutyle et l'hydroxyle d'après la règle séquentielle (*fig.* 1).

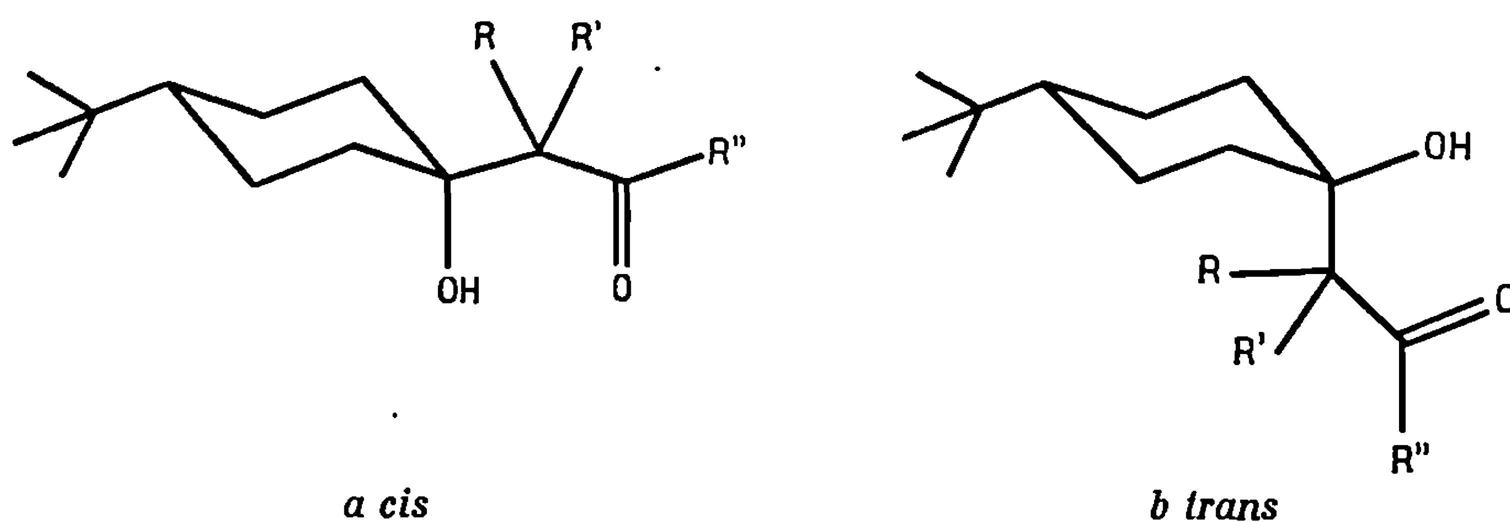


Fig. 1.

Les énolates chloromagnésiens utilisés dérivent des huit cétones indiquées dans le tableau. Nous avons choisi celles-ci pour les raisons suivantes :

a. 1, 2, 3 et 4 peuvent s'énoliser d'un côté seulement et permettent d'examiner l'influence d'un encombrement stérique progressif sur la stéréochimie de la réaction.

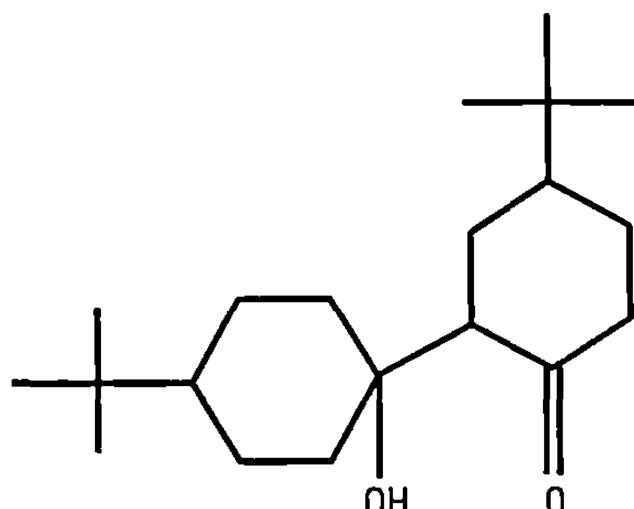
b. Pour 5 et 8 l'énolisation est identique des deux côtés du fait de la symétrie.

c. Enfin les cétones 6 et 7 bien qu'elles soient dissymétriques, ont été choisies afin de comparer le comportement des énolates chloromagnésiens correspondants à celui de l'acétate de tertiobutyle précédemment étudié [1]. Ces cétones peuvent s'énoliser de deux cotés mais le fait que, pour des composés analogues $CH_3—CO—CH_2—R$ en milieu magnésien [[2], [3]], il n'ait jamais été mis en évidence de produits de duplication par le CH_2, nous permettait d'espérer qu'il en serait de même dans notre cas.

Principe de la synthèse. — Le procédé utilisé pour l'obtention des β-cétols tertiaires comporte deux étapes : d'une part, la préparation des énolates chloromagnésiens (R, R') C = C (R'')—OMgCl par action du chlorure d'isopropylmagnésium sur les cétones correspondantes, d'autre part la condensation de ces énolates sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone. Lors de l'énolisation de cétones peu ramifiées (1, 6 et 7) nous avons pu diminuer la duplication cétolique par l'utilisation d'un milieu hydrocarbure tel que l'éther de pétrole en ajoutant toutefois la quantité minimale d'éther qui permet la solvatation du magnésien [4]. Dans le cas des autres cétones l'obtention des énolates ne présente pas de difficulté.

Au cours de la deuxième étape de condensation nous avons employé un excès d'énolate pour faciliter la séparation des produits formés.

Les rendements en β-cétol mixte par rapport à la tertiobutyl-4 cyclohexanone sont en général pratiquement quantitatifs, ils sont plus faibles



seulement avec les cétones 5 et 8 (55 et 35 %). Dans ces deux cas nous avons mis en évidence la formation importante du cétol de duplication de la tertiobutyl-4 cyclohexanone.

Nous nous sommes assurés que l'énolisation de cette dernière n'était pas due à la présence éventuelle de chlorure d'isopropylmagnésium n'ayant pas réagi. Un phénomène d'échange métal-hydrogène serait à l'origine de la formation du β-cétol de duplication.

Résultats stéréochimiques. — Les énolates utilisés s'additionnent sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone avec des stéréosélectivités différentes indiquées dans le tableau. Afin de déterminer les configurations nous avons fait appel aux techniques physiques telles que la chromatographie sur couche mince (utilisation des R_f), la RMN (étude du proton hydroxylique et du proton R' en α du cycle et effets de solvants sur certains groupements de la molécule) en raisonnant par analogie avec des β-hydroxyesters du même type [1]. Ces différents critères seront détaillés dans une publication ultérieure.

Les pourcentages donnés dans le tableau sont valables quel que soit le solvant utilisé. Le passage de l'éther à l'éther de pétrole ou au THF n'apporte pas de différences significatives dans les rapports *cis/trans*.

L'examen de ce tableau fait ressortir les trois faits suivants :

1° les cétols obtenus à partir des cétones 6 et 8 se sont formés avec une forte stéréosélectivité;

TABLEAU.

Cétone.	N°	R.	R'.	R".	Dosage (*) cis a.	Dosage (*) trans b.	Stéréo-sélectivité a/b.
CH_3—CO—*t*Bu	1	H	H	*t*Bu	65	35	1,85
Me—CH_2—CO—*t*Bu	2	Me	H	*t*Bu	83	17	4,9
Et—CH_2—CO—*t*Bu	3	Et	H	*t*Bu	60	40	1,5
*i*Pr—CH_2—CO—*t*Bu	4	*i*Pr	H	*t*Bu	79	21	3,7
*i*Pr—CH_2—CO—CH_2—*i*Pr	5	*i*Pr	H	*i*Bu	26	74	0,35
CH_3—CO—CH_2—*i*Pr	6	H	H	*i*Bu	≥ 95	≤ 5	>20
CH_3—CO—CH_2—*t*Bu	7	H	H	CH_2—*t*Bu	57	43	1,3
Me_2CH—CO—$CHMe_2$	8	Me	Me	*i*Pr	≥ 98	≤ 2	>40
acétate de tertiobutyle		H	H	O*t*Bu	96	4	>20 (1)

(*) Les dosages ont été effectués par pesée des différents composés récupérés en chromatographie sur couche mince.

2° la cétolisation réalisée à partir des quatre cétones tertiobutylées, 1, 2, 3 et 4 et de la cétone 7 s'effectue avec une stéréosélectivité beaucoup plus faible;

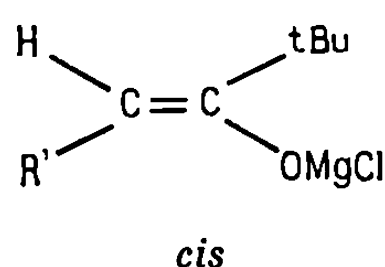
3° l'énolate de la cétone 5 se comporte d'une manière particulière. Il est le seul de la série envisagée à conduire au β-cétol *trans* (OH équatorial) majoritaire.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Nous pouvons penser, comme c'est le cas semble-t-il dans des condensations analogues [(1), (5)] que les produits obtenus ne résultent pas d'une équilibration mais correspondent à un contrôle cinétique de la réaction. En effet, des prélèvements en fonction du temps avec les cétones 1, 6 et 7 n'ont pas révélé de modifications notables dans la stéréochimie; d'autre part, dans le cas de la cétone 1, nous avons ajouté au milieu réactionnel une quantité importante de cétolate 1 *a* : cette action de masse n'a pas provoqué d'évolution vers l'isomère 1 *b*.

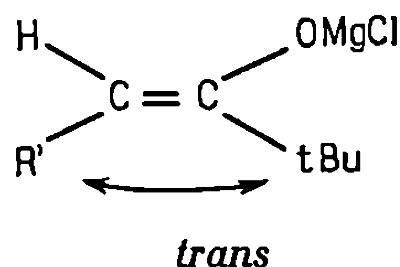
L'obtention du cétol de duplication de la tertiobutyl-4 cyclohexanone par échange métal-hydrogène lors des condensations avec les cétones 5 et 8 nous fournit une indication indirecte sur la cinétique de ces deux réactions. La cétolisation mixte serait très ralentie à cause de gênes stériques très importantes dans l'état de transition.

Par ailleurs, l'inversion observée avec la cétone 5 pourrait suggérer que l'énolate qui en dérive possède une configuration différente de celle des énolates de cétones tertiobutylées. Ces derniers seraient préférentiellement *cis* (*fig.* 2) en raison de l'encombrement des groupes tertiobutyle et R'.

Cependant une structure *trans* attribuée à l'énolate de la diisobutylcétone (*fig.* 3) ne suffit pas à expliquer le résultat obtenu. On est aussi amené à envisager que, dans l'état de transition, la géométrie du cycle ne correspond pas uniquement à une forme chaise, à cause d'interactions très importantes lors de l'attaque par l'une ou l'autre face. L'augmentation du pourcentage de cétol *trans* à OH équatorial serait ainsi due à l'intervention d'une forme flexible avec entrée pseudo-équatoriale du réactif.

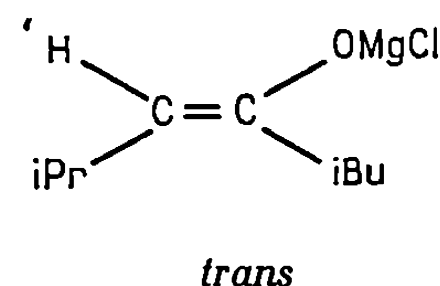


cis



trans

Fig. 2.



trans

Fig. 3.

En ce qui concerne les cétones 6 et 7 nous nous attendions à trouver une stéréochimie identique et voisine de celle observée avec l'acétate de tertiobutyle (96 % de composé à OH axial) [1]. C'est bien effectivement ce qui se produit pour la méthylisobutyleétone 6. Mais la méthylnéopentylcétone 7 se comporte tout à fait différemment. Il nous est pour l'instant difficile d'en donner une interprétation.

Les résultats rapportés ici ne semblent donc pas pouvoir s'expliquer simplement à l'aide des théories de Richer [6] ou de Felkin [7]. Pour essayer de résoudre le problème stéréochimique posé par ces réactions nous condensons actuellement la même série d'énolates sur d'autres cétones cycliques.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2372.
(2) M. Liebscher, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1956.
(3) J.-E. Dubois et M. Chastrette, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2229.
(4) J.-E. Dubois et S. Molnarfi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 779.
(5) J. Pansard et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 159.
(6) J.-C. Richer, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 324.
(7) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 13,*
Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de thiométhoxyméthylation de la vanilline par le diméthylsulfoxyde (DMSO).* Note (*) de MM. **Jacques Doucet** et **André Robert**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction de thiométhoxyméthylation de la vanilline par le DMSO pur, étudiée par dosage chromatographique en phase gazeuse conduit à un équilibre, fonction de la concentration initiale en vanilline. L'analogie de ces résultats avec ceux obtenus en présence de dicyclohexylcarbodiimide ou d'anhydride acétique conduit à supposer un mécanisme réactionnel identique, faisant intervenir un ion sulfonium.

Lors de travaux antérieurs ([1]) nous avions montré que le diméthylsulfoxyde ou DMSO, outre ses remarquables propriétés solvantes pouvait également participer à certaines réactions chimiques (thiométhoxyméthylation en particulier). Les premiers résultats relatifs à cette action du DMSO sur des composés de type phénolique ont été présentés dans une Note précédente ([2]). La réaction est étudiée ici plus en détail et un essai d'interprétation en est donné.

Résultats. — La réaction de thiométhoxyméthylation de la vanilline dans le DMSO pur à ébullition a été étudiée en fonction du temps en dosant par chromatographie en phase gazeuse, d'une part la vanilline restant, et d'autre part la thiométhoxyméthylvanilline formée. Les courbes représentées sur le graphique ci-dessous sont relatives aux dosages de la vanilline et de la thiométhoxyméthylvanilline pour trois concentrations initiales différentes en vanilline (0,1, 0,5 et 1 mole/l). Elles montrent que la réaction de thiométhoxyméthylation conduit à un équilibre. Les paliers de stabilisation sont atteints pour des temps croissants avec la concentration initiale en vanilline, et correspondent à des rendements croissants, en valeur absolue, en thiométhoxyméthylvanilline (respectivement 0,085, 0,3 et 0,5 mole).

Les courbes relatives au dosage de la thiométhoxyméthylvanilline sont tout à fait similaires à celles du dosage de la vanilline bien que légèrement décalées surtout en début de réaction. Elles restent toujours au-dessous des courbes de dosage de la vanilline.

L'analyse chromatographique montre que les mélanges réactionnels sont en fait très complexes. Dans les conditions de dosage de la vanilline (*voir* partie expérimentale), on a pu mettre en évidence :

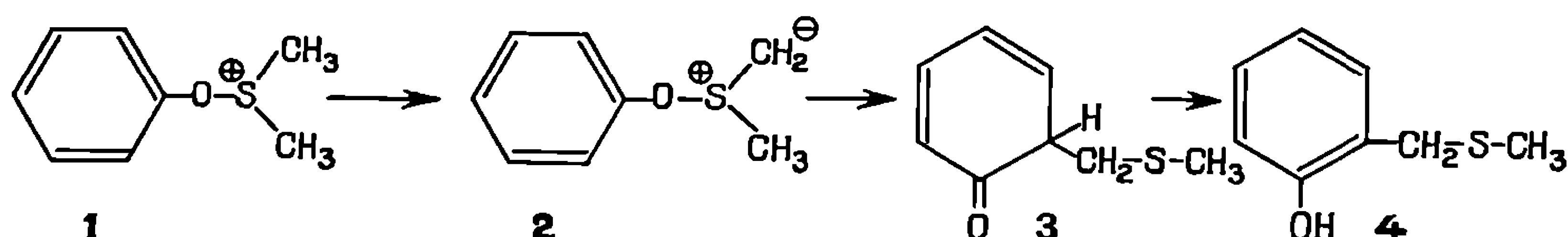
— les produits de décomposition du DMSO : diméthylsulfure (temps d'élution : 12 s), diméthyldisulfure (22 s), dithiométhoxyméthane (55 s);

— la vanilline : temps d'élution, 6 mn 40 s.

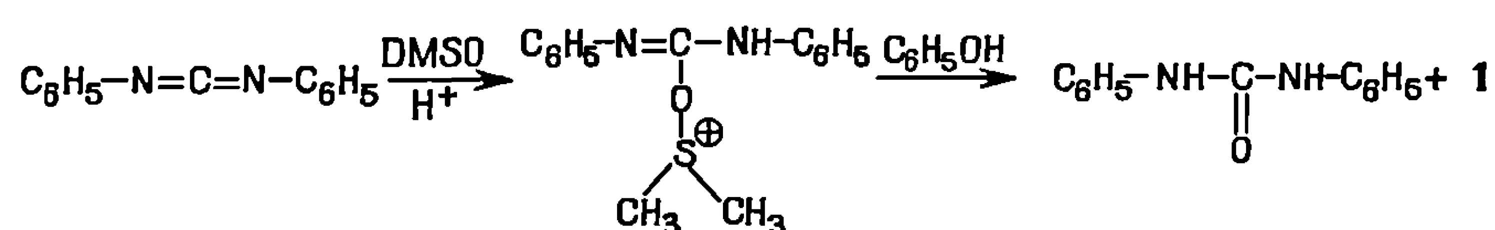
— un composé non identifié élué en 8 mn 30 s.

Ce dernier composé semble être un intermédiaire important dans la formation de la thiométhoxyméthylvanilline. Il est notablement plus abondant en début de réaction, ce qui pourrait expliquer le décalage sensible entre les courbes de dosage de la vanilline et de la thiométhoxyméthylvanilline.

Interprétation. — Un mécanisme a été proposé par Burdon et Moffatt ([3]) dans le cas du phénol. Ces auteurs envisagent la formation d'un ion phénoxysulfonium 1 suivie de la transposition en ylide 2 lequel se stabilise par fixation du groupement thiométhoxyméthyle en position ortho du groupement hydroxyle initial, par l'intermédiaire de la diénone 3.



Dans ces expériences, la thiométhoxyméthylation est effectuée par action du DMSO sur le phénol, en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et d'acide orthophosphorique. La formation de l'ion phénoxysulfonium 1 est alors expliqué par une première réaction du DMSO sur le DCC, en présence d'ions H^+ suivant le schéma ci-dessous.



Les expériences reprises par Claus ([4]) utilisant le DMSO en présence d'anhydride acétique conduisent à des résultats identiques. Ce dernier auteur envisage alors la formation d'un ion acétoxysulfonium par action du DMSO sur l'anhydride acétique. Cet ion acétoxysulfonium réagit ensuite avec le phénol pour donner l'ion phénoxysulfonium.

Dans notre cas, le DMSO agit seul, à ébullition. Les résultats obtenus étant analogues à ceux des auteurs précités, il est vraisemblable que le mécanisme général reste le même. Il faut donc supposer l'existence d'un ion sulfonium réagissant avec le phénol envisagé. Il est possible que cet ion puisse se former au moment de la décomposition du DMSO, lors d'une des réactions signalées par Traynelis et Hergenrother ([5]). Cette décomposition est en effet importante, en cours de réaction, caractérisée par un abondant dégagement d'aldéhyde formique, le phénol devant, comme les acides, la favoriser.

Partie expérimentale. — Le DMSO pur employé anhydre, est de qualité courante du commerce. La vanilline est traitée à ébullition sous

reflux. Des prélèvements sont effectués en cours de réaction, et soumis à analyse par chromatographie en phase vapeur pour doser la vanilline restant (chromatographe « F et M », à détection par catharomètre).

— Colonne FFAP à 15 % en poids sur du chromosorb W, AW, DMCS; longueur de la colonne : 0,30 m; diamètre intérieur : 5 mm.

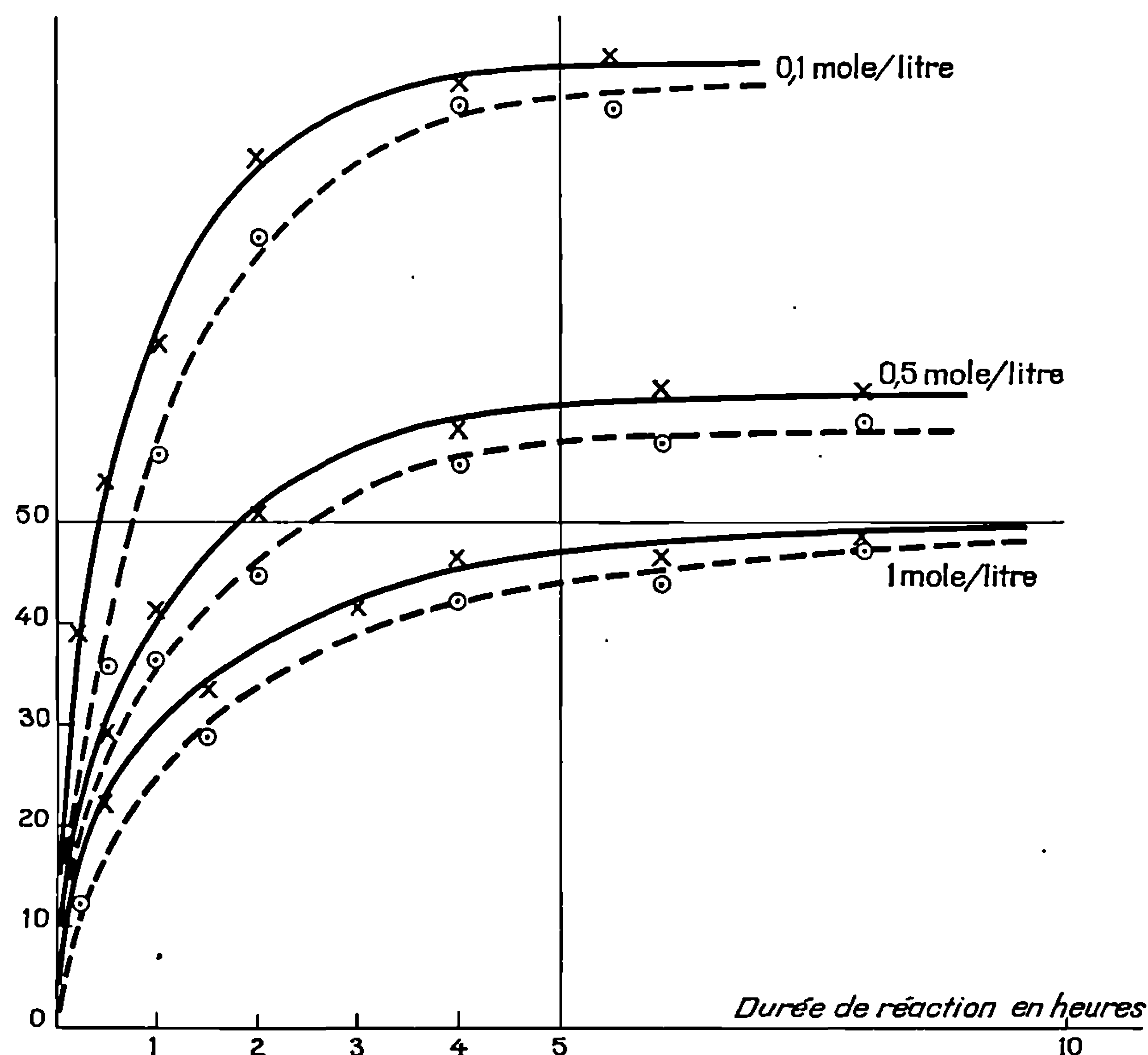


Fig. 1.
——— Vanilline consommée;
...... Thiométhoxyméthylvanilline formée en %

— Isotherme initial à 85°C pendant 1 mn, suivi d'une programmation de température : 30°C/mn; isotherme final à 230°C.

— Débit d'hélium : 75 ml/mn.

— Température du détecteur : 300°C; température de l'injecteur : 260°C.

Le temps d'élution de la vanilline est dans ces conditions de 6 mn 30 s. Le pic correspondant, relativement étroit, permet d'établir une courbe d'étalonnage représentant la quantité de vanilline injectée en fonction de la hauteur du pic (courbe obtenue par injection de solutions de titre connu de vanilline dans l'acétone).

Le dosage de la thiométhoxyméthylvanilline s'effectue sur un chromatographe « Carlo Erba » à ionisation de flamme :

— Colonne FFAP à 2 % en poids sur du chromosorb W, AW, DMCS; longueur de la colonne : 1,80 m; diamètre intérieur : 2 mm.

— Isotherme à 210°C.

— Débit d'azote : 50 ml/mn.

— Conditions de flamme : H_2, 30 ml/mn; air, 300 ml/mn.

Comme pour la vanilline, une courbe étalon est tracée donnant les quantité de thiométhoxyméthylvanilline injectée en fonction de la hauteur du pic. La thiométhoxyméthylvanilline employée est obtenue dans les conditions citées dans la Note précédente ([2]). Elle est purifiée par recristallisation à partir de solutions aqueuses à 80°C.

(*) Séance du 5 avril 1971.

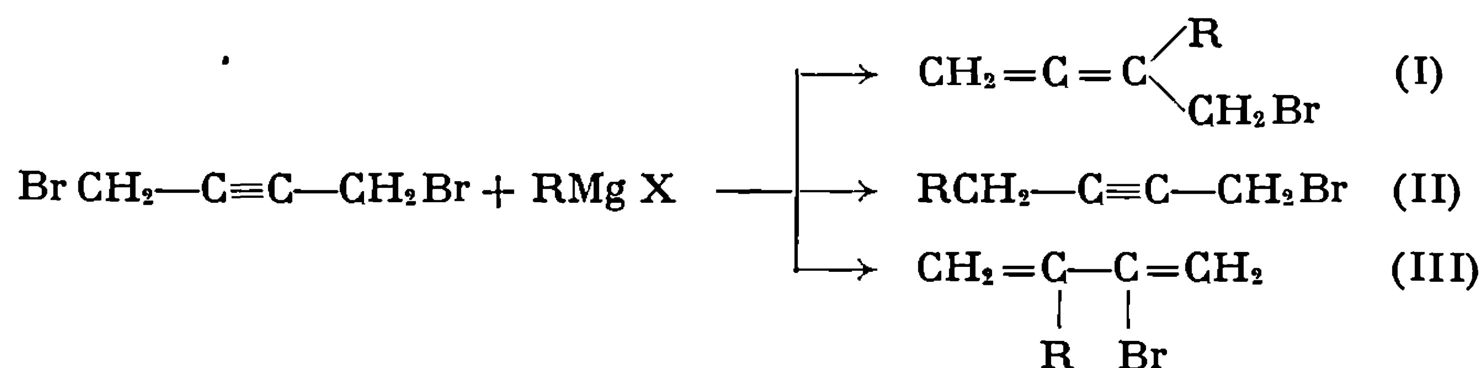
([1]) J. Doucet et A. Robert, *Holzforschung*, 24, n° 5, 1970, p. 163.
([2]) J. Doucet, D. Gagnaire et A. Robert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1700.
([3]) M. G. Burdon, S. G. Mofatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, n° 24, 1966, p. 5855.
([4]) P. Claus, *Monats. Chem.*, 99, *n°* 3, 1968, p. 1034.
([5]) V. J. Traynelis et W. L. Hergenrother, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 221.

(*École Française de Papeterie,*
44, avenue Félix-Viallet,
38-Grenoble, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et réactivité des chlorures α-alléniques obtenus par des monoréactions du dichloro-1.4 butyne-2.* Note (*) de MM. Jean Iossiphides, Élie Michel et Clément Troyanowsky, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des magnésiens aliphatiques en défaut sur le dichloro-1.4 butyne-2 est analogue à celle observée sur le dibromo-1.4 butyne-2. Il se forme de façon prépondérante des chlorures α-alléniques, beaucoup plus stables que les bromures correspondants. On n'observe pas, en particulier, leur transposition thermique en diènes conjugués.

L'introduction d'un organomagnésien aliphatique en défaut dans une solution de dibromo-1.4 butyne-2 (DBB) constitue, comme deux d'entre nous l'ont déjà montré ([1]), une méthode à peu près générale de préparation des bromures α-alléniques (I). On ne trouve dans les mélanges de réaction que de faibles quantités des bromures acétyléniques isomères (II), formés sans transpositiin propargylique. Quant aux bromures diéniques conjugués (III) que l'on isole également, ils sont des produits secondaires de ces réactions et proviennent, selon les cas, d'une isomérisation thermique ou catalytique de (I) :



Seul fait exception dans cette série le bromure de méthylmagnésium, qui fournit seulement des traces de composé allénique et conduit, de façon à peu près exclusive, à un produit acétylénique, le bromo-1 pentyne-2 ([1]).

Mais la grande réactivité des bromures α-alléniques les rend souvent peu utilisables, car cette réactivité se traduit entre autres par une très grande aptitude à la transposition de l'allénique en diène conjugué (III). Cette transposition se manifeste sous l'action de catalyseurs multiples ([2]) et aussi sous l'action de la température. En fait, la transposition thermique des bromures α-alléniques est souvent sensible dès la température ambiante. Pour éviter les nombreuses difficultés qu'elle introduit dans l'emploi et l'étude des halogénures alléniques, nous avons étudié la prépa-

ration des chlorures du type (I) par réaction d'un défaut de magnésien sur le dichloro-1.4 butyne-2 (DCB).

Les réactions sont absolument identiques à celles observées avec le DBB. Tous les magnésiens aliphatiques conduisent de façon presque exclusive aux chlorures α-alléniques. Comme dans les réactions du DBB, seul fait exception le bromure de méthylmagnésium, qui fournit essentiellement le chloro-1 pentyne-2. Les réactions sont sensiblement plus lentes qu'avec le DBB : malgré des reflux prolongés, les mélanges de réactions renferment presque toujours des quantités notables de DCB non transformé. Ceci amène, en général, à opérer à la température d'ébullition de l'éther, et non à 0-5°C, comme c'est le plus souvent nécessaire dans la synthèse des bromures alléniques.

Comme dans le cas des réactions du dibromobutyne, l'action des magnésiens aromatiques sur le dichlorobutyne ne permet pas d'isoler des produits définis. Il semble que la présence d'un substituant aromatique sur l'enchaînement allénique rende ce dernier beaucoup plus apte à donner des réactions secondaires d'isomérisation et de polymérisation.

TABLEAU.

Chlorures (I) + (II) + (III) : *Composition des mélanges bruts.*

R.	Rdt %.	Teneurs %. (^{a}).	(^{b}).	(^{c}).
CH_3	25	80	15	5
C_2H_5 (0°)	32	Traces	95	5
C_2H_5 (35°)	75	»	84	15
n-C_3H_7	80	»	93	5
i-C_3H_7	70	5	85	9
n-C_4H_9	91	Traces	88	10
i-C_4H_9	96	»	90	8
n-C_8H_{17}	72	3	87	9
Cyclohexyl	76	6	73	20
$C_6H_5CH_2$	80	Traces	85	13

(^{a}) $-C{\equiv}C-$; (^{b}) $CH_2{=}C{=}C<$; (^{c}) $CH_2{=}\underset{|}{C}-\underset{|}{C}{=}CH_2$.

Les rendements du tableau ci-dessus sont calculés par rapport au DCB consommé. Les teneurs sont celles du mélange de réaction, après élimination du DCB, dosées par chromatographie gazeuse.

Les chlorures alléniques ainsi obtenus sont beaucoup plus stables que les bromures correspondants. Ils sont isomérisables en diènes conjugués sous l'action de certains catalyseurs, comme la poudre ou les sels de cuivre, mais cette isomérisation est bien plus lente que celle des bromures. Ces derniers sont quantitativement transposés par quelques minutes de chauffage modéré (vers 100-120°C), alors que plusieurs heures de chauffage

ne provoquent qu'une transposition incomplète des chlorures. Ceux-ci semblent également moins sensibles que les bromures à l'action isomérisante observée au cours des chromatographies gazeuses ([3]), action due aux sites actifs des supports des phases stationnaires. On observe, là encore, une certaine isomérisation, mais elle se manifeste à des températures plus élevées et elle est moins importante qu'avec les bromures (I).

Si ces derniers sont particulièrement sensibles à la transposition thermique, les chlorures α-alléniques sont en ce domaine d'une stabilité tout à fait satisfaisante. Par passage de leurs vapeurs, en atmosphère d'azote, dans un four, on n'observe aucune trace de transposition jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C. La transposition devient importante entre 350 et 400°C, et se traduit par une polymérisation totale des produits de réaction.

Dans tous les cas où l'on peut indifféremment utiliser un chlorure ou un bromure allénique à des fins préparatives, il y a donc un intérêt évident à faire appel aux chlorures. En particulier, ils fournissent très facilement les acétates et alcools alléniques dont nous avions déjà décrit l'obtention à partir des bromures ([1]). Il va de soi qu'ils doivent aussi bien se prêter à toutes les réactions de substitution nucléophile déjà étudiées antérieurement ([4]).

Il faut cependant relever que les mélanges de réaction, comme le montre le tableau, renferment des teneurs souvent appréciables en diènes conjugués chlorés (III) [les valeurs trouvées en chromatographie gazeuse sont recoupées par les données des spectres infrarouges : on évite ainsi les erreurs de dosage qui pourraient avoir pour origine une isomérisation (I) → (III) au cours de la chromatographie]. Ces composés (III) résultent forcément d'une réaction secondaire, et on les rencontre aussi comme produits secondaires de la préparation des bromures (I). Mais ces derniers sont très sensibles à la transposition thermique, qui peut entraîner la formation de (III). Les chlorures de structure (I) étant thermiquement stables, la présence de composés (III) traduit ici l'action isomérisante du milieu réactionnel, qui peut être celle de l'organomagnésien présent dans le mélange, ou du bromure de magnésium formé dans la réaction. Nous avions indiqué, dans une publication antérieure ([2]), que cette action de $MgBr_2$ était nulle, mais il s'agissait de conditions expérimentales différentes : chauffage d'un bromure allénique en présence de $MgBr_2$. Ici il s'agit de l'action en milieu homogène du bromure de magnésium solvaté par l'éther.

Il apparaît au total que les monoréactions d'un magnésien aliphatique sur le DCB présentent un caractère aussi général que celles du DBB et se déroulent de façon identique. La réactivité moindre du DCB ralentit les réactions, mais elle fournit cependant avec de bons rendements des produits beaucoup plus stables que les bromures correspondants. L'identité

des résultats obtenus avec le DBB et le DCB établit par ailleurs que la nature de l'halogène propargylique n'influe pas sur le cours de la réaction ni sur l'importance de la transposition propargylique.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 189; E. MICHEL, *Thèse*, Paris, 1970.

([2]) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 555.

([3]) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1434.

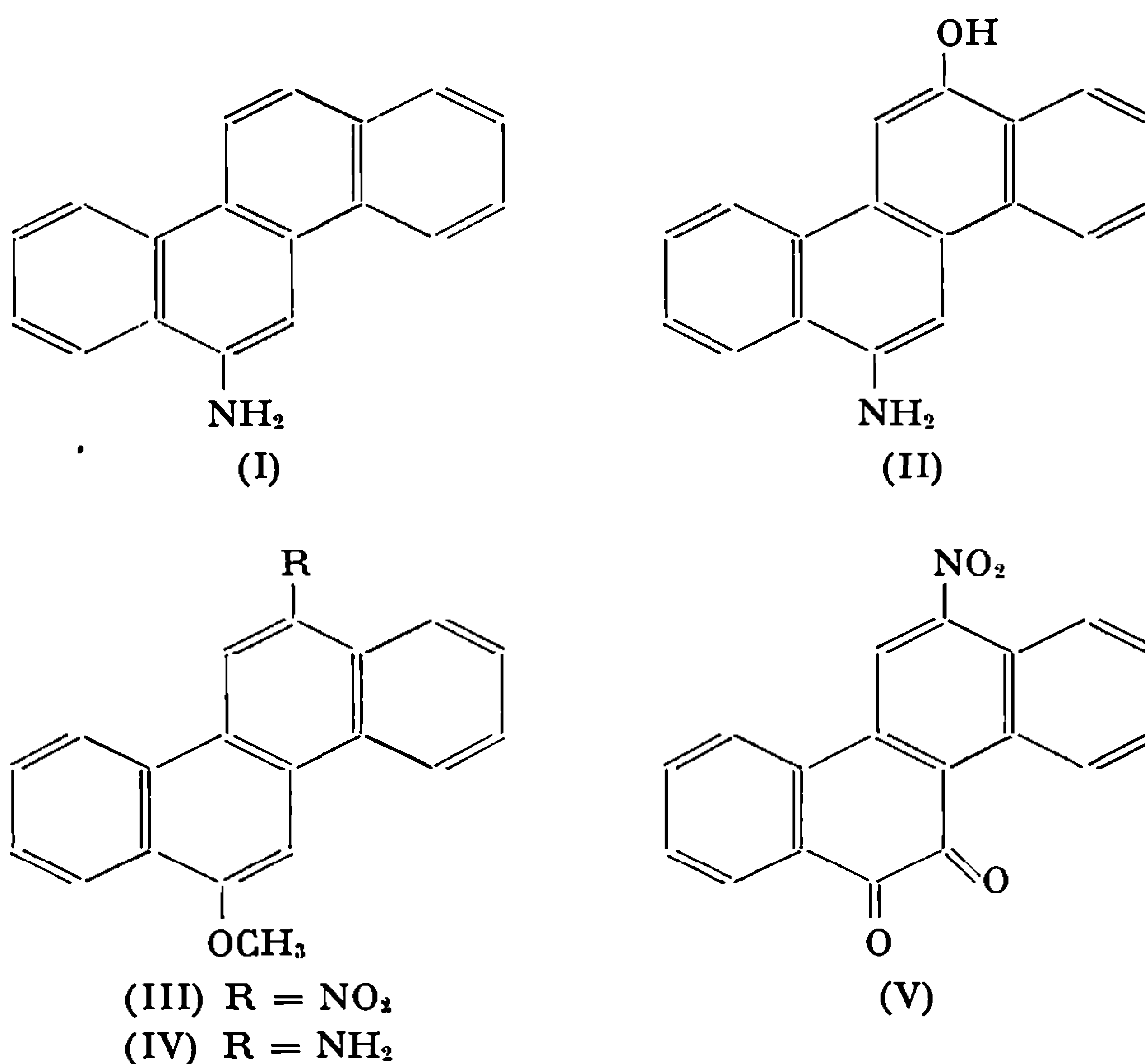
([4]) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1874.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Laboratoire de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de métabolites possibles de l'amino-6 chrysène, substance cancérostatique.* Note (*) de MM. **Do-Cao Thang, Cao-Xuan Can, Nguyen P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs dérivés de l'amino-6 chrysène, en particulier l'amino-6 hydroxy-12 chrysène, l'acétamino-6 hydroxy-12 chrysène et l'amino-6 méthoxy-12 chrysène, ont été synthétisés en connection avec une recherche sur le métabolisme de cette substance cancérostatique dans l'organisme.

L'amino-6 chrysène (I) est connu par ses propriétés cancérostatiques chez l'animal [1] et chez l'Homme [[2], [3]], ainsi que pour son activité thérapeutique dans les splénomégalies [[4], [5]], mais la façon dont ce composé est métabolisé dans l'organisme n'est pas encore connue. Toutefois, d'après ce que l'on sait déjà sur le métabolisme des composés aromatiques polycycliques et sur celui des amines aromatiques, on peut présumer que,



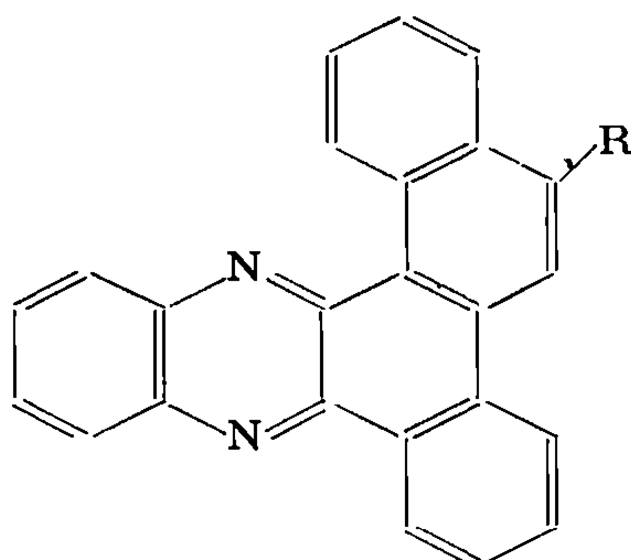
dans le cas de l'amino-6 chrysène qui est à la fois une arylamine et un composé polycyclique, les mécanismes de dégradation métabolique comporteraient des réactions de N-acétylation, d'hydroxylation et de méthylation de fonctions phénoliques créées intermédiairement. En vue de faciliter l'étude du métabolisme du composé (I), nous avons synthétisé plusieurs dérivés de ce corps afin de les faire servir comme substances de référence;

étant donné la réactivité privilégiée que l'on a observé chez la position 12 dans les réactions de substitution des chrysènes portant un groupement donneur d'électrons en position 6 ([6]), nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'amino-6 hydroxy-12 chrysène (II) et à ses dérivés.

La *matière première* pour nos synthèses est l'amino-6 chrysène lui-même, que l'on convertit facilement en *hydroxy*-6 *chrysène* (avec un rendement de 81 %) par chauffage à 210-220° pendant 6 h avec l'acide sulfurique dilué (4,8 g de l'amine I pour 13,5 cm³ de H_2SO_4 et 80 cm³ d'eau). Le produit obtenu [F 250°; litt. : 248-250° ([7])] est transformé en *méthoxy*-6 *chrysène*, F 127° [litt. : 125-127° ([7])] au moyen de sulfate de méthyle et de potasse aqueuse à 50 % en milieu méthanol (Rdt 80 %).

Nitration du méthoxy-6 chrysène. — Ce dernier corps (2 g), en suspension fine dans l'acide acétique (100 cm³) à 20°, est traité par l'acide nitrique ($d = 1,49$; 4 cm³) sous vigoureuse agitation ($t° = 20$ à 25°); le précipité jaune formé après 20 mn, essoré, lavé à l'eau, et recristallisé dans l'acide acétique, fournit le *nitro*-12 *méthoxy*-6 *chrysène* (III) sous forme de paillettes jaunes (1,7 g), F 238° ($C_{19}H_{13}NO_3$, calculé %, C 75,2; H 4,3; N 4,6; trouvé %, C 75,0; H 4,4; N 4,9).

Les eaux-mères provenant de la nitration laissent déposer, par dilution à l'eau, un produit qui cristallise du benzène en prismes rouges (0,6 g), F 305-306°, et que nous avons identifié à la nitro-12 chrysènequinone-5, 6 (V) obtenue par oxydation chromique du nitro-6 chrysène ([8]); cette identification a été complétée par celle de la quinoxaline, préparée avec l'*o*-phénylènediamine, avec le *nitro*-5 *diaza*-11, 16 *benzo* [*a*] *naphto* [2, 1-*c*] *anthra-*



(VI) R = NO_2 (VII) R = NH_2

cène (VI), F 280° qui avait déjà été décrit antérieurement ([8]). Le composé (VI) a pu être réduit par l'hydrate d'hydrazine et le nickel de Raney en milieu éthanol (2 h 30 mn de chauffage au reflux) en *amino*-5 *diaza*-11, 16 *benzo* [*a*] *naphto* [2, 1-*c*] *anthracène* (VII); cette amine cristallise de l'éthanol en aiguilles jaunes, F 228-229° ($C_{24}H_{15}N_3$, calculé %, C 83,5; H 4,4; N 12,2; trouvé %, C 83,2; H 4,4; N 12,2). L'obtention de la quinone (V) constitue la preuve que le méthoxy-6 chrysène s'est nitré en position 12.

Amino-6 méthoxy-12 chrysène (IV). — Ce *composé* s'obtient en réduisant le dérivé nitré (III) (1,2 g) dans un mélange d'éthanol et de benzène par l'hydrate d'hydrazine (à 98 %; 2 cm³) et le nickel de Raney (0,5 g) à chaud (3 h d'ébullition du mélange); après filtration à chaud, puis concentration du filtrat, il se forme, après refroidissement, un précipité qui recristallise de l'éthanol en prismes microscopiques jaunes, F 223° (Rdt 75 %) ($C_{19}H_{15}NO$, calculé %, C 83,5; H 5,5; N 5,1; trouvé %, C 83,2; H 5,6; N 5,1). L'*acétamino-6 méthoxy-12 chrysène*, préparé par action de l'anhydride acétique (2 cm³) sur l'amine (IV) (0,4 g) en milieu acide acétique (25 cm³; 30 mn de chauffage au reflux) cristallise de l'acide acétique en fines aiguilles incolores, F 295° ($C_{21}H_{17}NO_2$, calculé %, C 80,0; H, 5,4; N 4,4; trouvé %, C 79,9; H 5,3; N 4,3).

Amino-6 hydroxy-12 chrysène (II). — Ce composé, très instable, s'obtient aisément en déméthylant l'amine (IV) (0,5 g) par l'acide bromhydrique (à 40 %; 4 cm³) dans l'acide acétique (40 cm³; 1 h 30 mn de chauffage au reflux); le précipité qui se forme par addition de soude aqueuse diluée jusqu'à pH 7 doit être recristallisé à l'abri de l'air et de la lumière (dans l'éthanol), et l'on obtient ainsi des prismes beiges, très oxydables, F 309-310° (avec décomp.) ($C_{18}H_{13}NO$, calculé %, N 5,4; trouvé %, N 5,2).

Acétamino-6 hydroxy-12 chrysène. — Ce composé est également un métabolite possible de l'amino-6 chrysène, étant donné que cette dernière amine est acétylée en partie dans l'organisme, l'acétamino-6 chrysène ayant été isolé des fœces de Rat traité à l'amino-6 chrysène (⁹). La méthode de synthèse consiste à déméthyler directement l'acétamino-6 méthoxy-12 chrysène (0,2 g) par l'acide bromhydrique en milieu acétique, comme dans le cas de la préparation du composé (II). Ici encore, il s'agit d'une substance très oxydable, cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles incolores, F 316° (avec décomp.), devenant rapidement grises à l'air et à la lumière ($C_{20}H_{15}NO_2$, calculé %, C 79,7; H 5,0; N 4,6; trouvé %, C 79,5; H 5,1; N 4,5).

En conclusion de notre recherche, on peut dire que le méthoxy-6 chrysène subit la nitration en position 12, ce qui permet de synthétiser de nombreux dérivés 6, 12-disubstitués du chrysène, dont certains sont susceptibles de présenter un intérêt biologique en relation avec l'activité cancérostatique de l'amino-6 chrysène.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(¹) G. Rudali, N. P. Buu-Hoï et A. Lacassagne, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2020; G. Rudali et N. P. Buu-Hoï, *Rev. d'Hématologie*, 10, 1955, p. 28.

(²) Groupe européen du Cancer du Sein, *Europ. J. Cancer*, 3, 1967, p. 75.

(³) R. Hugonot, Communication E-32, *Proceedings 3rd Internat. Congr. Chemotherapy*, Stuttgart, 1963; Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1964.

(⁴) N. P. Buu-Hoï, B. Q. Huong, T. Lu-Y et Ch. V. Tuong, *Chemotherapia*, 4, 1962, p. 31 et 413; *Bull. Acad. Nat. Médecine*, 146, 1962, p. 313.

(⁵) P. Payet, M. Sankalé, O. Bao et A. M. Saw, *Bull. Acad. Nat. Médecine*, 147, 1963, p. 279.

([6]) N. P. Buu-Hoï, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 721; N. P. Buu-Hoï et Ph. Mabille, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 795; Ph. Mabille et N. P. Buu-Hoï, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4911; *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 1937.

([7]) M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2947.

([8]) N. P. Buu-Hoï, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 1396.

([9]) Communication personnelle du Dr. N. B. Giao, National Cancer Institute, Bethesda (Maryland), U. S. A.

(*Institut Lannelongue de Recherches sur la Cancérogenèse chimique et hormonale,*
27, *rue Diderot,* 92-*Vanves,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques diméthyl-2.5 pyrroles N-substitués.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par Georges Champetier.

L'interaction spectrale des noyaux pyrrolique et benzénique est assez forte pour les diméthyl-2.5 pyrroles N-arylés et faible pour les diméthyl-2.5 pyrroles N-aminoarylés et N-aminoaroylés.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les dérivés des arylamines [1], des aryl- et aroyl-hydrazines [2] d'une part, et sur les dérivés des pyrroles condensés [indole [3], etc.] d'autre part, j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques dérivés des pyrroles N-substitués du type (I) :

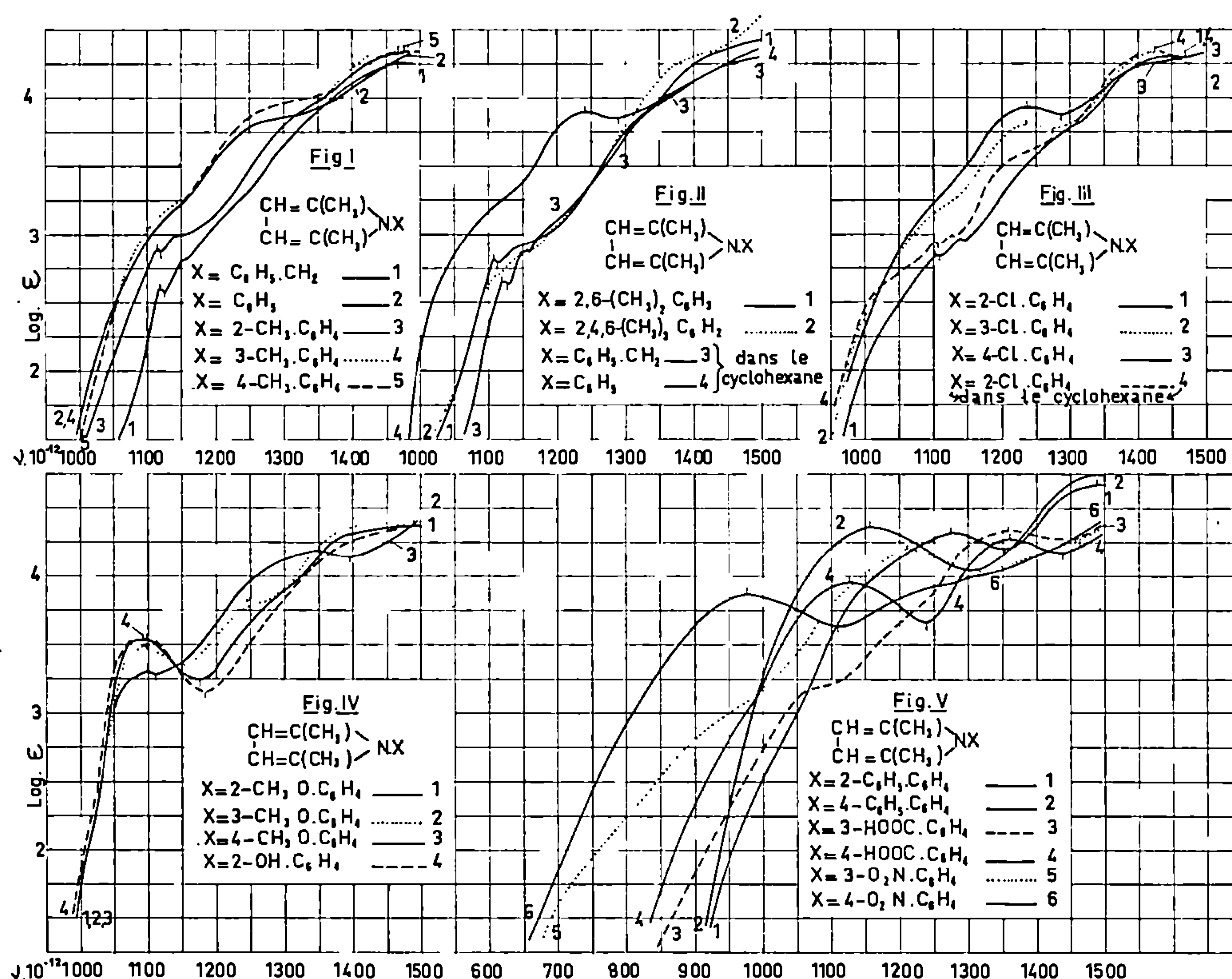
(I) 

où R_2, R_3, R_4 et R_5 = H, alkyle, aryle; X = H, alkyle, aryle, OH, NH_2 et les dérivés de ces auxochromes (alkylés, arylés et aroylés).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [4] des *diméthyl*-2.5 *pyrroles* N-*substitués* avec les substituants suivants : *benzyle* [$É_{28}$ 155°; 45° [5]] [6], *phényle* (54°) et ses dérivés : *méthyl*-2- ($É_{19}$ 126°), *méthyl*-3- ($É_{24}$ 147°), *méthyl*-4- ($É_{26}$ 150°; 49°), *diméthyl*-2.6- ($É_{23}$ 130°), *triméthyl*-2.4.6- ($É_{19}$ 137°), *chloro*-2- ($É_{23}$ 143°; 27°), *chloro*-3- (53°), *chloro*-4- (49°), *phényl*-2- (104°), *phényl*-4- [67°; (h + é)], *méthoxy*-2- (67°; f.), *hydroxy*-2- (98°; f. (c)], *méthoxy*-3- ($É_{20}$ 158°-160°), *méthoxy*-4- (62°), *carboxy*-3- (148°), *carboxy*-4- (207°, 213°; f.), *nitro*-3- (86°; f. jaunes), *nitro*-4-*phényle* (146°; f. jaune-verts), *anilino* (92°; f.) et ses dérivés : *méthyl*-2- (116°), *méthyl*-3- ($É_{20}$ 170°), *méthyl*-4- ($É_{17}$ 160°; 57°), *N-méthyl*- (46°), *N-benzyl*- (103°; f.), *N-phényl*- (88°; f.), *trichloro*-2.4.6 [143°; (é + h)], *nitro*-2- (134°; aig. spathoïdes jaune citron), *nitro*-4- (115°; aig. jaunes) et *dinitro*-2.4 *anilino* (177°; aig. spathoïdes jaune orangées), *benzamino* (185°) et ses dérivés : *nitro*-2- (214°; prismes jaunâtres avec changement de couleur vers 180°), *nitro*-3- (197°; prismes jaunâtres) et *nitro*-4 *benzamino* (243°; prismes jaune-verts) ainsi que la préparation et l'absorption du *carbonyl-bis* (*amino*-1 *diméthyl*-2.5 *pyrrole* (380°; f.) et de la *bis-nitro*-2 *phénylhydrazone de l'acétonyl-acétone* (248°; aig. rouges).

Ces produits ont été synthétisés par réaction à l'ébullition des quantités équimoléculaires de l'acétonylacétone et des bases correspondantes (benzyl- et aryl-amines, aryl- et aroyl-hydrazines) en solution alcoolique ou hydro-alcoolique, acidifiée, souvent, avec CH_3 CO.OH, et, en plus, par chauf-

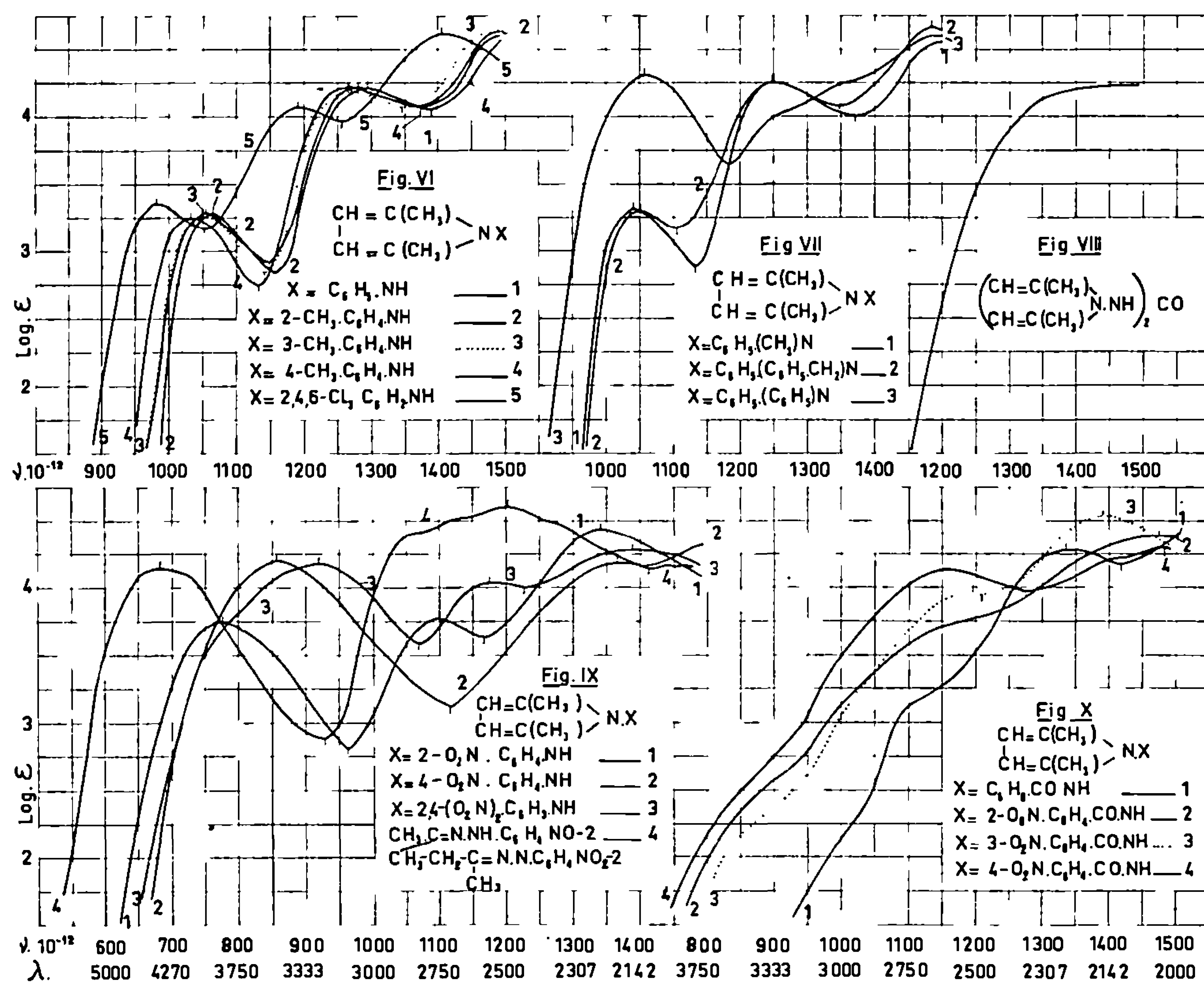
fage à l'ébullition de cette dicétone avec les alkyl-, alkoxy- et chloro-anilines (Rdt, en général, presque quantitatif). Les dérivés N-anilino- et N-benzamino-pyrroliques ont été, également, préparés par chauffage des solutions alcooliques acidifiées des hydrazones N-substituées correspondantes de l'acétonylacétone (recherches inédites). La réactivité de l'aniline avec l'acétonylacétone est, dans les conditions utilisées, affaiblie par les orthosubstitutions, surtout par les diorthosubstitutions, et, dans le cas



des trichloro-2.4.6- et nitro-aniline, annulée. Les pyrroles N-alkylés et N-arylés sont, en général, instables, avec formation, dans certains cas, des produits rouges (diméthyl-2.5 pyrrol-N-carboxy-2′ phénylé, F_{inst} 355°, etc.) ou noirs en cours d'étude. L'instabilité des pyrroles N-substitués croît, en général, avec la nature du substituant suivant l'ordre : benzamino < anilino < phényle, les dérivés nitro de ces radicaux étant bien plus stables que les autres dérivés correspondants; ceci est, dans une certaine mesure, en accord avec le degré d'interaction spectrale des noyaux pyrrolique et benzénique.

En accord avec l'effet d'anticonjugaison des deux méthyles en positions 2 et 5 sur les dérivés pyrroliques étudiés et la synergie des effets d'anticonjugaison dans certaines conditions, les principales relations spectrales qualitatives entre ces dérivés sont, en général, analogues à celles

observées pour les arylamines (¹) et les aryl- et aroyl-hydrazines N-substituées correspondantes (²). En plus, notons que, comme il était à pressentir, l'absorption, surtout dans la région au-deçà de (1300), des bis-hydrazones N-substituées de l'acétonylacétone, à peu près égale à celle des hydrazones N-substituées correspondantes en concentration double, est bien plus importante que l'absorption des amino-1 diméthyl-2.5 pyrroles N-amino-substitués correspondants (*fig.* 9). Les (PyN | Z. Ar) (où PyN = dimé-



thyl-2.5 pyrryl-, Z = CH_2, NH, NR, NH.CO) sont, comme il était à pressentir (⁷), *faibles*; l'absorption des substances correspondantes (*fig.* 6-10) est, principalement, conditionnée par celle des composés Ar. ZH. Par contre, les (PyN | Ar) sont bien plus forts que les (PyN | Z. Ar); très différents des (Y'.(Y)N | Ar) (où Y = H, alkyle, phényle; Y' = phényle, vinyle, cyclohexényle, etc.), ils peuvent, entre autres, se rapprocher, dans une certaine mesure, des (CH_3 CO.(CH_3) N | Ar) correspondants. En particulier, on constate que :

1° L'absorption des diméthyl-2.5 pyrroles N-arylés (*fig.* 1-5) est constituée par trois systèmes de bandes A (au-deçà de 1200), B (1200-1350) et C (au-delà de 1350). L'absorption de ces composés au-deçà de (1250) peut, en première approximation, être attribuée au noyau aromatique et

à ses perturbations provoquées par le reste de la molécule. Mais la répartition de l'absorption au-delà de (1250) dans les parties de la molécule arylpyrrolique est délicate par suite des interactions spectrales dans cette région des noyaux benzénique et pyrrolique et insuffisamment connues à l'état actuel.

2° L'effet ortho anomal des substituants transparents du noyau benzénique sur les bandes au-deçà de (1300) est, comme pour les anilines N-dialkylées et N-acylées, très important, contrairement à ce qu'on constate pour l'effet des mêmes substituants du phényl-1 du triphényl-1.2.5 triazole-1.3.4 (8).

3° La fréquence du maximum A des diméthyl-2.5 pyrroles N-méthoxyphénylés et N-hydroxyphénylés est sensiblement identique à celle du phénol.

4° L'absorption du carbonyl-bis (amino-1 diméthyl-2.5 pyrrole) est, comme il était à pressentir, voisine, à l'intensité près, de celle de l'amino-1 diméthyl-2.5 pyrrole.

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité des relations précédentes.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 1057 et références de ce Mémoire.

(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 933 et références de ce Mémoire.

(3) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 569; *Praktika de l'Académie d'Athènes*, 15, 1940, p. 454.

(4) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées dans l'alcool à 95 % et dans le cyclohexane aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000. Les absorptions cyclohexaniques étant, en général, voisines des absorptions alcooliques, ce sont ces dernières qui sont données, sauf indication contraire.

(5) Le point de fusion lent donné entre parenthèses [éventuellement après le point d'ébullition (É)] coïncide pratiquement, en général, avec le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne, sauf indication contraire.

(6) Les composés étudiés purifiés par distillation (s'ils sont distillables) et par cristallisation dans le méthanol, souvent dilué, et, en plus, certains dans des solvants appropriés, éther (é), cyclohexane (c) ou hexane (h) se présentent sous forme d'aiguilles (aig.) ou feuillets (f.) *incolores*, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie et l'interprétation de l'absorption des composés étudiés seront données dans un mémoire ultérieur.

(7) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 86.

(8) *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 75.

(*Laboratoire de Chimie organique I
de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du dérivé* N-*dinitro*-2.4 *phényle épimino*-3.4 *méthyl*-2 *dihydro*-2.5 *furanne*. Note (*) de Mlle **Jeannine Cleophax**, MM. **Victorin Ratovelomanana** et **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les ditosyloxy-3.4 *cis* et *trans* méthyl-2 tétrahydrofurannes 4 et 7 ont été préparés par action du nickel de Raney sur les dérivés formyl-2 dithioacétal correspondants, 2 et 5. L'azide 8 a été ensuite obtenu par action de l'azothydrate de sodium sur 4 : la réduction de 8, catalytiquement ou par $NaBH_4$, a permis d'arriver à l'épimine 9, isolée comme dérivé cristallin N-dinitro-2.4 phényle 10.

Depuis un certain temps, nous nous sommes intéressés aux systèmes époxydo et épiminofurannosiques et tétrahydrofuranniques, qui sont susceptibles d'avoir une activité contre les cellules malignes [(1) à (5)].

Dans la littérature, une grande variété d'épimines glucidiques en chaîne ouverte [(6), (7), (8)] ou en série pyrannosique [(9) à (18)] ont été décrites. Cependant, quand nous avons commencé ce programme. il n'était pas connu d'épimine furannosique. Un dérivé de cette sorte a été décrit depuis par Baker et Hullar (19).

Dans les deux séries, furannosique et tétrahydrofurannique, nous avons examiné précédemment l'action de différents réactifs pouvant conduire à partir d'un azidosulfonate vicinal *trans* à l'épimine. Il semble qu'il soit difficile, *a priori*, de savoir quel sera le réactif le plus approprié. L'hydrate d'hydrazine en présence de nickel de Raney qui était connu pour donner l'épimine avec un bon rendement en série pyrannosique (10) a conduit à des résultats très variables [(3), (5)]. Aussi a-t-on souvent préféré, comme d'autres auteurs (8), la réduction par l'hydrure de lithium aluminium qui semble être une méthode plus générale.

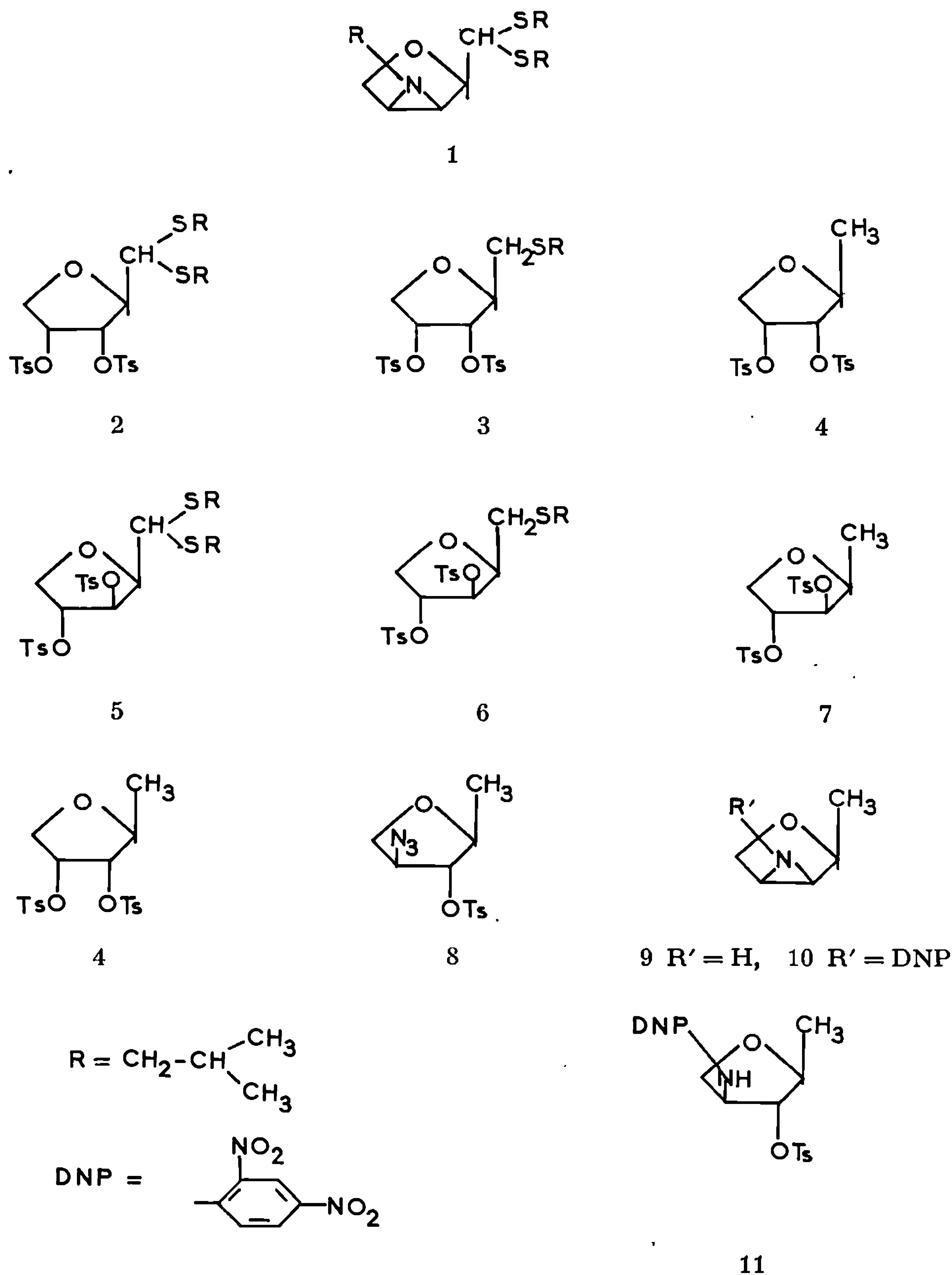
On a remarqué d'autre part que lors de l'hydrogénation catalytique de certains composés azido-4 tosyloxy-3 tétrahydrofuranniques, la formation de l'amine est suivie, *in situ*, de la cyclisation en épimine (3) et il était intéressant de voir si d'autres substances du même type se comportaient pareillement.

Nous décrivons dans cette Note la synthèse de l'épimino-3.4 méthyl-2 dihydro-2.5 furanne 10.

On aurait pu utiliser l'épimino-3.4 formyl-2 dihydro-2.5 furanne diisobutyl dithioacétal 1 décrit précédemment (3). Mais le traitement de ce composé par le nickel de Raney dans l'éthanol n'a donné pratiquement que des produits de décomposition.

Une autre possibilité pour aboutir à l'épimine 10 nécessitait la préparation intermédiaire du dérivé 4.

Le dithioacétal 2 a donc été traité par un nickel de Raney « âgé » dans l'éthanol à l'ébullition pendant 18 h. On a constaté que deux produits étaient



formés : le composé majeur est le ditosyloxy-3.4 méthyl-2 tétrahydrofuranne 4 attendu, isolé après séparation par cristallisation dans l'éthanol avec un rendement de 30 % [F 95-97°; $[\alpha]_D$ — 69° (méthanol; c = 0,78)]. La structure du produit mineur, établie à partir des données phy-

siques, correspond au thioéther 3 cristallisant dans l'éthanol en aiguilles blanches avec un rendement de 23 % [F 85-86°; $[\alpha]_D$ — 57° (chloroforme; $c = 1{,}13$)].

Lorsqu'on a remplacé l'éthanol par le diméthoxy-1.2 éthane, on a isolé le dérivé méthyl 4 presque exclusivement, alors qu'en effectuant la réaction dans le méthanol on augmente la proportion de thioéther 3 par rapport à 4 (rendements respectifs : 40 et 20 %). Ce thioéther 3 peut être un produit intéressant pour d'autres synthèses. Il semble qu'il soit formé tout d'abord au cours de la réaction. Il subit ensuite une désulfuration en dérivé méthyl 4. Le groupe tosyloxy s'est révélé parfaitement résistant dans ces conditions à une coupure, soit entre le carbone et le soufre, soit entre le soufre et l'oxygène.

Le dérivé ditosyloxy-3.4 *trans* méthyl-2 tétrahydrofuranne 5 a été traité dans les mêmes conditions que 2, et les mêmes résultats ont été observés. Le thioéther 6, cristallisé dans l'éthanol [F 88-89°; $[\alpha]_D$ + 77° (chloroforme; $c = 0{,}92$)] a pu être isolé lorsque la réaction est effectuée dans le méthanol avec un nickel de Raney « âgé » (rendement 39 %). Dans l'éthanol, on arrive après 18 h à un mélange de 6 et du dérivé méthyl 7. Par un deuxième traitement de ce mélange de 6 et 7, le composé 7, presque pur, peut être obtenu ; il est cristallisé dans l'éthanol avec un rendement de 40 % [F 101-103°; $[\alpha]_D$ + 46° (méthanol; $c = 1{,}03$)].

Le groupe sulfonyloxy en C-4 du dérivé 4 peut être déplacé facilement par l'ion N_3, à 120°, dans le N, N-diméthylformamide, par un processus SN_2. L'azide 8 est isolé comme un liquide mobile distillable [$É_{0,01}$ 200°; $[\alpha]_D$ + 8° (chloroforme; $c = 1{,}06$)]. Comme on l'a déjà remarqué dans cette série [20], il n'est pas possible de remplacer le groupe sulfonyloxy en C-3 même en élevant la température de la réaction jusqu'à 160°.

L'hydrogénation catalytique de l'azide 8 en présence de platine d'Adams conduit à un mélange de deux amines. Après traitement de ce produit brut par le dinitro-2.4 fluorobenzène, on peut isoler deux dérivés N-dinitro-2.4 phényle. Le plus abondant cristallise dans l'éthanol et correspond au dérivé de l'épimine 10, rendement 30 % [F 197-198°; $[\alpha]_D$ — 236° (chloroforme; $c = 0{,}98$)]. Une quantité faible du dérivé 11 a été obtenue à l'état pur après séparation par chromatographie sur couche mince préparative [F 121-123°; $[\alpha]_D$ + 26° (chloroforme; $c = 1{,}24$)].

On peut constater que, dans ce cas, la cyclisation en épimine au cours de l'hydrogénation catalytique est moins favorisée que lorsque se trouve en C-2 un substituant benzoyl-oxyméthyle [3].

Au contraire, la réduction de l'azide 8 par $NaBH_4$ dans l'isopropanol à reflux a fourni l'épimine 9, isolée comme dérivé N-dinitro-2.4 phényle 10, avec un rendement de 75 %. Cette méthode de préparation d'une épimine

semble donc particulièrement intéressante par sa facilité de mise en œuvre et son rendement excellent [(21), (22)].

(*) Séance du 29 mars 1971.

(1) J. Cleophax, S. D. Gero et R. D. Guthrie, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 567.

(2) J. Cleophax, J. Hildesheim, A. M. Sepulchre et S. D. Gero, *Comptes rendus*, série D, 266, 1968, p. 720.

(3) J. Cleophax, J. Hildesheim, A. M. Sepulchre et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 153.

(4) J. Cleophax, S. D. Gero et J. Hildesheim, *Chem. Ind.*, 1969, p. 784.

(5) J. Cleophax, S. D. Gero, J. Hildesheim, A. M. Sepulchre, R. D. Guthrie et C. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 1385.

(6) H. Paulsen et D. Stoye, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 820; H. Paulsen et G. Steinert, *Ibid.*, 103, 1970, p. 475.

(7) H. Seeki, T. Iwashiga et E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 16, 1968, p. 188.

(8) A. D. Barford et A. C. Richardson, *Carbohyd. Res.*, 14, 1970, p. 217 et 231.

(9) J. E. Christensen et L. Goodman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1969, p. 4738.

(10) R. D. Guthrie et D. Murphy, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5288.

(11) D. H. Buss, L. Hough et A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5295.

(12) A. D. Barford et A. C. Richardson, *Carbohyd. Res.*, 4, 1967, p. 408.

(13) Y. Ali, A. C. Richardson, C. F. Gibbs et L. Hough, *Carbohyd. Res.*, 7, 1968, p. 255.

(14) C. F. Gibbs, L. Hough, A. C. Richardson et J. T. Jebbes, *Carbohyd. Res.*, 8, 1968, p. 405.

(15) B. R. Baker et T. Neilson, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1047, 1051 et 1057.

(16) D. H. Buss, L. Hough et A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2736.

(17) R. D. Guthrie et D. Murphy, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3828.

(18) R. D. Guthrie et D. King, *Carbohyd. Res.*, 3, 1966, p. 128.

(19) B. R. Baker et T. L. Hullar, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4053.

(20) J. Cleophax, J. Hildesheim, R. E. Williams et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1415.

(21) Les composés décrits dans ce Mémoire ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

(22) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oses aminés acycliques : synthèse totale d'un dérivé en chaîne droite de l'acide muramique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Coat**, **Jean-Michel Petit** et **Pierre Sinaÿ**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Par une série de protections et de déprotections classiques en chimie des glucides nous avons effectué la synthèse, à partir du chlorhydrate de D-glucosamine, d'un dérivé acyclique de l'acide muramique, ayant seul son groupement hydroxyle sur le carbone 4 de libre. Un tel composé devrait réagir facilement avec un halogénose lors d'une condensation de Köenigs-Knorr.

L'acide N-acétyl-β-D-glucosaminyl-(1 — 4)-N-acétyl muramique est très vraisemblablement le diholoside de base du glycanne de la paroi de nombreuses bactéries ([1]). Dans le cadre d'un programme de synthèse totale de ce composé, il est donc nécessaire de disposer d'un dérivé de l'acide muramique ayant seul son groupement hydroxyle en position 4 de libre. De plus, il est connu qu'un tel groupement — dans le cas d'un glucopyrannoside de conformation C 1 — a une réactivité faible, attribuable à un empêchement stérique dû à des substituants adjacents ([2]). Dans ces conditions, nos recherches se sont orientées vers la synthèse d'un dérivé en chaîne droite, pour lequel la position 4 est généralement plus accessible ([3]).

Un composé acyclique de la glucosamine, ayant seul son groupement hydroxyle en 4 de libre, a été utilisé par Heyns, Propp, Harrison et Paulsen ([4]) pour la synthèse de diholosides aminés. Il s'agit de l'acétal diéthylique de l'amino-2 N.O-carbonyl-2.3 désoxy-2 O-isopropylidène-5.6 D-glucose (I). Ce composé cristallin, qui se prépare en quatre étapes à partir du chlorhydrate de glucosamine [([4]), ([5])], a été notre point de départ pour une synthèse de (VI).

Ainsi, le composé (I) est dibenzylé dans le dioxanne, au moyen de bromure de benzyle en présence d'hydrure de sodium, donnant le composé (II), avec un rendement de 80 %, $\acute{E}_{0,3}$ 245°, $[\alpha]_D^{25}$ — 51° (c = 0,96, chloroforme ([6]).

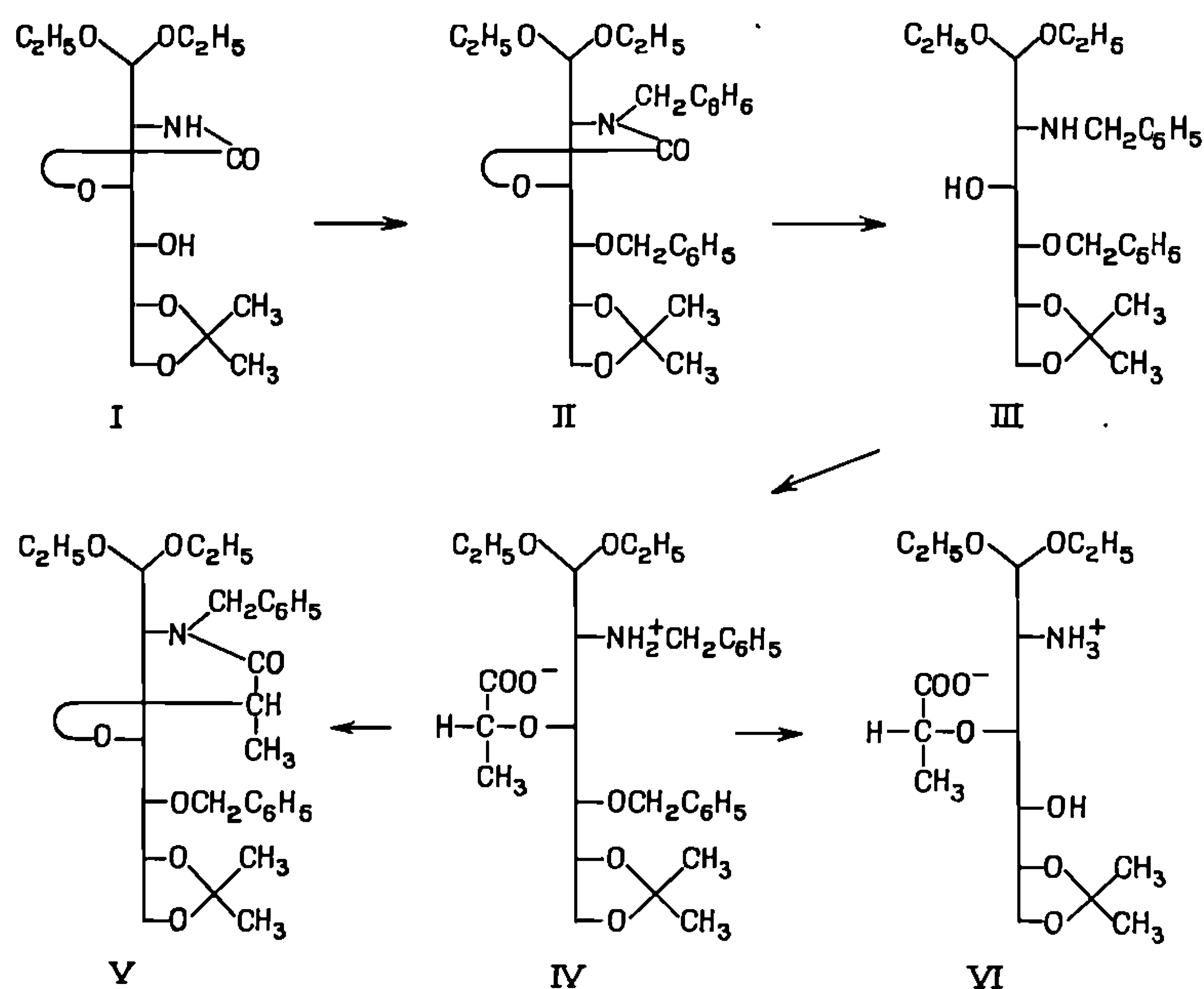
Spectre infrarouge ([7]) (film) : (C = O, amide I d'une oxazolidinone), 1755 F; (C_6H_5), 3 080 f, 3 060 f, 3 030 f, 1605 f, 1500 m, 700 F; (éther), 1065 F; spectre de RMN : 10 protons aromatiques.

Il n'a pas été possible de préparer sélectivement un dérivé mono O-benzylé de (I); l'emploi d'un seul équivalent d'hydrure de sodium livre principalement le composé mono-N-benzylé, F 74-76°, $[\alpha]_D^{25}$ — 44°,6

($c = 1{,}26$, chloroforme); spectre de RMN : 5 protons aromatiques, un hydrogène hydroxylique à $\delta = 5{,}55$ (doublet, $J \sim 7{,}5$).

L'ouverture du cycle oxazolidinone de (II), dans la potasse alcoolique, donne (III), avec un rendement de 80 %, $\acute{E}_{0,1}$ 225°, $[\alpha]_D^{26} + 15°{,}2$ ($c = 1{,}33$, chloroforme).

Spectre infrarouge (film) : (OH), 3 500 m; (NH), 3 340 m; (C_6H_5), 3 080 f, 3 060 f, 3 030 m, 1605 f, 1600 m, 735 F, 700 F; (éther), 1060 F.

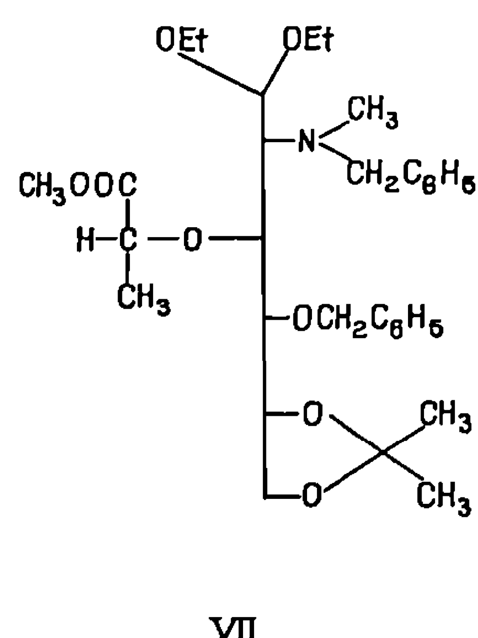


Une condensation avec de l'acide L-α-chloropropionique [8] dans le dioxanne en présence d'hydrure de sodium, donne (IV), avec un rendement de 50 %, F 131-132°, $[\alpha]_D^{20} + 9°$ ($c = 1$, méthanol).

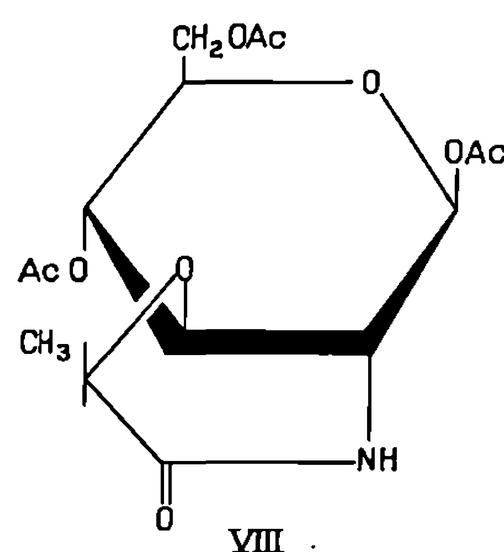
Spectre infrarouge (nujol) : (OH), 3 470 m; (C_6H_5), 3 080 f, 3 060 f, 3 030 f, 1500 m, 755 m, 700 F; (ion carboxylate), 1565 F.

Par action du diazométhane, (IV) est transformé en deux composés qui ont été isolés à l'état pur et caractérisés. L'un, cristallisé dans l'hexane est l'one-3-morpholine (V), F 90°. Une telle cyclisation a déjà été observée dans le cas de dérivés pyrannosiques de l'acide muramique [9]. L'autre, non cristallin, est le composé (VII), identifié spectroscopiquement et par transformations en divers dérivés. Une réduction catalytique de (IV), en présence de palladium sur charbon, donne le composé (VI), avec un rendement de 40 %, F 153,5-154°, $[\alpha]_D^{20} + 12°$ ($c = 0{,}51$, méthanol). Spectre infrarouge (nujol) : (ion carboxylate), 1560-1600 F. Les eaux-mères de la cristallisation contiennent l'amide interne de (VI), qui se forme facilement par chauffage. Spectre infrarouge (film) : (amide I), 1665 F.

Par hydrolyse chlorhydrique (HCl 6 N, 30 h à 100°), (VI) donne un composé réactif à la ninhydrine dont la migration, lors de chromatographies sur papier dans différents solvants, est identique à celle d'un échantillon d'acide muramique. De plus, par chauffage puis hydrolyse acétique, (VI) est converti en l'amide interne de l'acide muramique qui,



VII



VIII

par acétylation, donne le composé (VIII), F 224-226°, identique à un échantillon authentique [10].

(*) Séance du 14 avril 1971.

(1) N. SHARON, T. OSAWA, H. M. FLOWERS et R. W. JEANLOZ, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 223.

(2) J. M. WILLIAMS et A. C. RICHARDSON, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 1369.

(3) E. J. C. CURTIS et J. K. JONES, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 358.

(4) K. HEYNS, K. PROPP, R. HARRISON et H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 2655.

(5) M. W. WHITEHOUSE, R. W. KENT et C. A. PASTERNAK, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2315.

(6) Les composés décrits ont fourni des analyses centésimales en accord avec les structures proposées.

(7) Fréquences infrarouge données en cm^{-1}. Abréviations : F, fort; m, moyen; f, faible. Seules les fréquences caractéristiques des groupes sont données.

(8) P. SINAŸ, P. H. GROSS et R. W. JEANLOZ, Synthèse non encore publiée.

(9) P. SINAŸ, J. M. PETIT et R. W. JEANLOZ, *Abstr. Papers 7th Intern. Symp. Chem. Natural Products* (Riga), 1970,D 21.

(10) P. SINAŸ, J. M. PETIT, C. MERSER et R. W. JEANLOZ, résultats non encore publiés.

(Laboratoire de Chimie des Composés biologiques, Faculté des Sciences 91-Orsay, Essonne;
et Laboratoire de Biochimie structurale, U. E. R. de Sciences exactes et naturelles, 45-Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle du benzo-2.3 dioxa-1.8 octahydronaphtalène.* Note (*) de Mme **Michèle Lissac-Cahu**, MM. **Gérard Descotes**, **Jean Delmau** et **Jean Duplan**, présentée par M. Henri Normant.

Le benzo-2.3 dioxa-1.8 octahydronaphtalène *cis* est plus stable que l'isomère *trans* d'environ 0,84 kcal/mole, mais ne semble pas présenter de conformation privilégiée.

Une précédente publication relative à l'équilibration du dioxa-1.8 décahydronaphtalène ([1]) indiquait la présence majoritaire de l'isomère *cis* (55 %) interprétée à l'aide de l'effet anomère. L'introduction d'un système aromatique sur le cycle fusionné supprime des interactions stériques et devrait favoriser cet effet. Cette Note a pour objet de préciser l'équilibre conformationnel de l'isomère *cis* du benzo-2.3 dioxa-1.8 octahydronaphtalène 1 grâce à une étude de l'équilibration *cis-trans* de 1 à diverses températures.

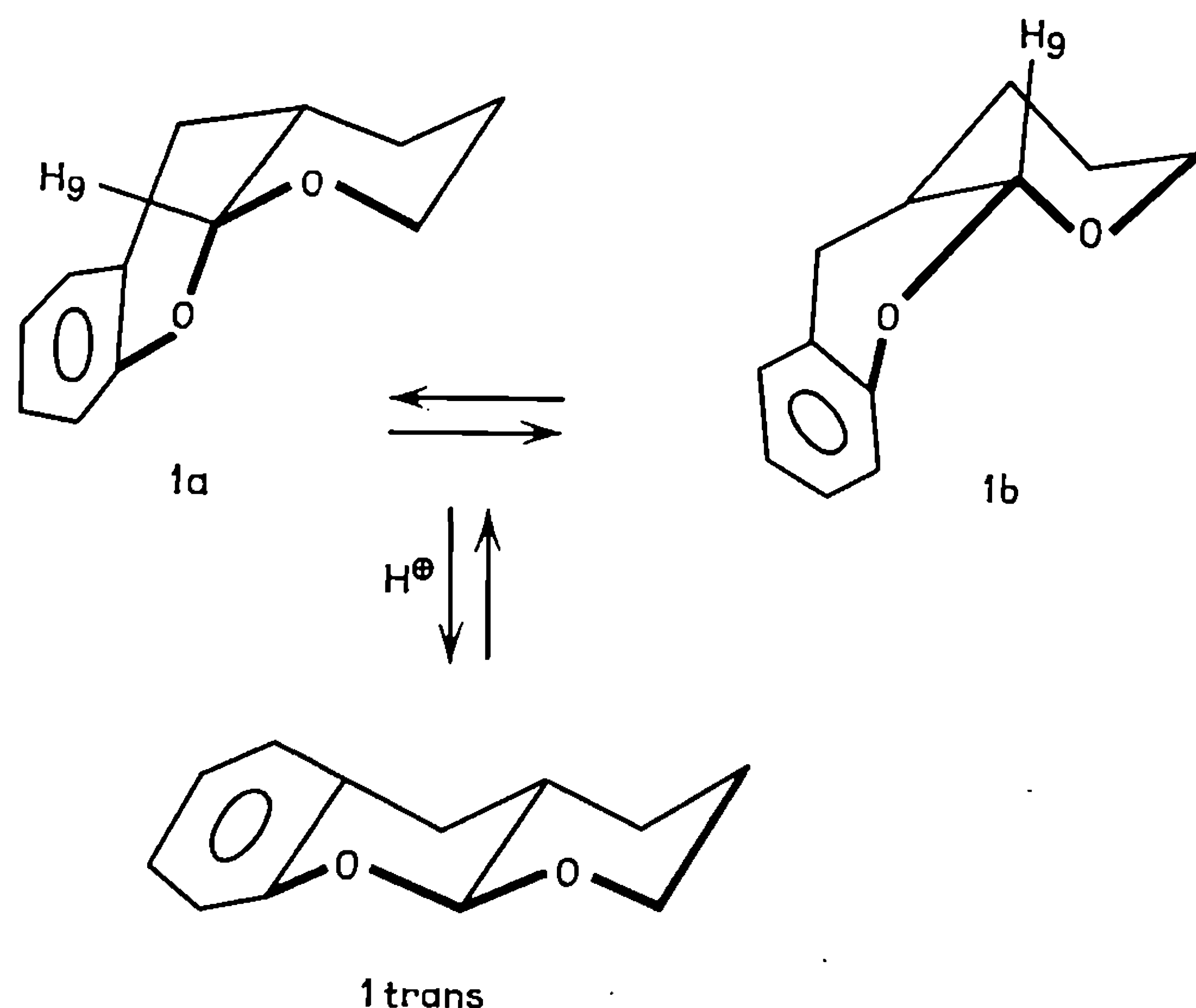
A. Équilibration de 1. — Le benzo-2.3 dioxa-1.8 octahydronaphtalène 1 est préparé par synthèse diénique entre la saligénine et le dihydropyranne à 170°C (Rdt 45 %). La présence d'une jonction *cis* pour 1 se traduit en RMN par un déblindage prononcé du proton anomère H_9 ($\delta_{H_9} = 5{,}13.10^{-6}$) et un faible couplage (J = 2,3 Hz) comparativement aux données RMN du proton de jonction du dérivé 1 *trans*, obtenu par équilibration avec l'acide paratoluène sulfonique ($\delta_{H_9} = 4{,}5.10^{-6}$; J = 7,4 Hz).

La méthode utilisée ultérieurement pour l'analyse conformationnelle de 1 *cis* nécessite une haute précision du dosage des isomères *cis-trans* à deux températures différentes. Les mesures faites à 30 et 117°C sur un grand nombre d'essais ont permis un traitement statistique des résultats. Les valeurs obtenues sont à :

30°C : 20,1 ± 0,1 de 1 *trans*, $G_{30} = 837 \pm 3$ cal/mole;
117°C : 22,5 ± 0,1 de 1 *trans*, $G_{117} = 962 \pm 4$ cal/mole.

Le fort pourcentage d'isomère 1 *cis* observé indique déjà que cette configuration est plus favorisée que dans le dioxa-1.8 décahydronaphtalène. Les conformations 1 *a* et 1 *b* possibles se différencient par la position *axiale* (1 *a*) ou *équatoriale* (1 *b*) du cycle chromannique au niveau du carbone anomère substitué du cycle tétrahydropyrannique. La recherche d'une éventuelle conformation privilégiée pour 1 *cis* n'a pu être réalisée à basse température du fait de la cristallisation du composé 1, même dans les solvants employés dans l'analyse RMN de systèmes oxygénés voisins ([2]).

Les précédents résultats de l'équilibration de 1 ont été utilisés dans la détermination de l'équilibre conformationnel $1a \rightleftharpoons 1b$.



B. ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL $1a \rightleftharpoons 1b$. — En supposant que la valeur ε représente la différence d'énergie entre les deux conformères *cis* 1 *a* et 1 *b* et que ΔE correspond à la différence d'énergie entre 1 *trans* et la conformation la plus stable de 1 *cis*, les niveaux d'énergie des trois composés du mélange d'équilibration sont donnés par le schéma I. La différence d'énergie libre entre les isomères *cis* et *trans* ΔG, est reliée aux fonctions de partition des formes *cis* et *trans* par l'équation

$$\Delta G = \Delta E_0 - RT \operatorname{Log} \frac{Q_{trans}}{Q_{cis}}.$$

L'isomère *trans* ne présente qu'une seule forme, donc $Q_{trans} = 1$.

L'isomère *cis* présente deux conformations, donc

$$Q_{cis} = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}, \qquad \text{d'où} \quad \Delta G = \Delta E_0 + RT \operatorname{Log}\left[1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right].$$

Cette dernière expression dépend de la température et la variation obtenue $\delta(\Delta G)$ entre deux températures T_2(30°C) et T_1(117°C) est donnée par

$$\delta(\Delta G) = RT_1 \operatorname{Log}\left[1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT_1}}\right] - RT_2 \operatorname{Log}\left[1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT_2}}\right].$$

La résolution de cette équation est obtenue en représentant les valeurs $\delta(\Delta G)$ en fonction de ε (*fig.* 2).

La valeur expérimentale $\delta(\Delta G) = \Delta G_{117} - \Delta G_{30}$ qui, pour 1 est de 125 cal/mole correspond à une valeur de ε pratiquement nulle. Les deux conformères 1 *a* et 1 *b* sont donc sensiblement de même énergie. Un calcul d'erreur montre que l'on peut affirmer que la valeur ε ne peut différer de plus de 0,3 kcal/mole.

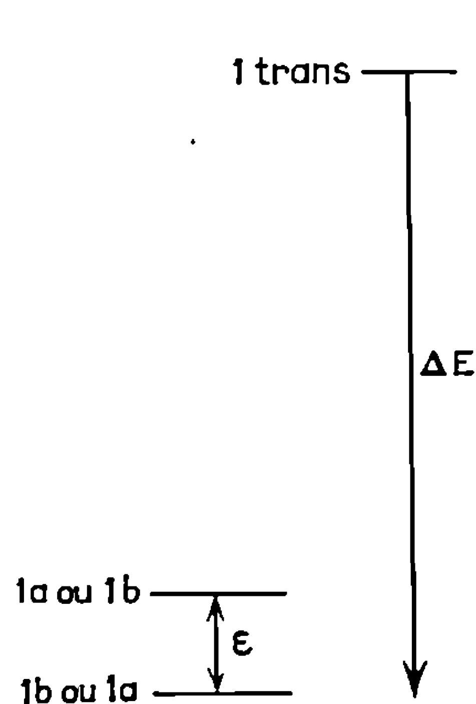


Schéma I.
Niveaux d'énergie
des isomères de 1.

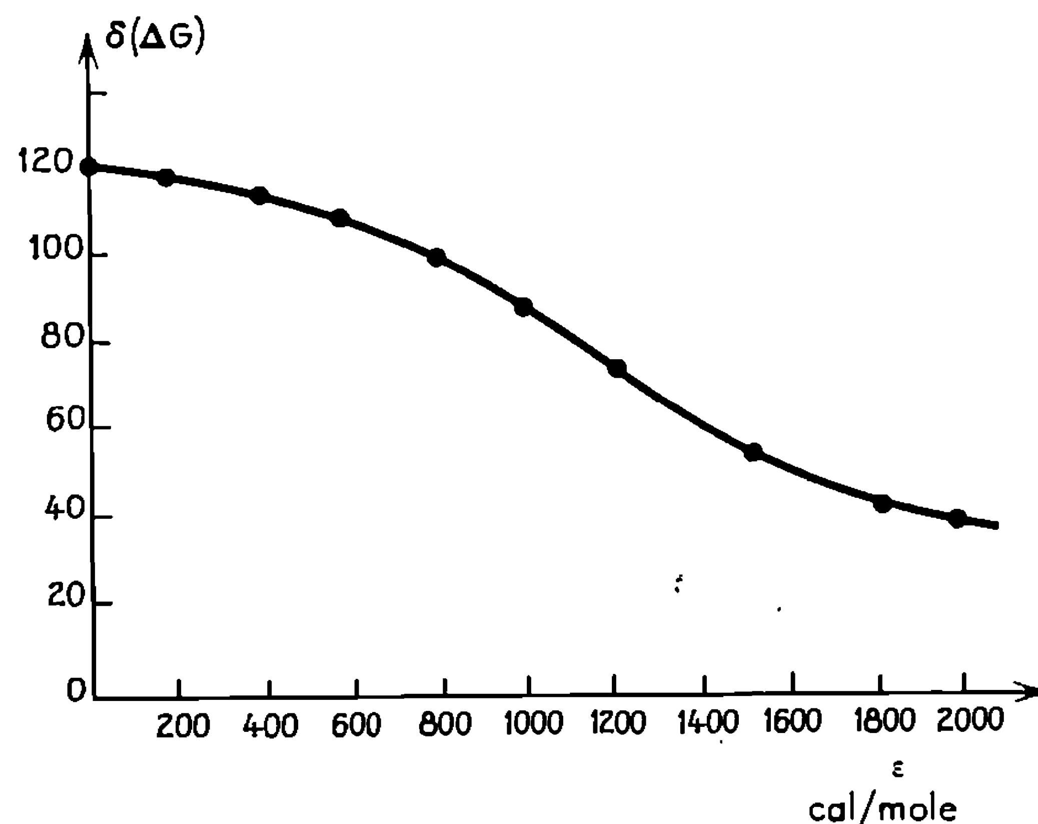


Fig. 2.

En résumé :

— L'isomère *cis* du benzo-2.3 dioxa-1.8 octahydronaphtalène 1 est plus stable que l'isomère *trans* et la différence d'énergie libre est d'environ 0,84 kcal/mole à 30°C. La stabilisation est donc plus importante que pour le dioxa-1.8 décahydronaphtalène.

— Les conformations 1 *a* et 1 *b* de l'isomère *cis* ont pratiquement même énergie puisque leur différence d'énergie libre ne saurait dépasser 0,3 kcal/mole.

(*) Séance du 22 mars 1971.

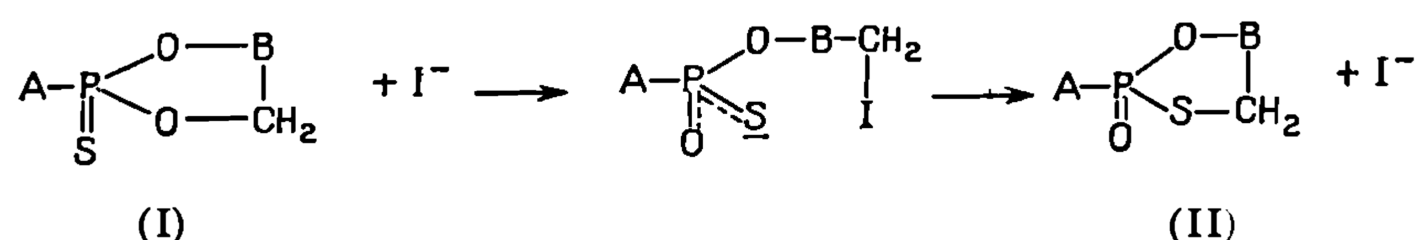
(1) M. Lissac-Cahu, G. Descotes, J. Delmau et J. Duplan, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1240.
(2) G. Swaelens et M. Anteunis, *Bull. Soc. chim. Belges*, 78, 1969, p. 321.

*(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique II
et Laboratoire de Luminescence
et de Spectroscopie hertzienne,
Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation « thiono-thiolo » des alcoxy-2-thiono-2-dioxaphosphorinanes-*1.3.2. Note (*) de MM. **Hoang Phuong Nguyen**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcoxy-2-thiono-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2, par action de la chaleur se transforment en dérivés S-alkyle-2 oxo-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2. Par contre, la présence de $IN(C_2H_5)_4$, conduit selon la nature du radical « alcoxy », soit aux isomères S-alkylés, soit aux oxathiaphosphorinanes-1.3.2, soit au mélange des deux isomères.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les thiono-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2 (I) dont le substituant A n'est pas alkylant (A = Ar, —OAr, —NRR') s'isomérisent en oxo-2-oxathiaphosphorinanes-1.3.2 (II) en présence d'ion I^- selon le schéma

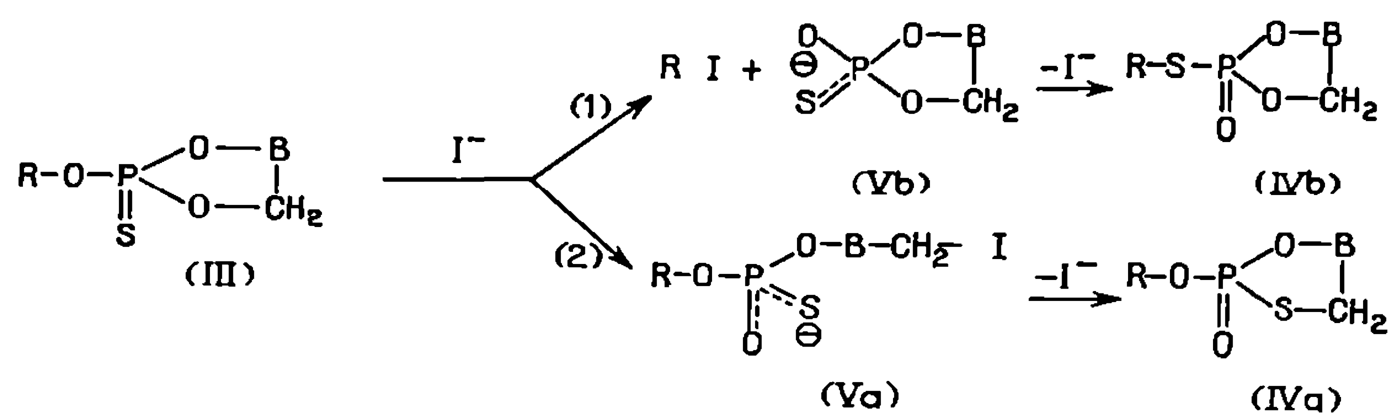


Dans cette Note, nous étudierons l'action de la chaleur et celle de l'ion I^- sur les hétérocycles (I) dans lesquels le substituant A est représenté par un reste alcoxy (III) susceptible de participer à la réaction d'isomérisation.

Conditions expérimentales. — Les expériences ont été réalisées, soit à partir des esters thiono-2 purs (III) (isomérisation thermique), soit sur des solutions molaires de ce composé dans l'acétonitrile et en présence d'iodure de tétraéthylammonium 0,1 M.

L'isomérisation thiono-thiolo (III) → (IV *a*) + (IV *b*) a été facilement suivie par la chromatographie sur couche mince. Toutefois cette technique ne nous renseigne pas sur la nature des isomères obtenus [R_f(IV *a*) ≡ R_f(IV *b*)].

La détermination des structures des isomères (IV *a*) et (IV *b*) formés, ainsi que celle de leurs proportions respectives, ont été résolues par la résonance magnétique nucléaire protonique.



Les tableaux A et B présentent les résultats obtenus.

L'examen de ces tableaux montre que l'ion I^- peut réagir, soit au niveau du carbone en α de la fonction ester endocyclique, soit sur celui du radical alcoyle R pour donner respectivement des diesters intermédiaires (V *a*) et (V *b*), puis les isomères (IV *a*) et (IV *b*) [schémas (1) et (2)].

Dans ces conditions la nature et les proportions des isomères (IV *a*) et (IV *b*) dépendent du caractère électrophile des carbones en α des fonctions ester.

TABLEAU A.

Essais n°	(III). R.	(III). B.	$INEt_4$ en mol. %.	Conditions, opérations.		Rdt (%).	(IV *a*) (%).	(IV *b*). (%).	$\frac{R_f(IV)}{R_f(III)}$.
1...	CH_3	CH_2CH_2	0	7 j	100°	80	0	100	0,35/0,60
2...	CH_3	CH_2CH_2	10	1	80	100	0	100	0,35/0,60
3...	C_2H_5	CH_2CH_2	0	10	100	62 (*)	0	100	0,23/0,50
4...	C_2H_5	CH_2CH_2	10	7	80	72	~10	~90	0,23/0,50
5...	*n*-C_3H_7	CH_2CH_2	10	7	90	66	60	40	0,31/0,64
6...	iso-C_3H_7	CH_2CH_2	10	7	80	61	100	0	0,33/0,62
7...	$CH_2C{\equiv}CH$	CH_2CH_2	0	5	100	100	0	100	0,26/0,48
8...	$CH_2C{\equiv}CH$	CH_2CH_2	10	1	80	100	0	100	–
9...	CH_3		10	12 h	60	100	60	40	0,26/0,52
10...	C_2H_5		10	6	80	62 (*)	100	0	–

(*) Pourcentage des isomères (IV *a*) et (IV *b*) par rapport aux composés (III).

TABLEAU B.

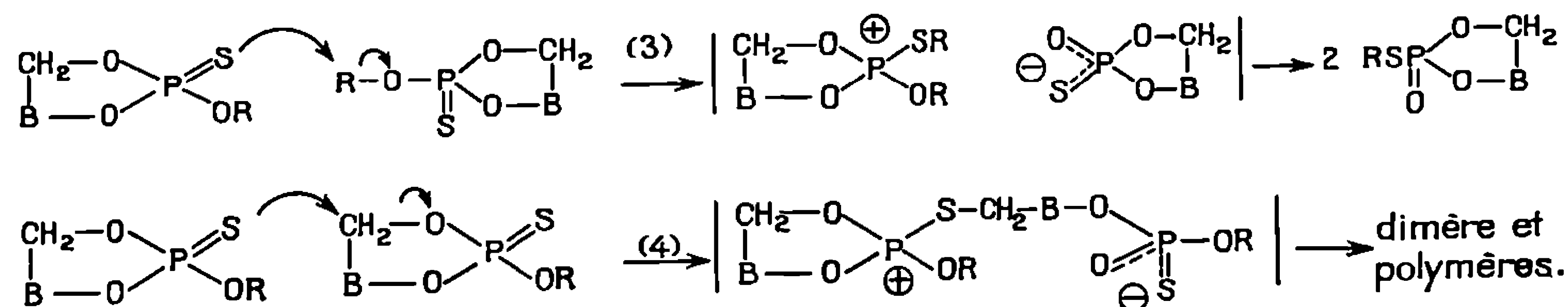
Essais n°	Isomères.	$É_{0,05}$ (°C).	n_D^{20}.	δ en parties par million des groupements caractéristiques.
1 et 2...	(III)	100	1,5045	CH_3O : 3,72
	(IV *b*)	103	1,5088	CH_3S : 2,3
3 et 4...	(III)	103-105	1,4995 (25°)	CH_3 : 1,38-O-CH_2—CH_3 ~ 4
	(IV *b*)	105 (*)	–	CH_3 : 1,41-S-CH_2—CH_3 : 2,82
	(IV *a*)	–	–	S-CH_2—CH_2 ~ 3.10⁻⁶
5........	(III)	108	1,4900	
	(IV *b*)	115 (*)	1,4988	S-CH_2—C_2H_5 : 2,86-CH_3 : 1
	(IV *a*)	–	–	S-$CH_2(CH_2)_2$: 3
6........	(III)	100	1,4845 (25°)	CH_3 > 1
	(IV *a*)	109	–	S-CH_2 ~ 3
7 et 8...	(III)	115	1,5170	O-$CH_2C{\equiv}CH$ ~ 4,6
	(IV *b*)	Se décomp.	–	S-$CH_2C{\equiv}CH$ ~ 3,6
9........	(III)	»	–	O-CH_3 : 3,75; OCH_2 : 5,2
	(IV *b*)	»	–	S-CH_3 : 2,35
	(IV *a*)	»	–	S-CH_2 : 3,96
10.	(III)	»	–	O-CH_2 : 5,32
	(IV *a*)	»	–	S-CH_2 : 3,94

(*) (IV *b*) synthétisé par d'autres voies en vue de son identification dans le mélange.

Ainsi pour les hétérocycles saturés les esters (III) O-méthyle, O-propargyle donnent rapidement et quantitativement les isomères (IV *b*) S-méthyle et S-propargyle (essais 2 et 8). Le remplacement par exemple du radical méthoxy par des homologues supérieurs (OC_2H_5, OC_3H_{7n}, OC_3H_{7iso}) moins alkylants conduit beaucoup plus lentement à un mélange d'isomères [(IV *a*) + (IV *b*)] et dont la proportion du dérivé oxa-thia (IV *a*) augmente avec le poids moléculaire et la ramification du radical —OR (essais 2, 4, 5 et 6).

Il en est de même pour les dérivés benzo-4.5 (essais 9 et 10) : la réactivité comparable des fonctions esters méthylique et benzylique conduit à un mélange d'isomères (IV *a*) et (IV *b*), tandis que le composé éthoxy-2 donne uniquement l'isomère oxathiaphosphorinane-1.3.2.

Action de la chaleur. — En absence d'ion I^-, l'action de la chaleur sur les alcoxy-2-thiono-2-dioxaphosphorinanes-1.3.2 ne conduit pas aux isomères (IV *a*), mais selon le cas, soit aux dérivés S-alcoyle (IV*b*) [R alkylant, schéma (3)], soit à une huile constituée vraisemblablement des polymères [1] [R peu ou pas alkylant, schéma (4)].



(*) Séance du 29 mars 1971.

[1] Hoang Phuong Nguyen, Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1145.

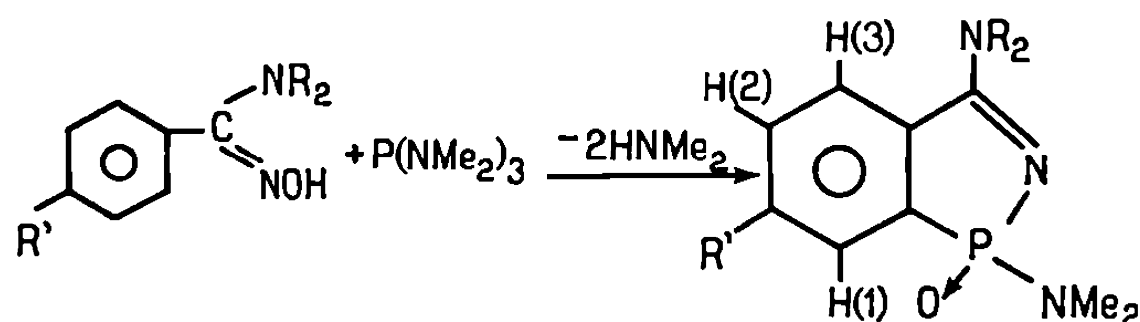
(*Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, C. N. R. S.-D. R. M. E., 45-Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de la tris-(diméthylamino) phosphine sur quelques amidoximes* N-*disubstituées*. Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

La tris-(diméthylamino) phosphine réagit sur certaines amidoximes aromatiques N-disubstituées pour donner des dérivés du benzo-(3.4) azaphospholène-1.2.5, nouveau composé hétérocyclique du phosphore.

Dans une Note précédente [1], nous avions signalé que la tris-(diméthylamino) phosphine réagissait sur la N-diéthylbenzamidoxime mais nous n'avions pu identifier le ou les composés obtenus.

Depuis, nous avons pu montrer qu'avec les amidoximes aromatiques N-disusbtituées on obtient des oxo-2, diméthylamino-2, dialkylamino-5, benzo-(3.4) azaphospholène-1.2.5 selon la réaction



Leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge présentent une bande vers 1590 cm^{-1}, attribuable à la vibration de valence ν(C=N) et une bande vers 1220 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence ν(P → O) (*cf.* tableau).

Tableau.

Composés R.	Composés R'.	N°	ν(C=N) cm^{-1} solv. ($CHCl_3$).	ν(P→O) cm^{-1} solv. (CS_2).	δ(^{31}P).10^{-6} réf. ext. (H_3PO_4) 85 %.	N(CH_3)$_2$ (en 2). δ(^{1}H).10^{-6} réf. int. TMS.	N(CH_3)$_2$ (en 2). J(H-P) (Hz).	F (°C).
CH_3	H	(I *a*)	1593	1224	—41	2,58	10	169
C_2H_5	H	(I *b*)	1584	1226	—41	2,65	10	133
CH_3	CH_3	(I *c*)	1586	1228	—42	2,58	10	160
CH_3	Cl	(I *d*)	1584	1226	—40	2,65	10	152

Les spectres de RMN de ^{31}P de ces composés montrent un signal unique vers -41.10^{-6}. Les spectres de résonance magnétique sont conformes à la structure proposée; en particulier, l'intégration indique bien qu'il y a quatre hydrogènes sur le noyau benzénique pour les composés (I *a*) et (I *b*), ou trois hydrogènes pour les composés (I *c*) et (I *d*).

L'analyse du système ABX des protons aromatiques dans le cas du composé (I *d*) donne les résultats suivants :

$\|J_{PH_1}\| = 9{,}30$ Hz,	$J_{H_1H_2} = \pm 2{,}1$ Hz,	$\nu_A = 7{,}22$,
$\|J_{PH_2}\| = 2{,}3$ Hz,	$J_{H_1H_3} = \mp 0{,}55$ Hz,	$\nu_B = 7{,}06$,
$\|J_{PH_3}\| = 2$ Hz,	$J_{H_2H_3} = 8{,}5$ Hz,	$\nu_X = 7{,}55$.

Les résultats d'analyses effectuées au service de microanalyse du C. N. R. S., ainsi que les masses moléculaires déterminées par cryométrie dans le camphre et par ébulliométrie dans le benzène sont en accord avec la structure proposée.

Nous poursuivons actuellement sur d'autres composés l'étude de cette réaction et de son mécanisme. On peut déjà dire que la présence du groupement NR_2 est déterminante pour l'obtention des azaphospholènes : en effet, l'action de la tris-(diméthylamino) phosphine sur la benzamidoxime ou la benzophénone-oxime ne donne pas de cyclisation mais simplement un oxyde de bis-(diméthylamino) phosphine $\delta^{31}P$ respectifs : -23 et -16. Par contre, la N-tertiobutyl benzamidoxime et la tris-(diméthylamino) phosphine donnent en même temps que l'oxyde de bis-(diméthylamino) phosphine ($\delta^{31}P = -17$) un peu d'azaphospholène caractérisé par son spectre RMN de ^{31}P($\delta^{31}P = -45$).

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe à reflux, en agitant, une solution de 0,1 mole d'amidoxime et 0,1 mole d'aminophosphine dans 100 ml de benzène. L'amine dégagée est dosée pour une solution d'acide N, ce qui permet de suivre la réaction au cours du temps (1-2 h). La solution est ensuite concentrée sous vide, on ajoute 100 ml d'éther sec et on laisse reposer 24 h à 0°C. On isole un précipité que l'on recristallise plusieurs fois dans le benzène.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 472.

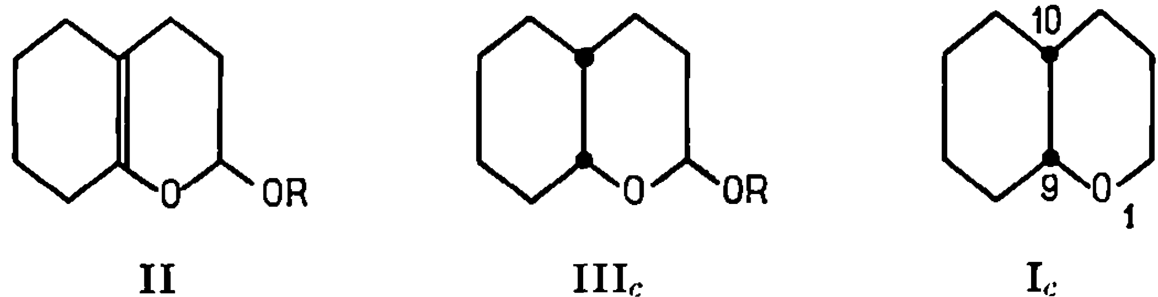
(*Laboratoire de Chimie P. C. IV,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*-04,
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude des oxa-1 $\Delta_{2,3}$-octalines* cis *et* trans. Note (*) de Mme **Claude Normant-Chefnay** et M. **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

Les oxa-1 $\Delta_{2,3}$-octalines (bicyclo [4, 4, 0] oxa-2 décènes-3) *cis* et *trans* sont obtenues de façon stéréospécifique à partir des oxa-1 alcoxy-2 décalines. Par addition du dichlorocarbène, elles conduisent aux composés cyclopropaniques attendus. Ces derniers, traités par le *t*-butylate de potassium, subissent l'agrandissement de cycle en composés oxépinniques, tandis que la réduction par le sodium dans le méthanol conserve le cycle cyclopropanique.

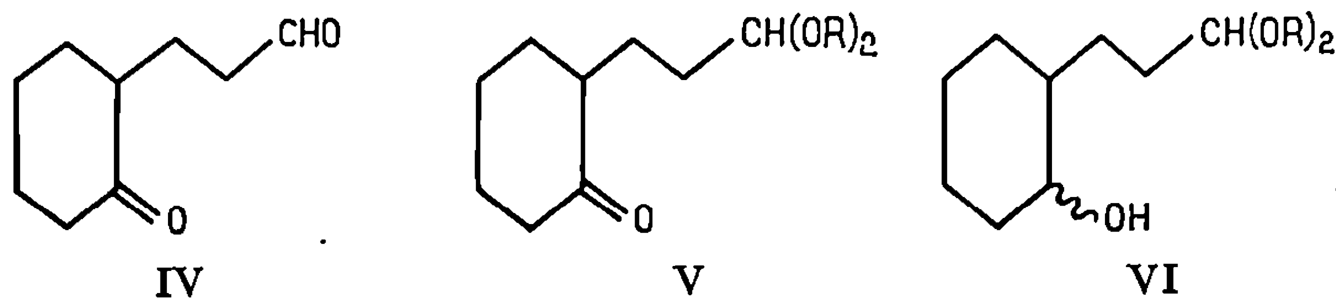
Pour compléter l'étude de l'action des dihalogénocarbènes sur différents oxydes vinyliques [(1), (2), (3)], nous avons envisagé le cas des oxa-1 $\Delta_{2,3}$ octalines, où un noyau cyclohexanique est accolé à un noyau pyrannique; nous en décrivons d'abord la synthèse.

a. Oxa-1 $\Delta_{2,3}$ octaline cis I_c. — L'isomère de jonction *cis* peut être obtenu par hydrogénation catalytique de l'éthoxy-2 tétrahydro-5.6.7.8 chromanne II, préparé selon Brugidou (4) par condensation de la base de Mannich de la cyclohexanone sur l'oxyde de vinyle et d'éthyle. L'emploi de nickel Raney W_7 (5) est nécessaire. Le passage de l'acétal III_c à l'oxyde vinylique I_c est réalisé par distillation sur H_3PO_4 (6).



II — III_c — I_c

b. Oxa-1 $\Delta_{2,3}$ octaline trans I_t. — La réaction précédente, appliquée à l'acétal III_t, doit conduire au cyclohexa-[*b*] dihydropyranne I de jonction *trans*. Nous avons préparé III_t à partir de la cyclohexanone. L'alkylation par l'acroléine de l'énamine de la cyclohexanone (7) conduit au composé dicarbonylé IV, dont le groupe formyle peut être sélectivement bloqué en acétal V, qui est réduit par l'aluminohydrure de lithium au reflux du T. H. F., en alcool-acétal VI.



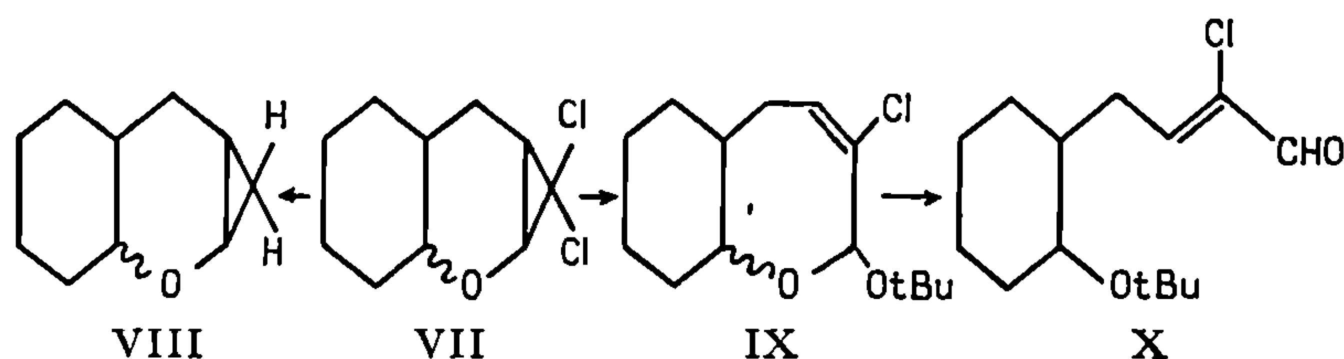
IV — V — VI

La cyclisation de VI est réalisée par chauffage sur H_3PO_4 (6); d'autres agents comme H_2SO_4, $KHSO_4$ et HCl sont sans action. Mais le distillat

est constitué de trois produits : les oxa-1 octalines I_c et I_t (85 %), et l'acétal III_t (15 %) qu'une rectification permet d'isoler pur. Les composés I_c et I_t sont formés en quantités équivalentes : 55 et 45 %, respectivement, par dosage en C. P. V. Ceci est confirmé par l'analyse en RMN du signal du proton en -9, large bande à $3{,}32 \cdot 10^{-6}$, $W_{1/2} = 75$ Hz pour I_t, massif à $3{,}95 \cdot 10^{-6}$, $W_{1/2} = 1{,}7$ Hz pour I_c.

Les acétals III_c et III_t ont été étudiés en RMN : le signal du proton en -2 est caractéristique. Dans III_t, il apparaît à $4{,}65 \cdot 10^{-6}$, $W_{1/2} = 4$ Hz, sous forme d'un triplet mal résolu : ce couplage faible correspond à des interactions *a-e* et *e-e*; le groupe alcoxy doit donc être en position axiale. Par contre, pour III_c, le signal de H-2 se situe à $4{,}32 \cdot 10^{-6}$, quadruplet mal résolu. La forte valeur de la largeur à mi-hauteur, $W_{1/2} = 12$ Hz, est en faveur d'interactions *e-a* et *a-a* pour H-2 et les protons en -3, donc d'une position équatoriale du groupe alcoxy.

c. Comportement des adduits obtenus avec le dichlorocarbène. — L'action sur I_c et I_t du dichlorocarbène préparé selon Parham [8] donne les composés VII normalement attendus, que l'aluminohydrure de lithium laisse inaltérés, même au reflux du T. H. F.



Le sodium dans le méthanol aqueux [9] permet la réduction complète en cyclohexa (*b*) cyclopropa (*e*) tétrahydropyrannes VIII.

Par le *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique, on peut obtenir avec un rendement de 80 %, les oxa-2 *t*-butoxy-3 chloro-4 Δ_4-bicyclo [5, 4, 0] undécènes IX, *cis* ou *trans*, qui constituent les premiers représentants de composés où un cycle oxépinne est accolé à un cyclohexane. Le réarrangement de cycle se fait ainsi avec substitution d'un des deux atomes de chlore, comme dans le cas des gem-dichlorocyclopropa (*b*) tétrahydropyrannes précédemment étudiés [[2], [10]]. Les composés IX sont instables et, en présence d'humidité, se transforment à la température ordinaire en aldéhydes X. Le mécanisme et la stéréochimie de cette transposition sont à l'étude.

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS.

Oxa-1 $\Delta_{2,3}$ octaline cis (I_c) $C_9H_{14}O$. — E_{60} 95-96°; n_D^{25} 1,4840. Spectre RMN : $6{,}25 \cdot 10^{-6}$, doublet, H en -2, $J_{2,3} = 6$ Hz, $J_{2,4} = 1{,}5$ Hz; $4{,}45 \cdot 10^{-6}$, massif, H en -3; $3{,}30 \cdot 10^{-6}$, massif, H en -9; $1{,}15\text{-}2{,}40 \cdot 10^{-6}$, massif, H en -4, 5, 6, 7, 8 et 10.

Oxa-1 $\Delta_{2,3}$ *octaline* trans (I_t). — $É_{60}$ 100-101°; n_D^{25} 1,4760. Spectre RMN : 6,25.10^{-6}, doublet, H en -2, $J_{2,3} = 6$ Hz, $J_{2,4} = 1,5$ Hz; 4,52.10^{-6}, massif, H en -3; 3,30.10^{-6}, massif, H en -9; 0,90-2,15.10^{-6}, massif, H en -4, 5, 6, 7, 8 et 10.

Oxa-1 *éthoxy*-2 *décaline* cis (III_c) $C_{11}H_{20}O_2$. — $É_{45}$ 133-134°; n_D^{25} 1,4670. Spectre RMN : 4,32.10^{-6}, multiplet, H en -2; 3,50.10^{-6}, multiplet, H en -9 et $OC\underline{H}_2CH_3$; 1,60.10^{-6}, massif, H en -3, 4, 5, 6, 7 et 8 (13 protons); 1,15.10^{-6}, triplet, CH_3, J = 7 Hz.

Oxa-1 *éthoxy*-2 *décaline* trans (III_t). — $É_{45}$ 123-124°; n_D^{25} 1,4620. Spectre RMN : 4,65.10^{-6}, massif, H en -2; 3,55.10^{-6}, multiplet, H en -9 et $OC\underline{H}_2CH_3$; 1,55.10^{-6}, massif, H en -3. 4, 5, 6, 7 et 8; 1,16.10^{-6}, triplet, CH_3, J = 7 Hz.

Acétal diéthylique de l'oxo-2' cyclohexyl-3 propanal (V) $C_{13}H_{24}O_3$; $É_5$ 135°; n_D^{25} 1,4530. Spectre RMN : 4,34.10^{-6}, triplet, H en -3; 3,44, multiplet, $C\underline{H}_2CH_3$; 1,30-2,50.10^{-6}, massif (13 protons), 1,12.10^{-6}, triplet, CH_3.

Acétal diéthylique de l'hydroxy-2' cyclohexyl-3 propanal (VI) $C_{13}H_{26}O_3$. — $É_5$ 145-150°; n_D^{25} 1,4625. Spectre RMN : 4,10.10^{-6}, triplet, H en -3; 3,50.10^{-6}, multiplet, $C\underline{H}_2CH_3$; 3,12.10^{-6}, pic aplati, —O$\underline{H}$; 1,35-2,00, massif (13 protons); 1,15.10^{-6}, triplet, CH_3.

Cyclohexa [*b*] *dichlorocyclopropa* [*e*] *tétrahydropyranne* (VII_c) $C_{10}H_{14}Cl_2O$. —$É_2$ 100-105°; n_D^{25} 1,5165. Spectre RMN : 3,75.10^{-6}, massif, H en -9; 3,68.10^{-6}, doublet, H en -2, $J_{2,3} = 6,5$ Hz; 1,45-2,00.10^{-6}, massif, H en-3, 4, 5, 6, 7 et 8, (12 protons).

Cyclohexa [*b*] *dichlorocyclopropa* [*e*] *tétrahydropyranne* trans (VII_t). — $É_{0,1}$ 85°; n_D^{25} 1,5142. Spectre RMN : multiplet, trois pics principaux à 3,56, 3,68 et 3,82.10^{-6}, H en -2; 2,92.10^{-6}, massif, H en -9; 1,30-2,10.10^{-6}, massif, 12 protons.

Cyclohexa [*b*] *cyclopropa* [*e*] *tétrahydropyranne* cis (VIII_c) $C_{10}H_{16}O$. — $É_{15}$ 94-95°; n_D^{25} 1,4872. Spectre RMN : 3,35.10^{-6}, multiplet, H en -2 et en -9; massif centré à 1,45.10^{-6}, protons méthyléniques des deux cycles et H en -3; 0,17-0,85.10^{-6}, protons cyclopropaniques.

Cyclohexa [*b*] *cyclopropa* [*e*] *tétrahydropyranne* trans (VIII_t). — Spectre RMN : 3,35-2,60.10^{-6}, massif, H en -2 et -9, massif centré à 1,45.10^{-6}, protons méthyléniques et H en -3; 0,15-0,95.10^{-6}, protons cyclopropaniques.

Oxa-2 *t-butoxy*-3 *chloro*-4 Δ_4-*bicyclo* [5, 4, 0] *undécène* cis (IX_c) $C_{14}H_{23}ClO_2$. —F 79° (pentane). Spectre RMN : 6,03.10^{-6}, massif, H en -5; 5,14.10^{-6}, singulet, H en -3; 4,30.10^{-6}, massif, H en -1; 2,50.10^{-6}, massif, H en -6; 1,25-1,80.10^{-6}, massif, H en -7, 8, 9, 10 et 11 (9 protons); 1,23.10^{-6}, singulet, *t*-butyle.

Oxa-2 t-butoxy-3 chloro-4 Δ_4 *bicyclo* [5, 4, 0] *undécène* trans (IX_t). — Spectre RMN; 5,92.10⁻⁶, massif, H en -5; 5,14.10⁻⁶, singulet, H en -3; 3,60.10⁻⁶, massif, H en -1; 2,52-2,78.10⁻⁶, massif, H en -6; 1,25-2,00.10⁻⁶, massif, H en -7, 8, 9, 10 et 11; 1,23.10⁻⁶, singulet.

t-butoxy-2′ cyclohexyl-4 chloro-2 butène-2 al (X) $C_{14}H_{23}ClO_2$. — Spectre RMN : 9,15.10⁻⁶, singulet, H aldéhydique; 7,20.10⁻⁶, massif, proton éthylénique; 4,18.10⁻⁶, H en -2; 2,15.10⁻⁶, massif, H en -4; 1,20-2,20.10⁻⁶, massif, protons cyclohexaniques (9); 1,60.10⁻⁶, singulet, *t*-butyle.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) B. GRAFFE, M. C. SACQUET, G. FONTAINE et P. MAITTE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 992.
(2) VU MOC THUY et P. MAITTE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1039.
(3) CL. NORMANT-CHEFNAY, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1971, p. 1362.
(4) J. BRUGIDOU et H. CHRISTOL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1693.
(5) H. ADKINS et H. R. BILLICA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, p. 695.
(6) C. CRISAN, *Thèse*, Paris, 1955.
(7) R. D. ALLAN, B. G. CORDMER et R. J. WELLS, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6055.
(8) W. E. PARHAM et L. D. HUESTIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 813.
(9) M. BERTRAND et R. MAURIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2783.
(10) VU MOC THUY et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4423.

(*Laboratoire de Chimie XIV,*
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Lipides et pigments dans les deux formes des chloroplastes de la feuille de Maïs.* Note (*) de MM. **Claude Costes**, **René Bazier**, Mme **Judy Brangeon** et M. **Robert Bourdu**, transmise par M. Georges Champetier.

Les deux formes chloroplastiques (avec et sans granums) de la feuille de Maïs sont isolées en deux fractions en partie homogène. Les galactolipides (MGDG et DGDG) et les lipides ioniques (Phospholipides PL et sulfolipide SL) sont extraits à partir de préparations chloroplastiques lyophilisées et les acides gras sont analysés (1). La plus grande différence entre ces deux formes de plastes porte sur les lipides ioniques (proportion moléculaire dans les lipides totaux et répartition des résidus acylés).

Il est maintenant bien établi (2) que les feuilles de Maïs renferment deux types de chloroplastes; les uns dépourvus de granums, sont localisés dans les tissus périvasculaires, les autres, avec granums, se trouvent dans le mésophylle. Ces deux types de chloroplastes peuvent être séparés à partir de feuilles de *Zea mays* (I. N. R. A. 200) selon une méthode mise au point par deux d'entre nous (3) : les tissus périvasculaires sont mécaniquement séparés du mésophylle et les plastes sont préparés en milieu tamponné par centrifugations successives à partir de ces deux tissus. La proportion des chloroplastes des deux formes a été déterminée par microscopie électronique : on peut ainsi définir les *préparations* CG^+ dont les chloroplastes sont pour 85 % avec granums et pour 15 % sans granums, et les *préparations* CG^- contenant 65 % de chloroplastes sans granums et 35 % de chloroplastes avec granums. Les culots de centrifugation sont lyophilisés. Les extractions et analyses de pigments sont réalisées selon les techniques classiques [(4), (5)]; l'azote, dosé selon la méthode de Kjeldahl, représente essentiellement l'azote protéïque et nucléique des lamelles; selon une méthode décrite précédemment, les lipides sont dosés après séparation en trois groupes (6) : monogalactosyldiglycérides (MGDG), digalactosyldiglycérides (DGDG) et lipides ioniques, mélange des phospholipides (PL) et du sulfolipide (SL).

Les résultats obtenus peuvent être présentés de la manière suivante.

1° Quand on rapporte les teneurs au poids de culot chloroplastique lyophilisé, *les préparations* CG^- *contiennent 4 à 6 fois moins de molécules de chlorophylles, de caroténoïdes, de lipides totaux et de protéines lamellaires que les préparations* CG^+ (tableau I) ; les deux types de culot ayant la même teneur en eau et en substances amylacées, la valeur absolue de ces différences peut être tenue pour significative.

TABLEAU I.

Pigments et lipides dans les deux préparations chloroplastiques.

Substances.	Préparation riche en chloroplastes avec granums CG+. µmoles/g de chloroplastes lyophilisés.	Rapports molé-culaires.	Préparation riche en chloroplastes sans granums CG−. µmoles/g de chloroplastes lyophilisés.	Rapports molé-culaires.	Rapports $\frac{CG^+}{CG^-}$.
Chlorophylles (a + b)..	67,7	–	12,3	–	5,5
$\frac{\text{Chlorophylle } a}{\text{Chlorophylle } b}$........	–	2,9	–	3,2	–
Caroténoïdes totaux...	12,7	–	1,6	–	7,7
β-carotène.........	4,8		0,8		6
Xanthophylles.....	7,9		0,8		9,2
Pigments totaux......	80,4	–	13,9	–	5,7
Lipides totaux........	155,1	–	42,7	–	3,6
MGDG............	67,8 } 114,5		14,1 } 25,6		4,8 } 4,5
DGDG............	46,7 }		11,5 }		4 }
PL + SL............	25,8		12,8		2
N lamellaire (en µatomes-g/g de chloroplaste lyophilisé).	35 076	–	8 219	–	4,3
Protéines lamellaires (sur la base de M = 100 000)........	31	–	7,2	–	–
$\frac{\text{Lipides totaux}}{\text{Chlorophylles } (a + b)}$.	–	2,3	–	3,5	–
$\frac{\text{Galactolipides}}{\text{Chlorophylles } (a + b)}$.	–	1,7	–	2	–
$\frac{\text{Lipides ioniques}}{\text{Chlorophylles } (a + b)}$.	–	0,4	–	1	–
$\frac{\text{Galactolipides}}{\text{Lipides ioniques}}$......	–	4,5	–	2	–
$\frac{\text{Chlorophylle totale}}{\text{Protéine}}$....	–	2,2	–	1,7	–
$\frac{\text{Lipides totaux}}{\text{Protéine}}$........	–	5	–	5,9	–
$\frac{\text{Galactolipides}}{\text{Protéine}}$........	–	3,7	–	3,6	–
$\frac{\text{Lipides ioniques}}{\text{Protéine}}$.......	–	0,85	–	1,8	–

2° Si l'on rapporte ces teneurs à l'azote lamellaire, *les deux types de préparation chloroplastique présentent des compositions moléculaires voisines pour certains constituants*. Ainsi pour une molécule de protéine lamellaire (sur la base d'un oids moléculaire M = 100 000), on compte dans les deux cas : environ 2 molécules de chlorophylle, 5 à 6 molécules de lipides dont 3,6 à

TABLEAU II.

Répartition moléculaire en pour-cent des résidus acylés dans les lipides des préparations chloroplastiques avec granums (CG+) et sans granums (CG−).

Lipides.	Chloroplastes.	Résidus acylés en 16 : 0.	16 : 1 *cis.*	16 : 1 *trans.*	16 : 2.	18 : 0.	18 : 1.	18 : 2.	18 : 3.
MGDG.....	CG+	2,5	0,1	0,2	–	0,5	0,7	4,1	91,8
	CG−	7,2	0,3	0,3	–	2	3,1	7,2	79,8
DGDG.....	CG+	6,4	0,3	0,2	–	1,2	0,7	2,4	88,8
	CG−	10,4	0,4	0,4	–	2,6	3,0	6,5	76,6
PL + SL...	CG+	32	0,4	14,1	–	5,2	1,5	7,0	39,7
	CG−	33,9	3,9	5,0	5,0	5,4	5,4	22,2	19,1

3,7 galactolipides; ce qui représente de 1,7 à 2 molécules de galactolipide par molécule de chlorophylle, valeur communément mesurée dans les chloroplastes [(7), (8)]. De même, les rapports chlorophylle *a*/chlorophylle *b* (2,9 à 3,2) varient peu.

3° *La plus grande différence de répartition entre les préparations CG+ et CG− porte sur les lipides ioniques.* Alors que la proportion de molécules de MGDG dans les lipides totaux baisse sensiblement dans CG− (37 %) par rapport à CG+ (48 %), celle des molécules de DGDG ne varie guère (29 et 33 %), mais celle des lipides ioniques augmente fortement (33 % dans CG− contre 18 % dans CG+). Ainsi, pour une molécule de protéine lamellaire (M = 100 000), il y a deux fois plus de molécules de lipides ioniques dans CG− (1,8) que dans CG+ (0,85).

4° *Dans les deux préparations, la répartition des résidus acylés dans les lipides varie* (tableau II). Dans les chloroplastes sans granums, par rapport à ceux des préparations CG+, la proportion d'acide gras :

— en $C_{16:0}$ est plus forte dans les galactolopides alors qu'elle est stable dans les lipides ioniques;

— en $C_{16:1\,trans}$ et en $C_{18:3}$ est beaucoup plus basse dans les lipides ioniques; pour l'acide linolénique de ces lipides elle passe de 39,7 % dans CG+ à 19,1 % dans CG−;

— en $C_{18:1,2}$ est beaucoup plus élevée dans les lipides ioniques.

Il semble ainsi que les plus fortes variations de la composition en acyles portent sur les lipides ioniques dont la proportion moléculaire dans les lipides totaux est fortement modifiée dans les lamelles des chloroplastes sans granums par rapport aux chloroplastes avec granums. En revanche,

les DGDG sont relativement plus stables en composition et en proportion relative : ils semblent être, avec les chlorophylles et les protéines, étroitement associés à l'architecteure des lamelles granaires dans les deux cas.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) Ce travail a été réalisé dans le cadre de la Recherche coopérative sur Programme n° 198 du C. N. R. S.

(2) C. R. SLACK, *Phytochem.*, 8, 1969, p. 1387-1391.

(3) J. BRANGEON, M. KRIVITZKY et R. BOURDU, *Photosynthetica*, 1971 (sous presse).

(4) MC KINNEY, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 315-322.

(5) C. COSTES, *Thèse*, 1965, 157 pages.

(6) C. COSTES et R. BAZIER, *Comptes rendus*, 272, 1971, p. 492.

(7) A. ROSENBERG et J. GOUAUX, *J. Lipid Res.*, 8, 1967, p. 80-83.

(8) A. ROSENBERG, *Science*, 157, 1967, p. 1191-1196.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
I. N. R. A.,
École Nationale Supérieure Agronomique
de Grignon,
78-*Thivernal-Grignon, Yvelines*
et *Laboratoire de Structure*
et Métabolisme des Plantes,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

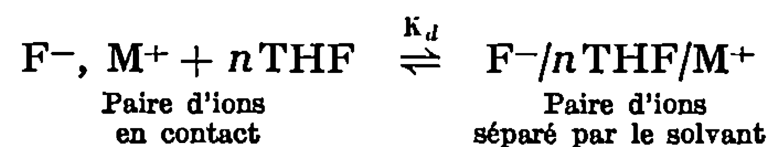


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique des sels alcalins du fluorène dans les solvants protoniques aminés.* Note (*) de MM. **Christian Pillot, Jean-Pierre Pascault** et **Jean Golé**, transmise par M. Georges Champetier.

Les sels alcalins du fluorène ont été étudiés dans la méthylamine, l'éthylamine et la cyclohexylamine; ceci afin de faire varier les trois facteurs qui régissent la solvatation des paires d'ions : constante diélectrique du solvant, température et nature du contre-ion. Les résultats obtenus sont interprétés de façon à identifier les espèces en présence : paires d'ions en contact ou séparés par le solvant.

Smid et coll. [1] ont étudié le comportement des sels alcalins du fluorène dans de nombreux solvants aprotoniques : tétrahydrofuranne diméthoxyéthane et les polyglycols-diméthyléthers [2]. Ils ont mis en évidence les deux types de paires d'ions dont l'existence avait été supposée par de nombreux auteurs [[3], [4], [5]] :



$$F^-, M^+ + n\text{THF} \overset{K_d}{\rightleftharpoons} F^-/n\text{THF}/M^+$$

Paire d'ions en contact — Paire d'ions séparé par le solvant

Le spectre ultraviolet des paires d'ions séparés par le solvant est indépendant du contre-ion alors que celui des paires en contact varie avec le cation métallique : on observe un déplacement bathochrome du maximum d'absorption lorsque le rayon du cation augmente [1].

Les sels alcalins et alcalino-terreux du fluorène ont été étudiés par J. P. Pascault [6] dans les solvants aprotoniques et dans quelques amines à forte constante diélectrique (ammoniac et éthylène diamine). Il a prouvé l'existence d'une solvatation des carbanions dans les solvants protoniques aminés. Nous pensons que cette solvatation est l'une des causes de la stabilité particulière du naphtalène-magnésium dans l'ammoniac liquide et les amines [[6], [7]]. Nous rapportons dans cette Note l'étude des sels alcalins du fluorène dans la méthylamine, l'éthylamine et la cyclohexylamine.

Mode opératoire. — Toutes nos manipulations sont réalisées sous vide. La synthèse des sels du fluorène est effectuée par l'intermédiaire des biphényl-alcalins disponibles au laboratoire : les solvants sont distillés sur hydrure de calcium, puis sur alliage Na-K, enfin sur miroir Na-K avant d'être stockés (20 jours maximum) en ampoules scellées. Les spectres ultraviolet et visible sont enregistrés à l'aide d'un appareil « Cary 14 ». La régularisation de température dans la cellule optique spéciale [6] est assurée par Cryostat « Sccasi » (± 0,5°C dans la cellule).

Le fluorényl-sodium dans les solvants aminés. — Le fluorénylsodium se forme immédiatement et reste stable dans les trois amines

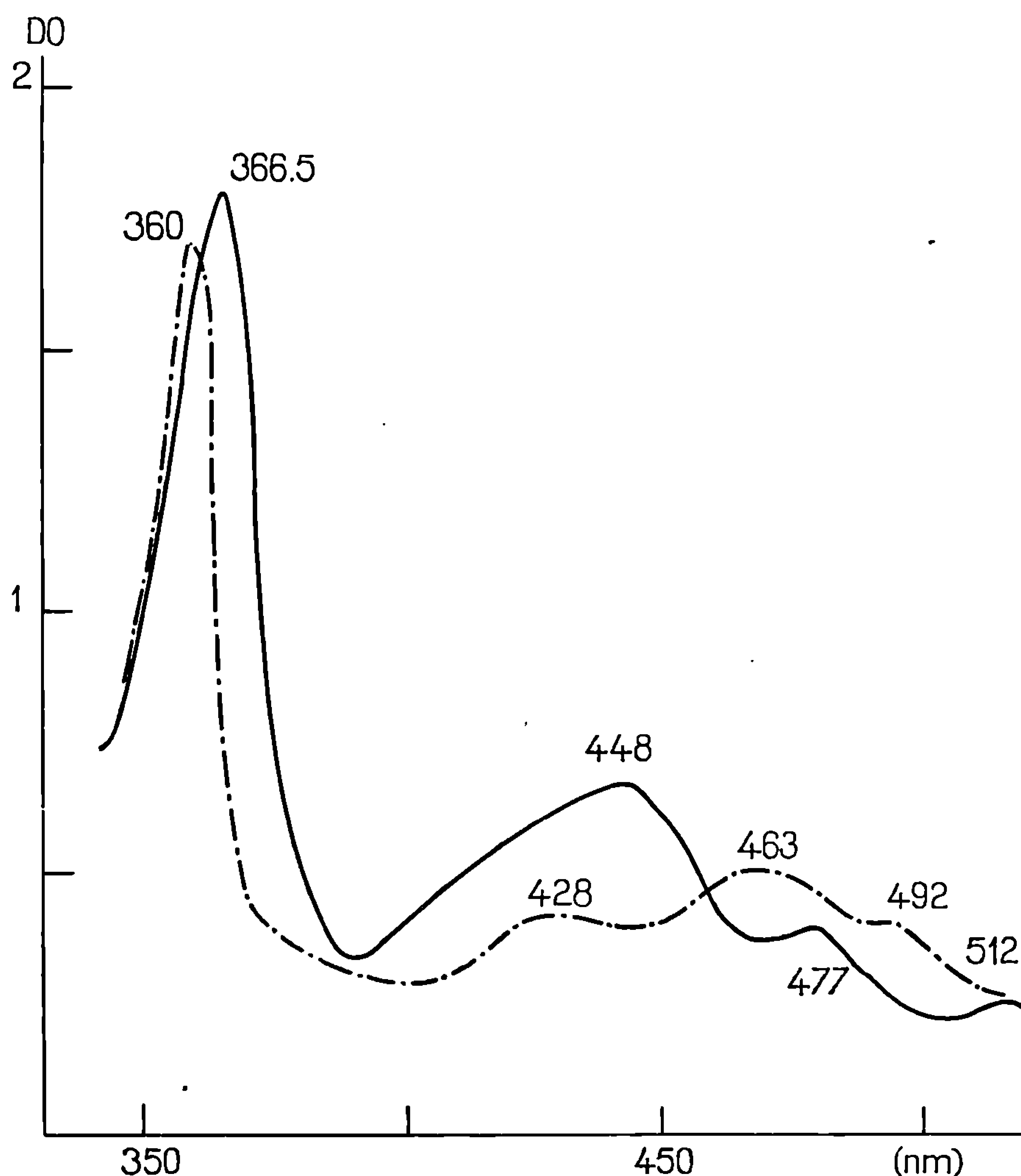


Fig. 1. — Spectres ultraviolet et visible du fluorényl-sodium dans la méthylamine et la cyclohexylamine.
F^-Na^+.

—·—·— Cyclohexylamine; ——— Méthylamine.

étudiées. Dans la méthylamine nous observons le spectre caractéristique des paires d'ions séparés par le solvant (*fig.* 1) (ε_{max} = 366,5, 448, 477 et 512 nm) alors que dans la cyclohexylamine nous observons le spectre de la paire d'ions en contact (360, 428, 463 et 492 nm). Dans l'éthylamine nous observons les deux espèces selon la température (*fig.* 2). A 20°C nous avons 60 % de paires en contact alors qu'à — 80°C nous avons 100 % de paires d'ions séparés par le solvant. L'étude des intensités relatives des deux pics permet de connaître la constante de dissociation K_d en fonction de la température :

$$K_d = \frac{F^-//Na^+}{F^-, Na^+} = \frac{\text{D. O. (367 nm)}}{\text{D. O. (360 nm)}}.$$

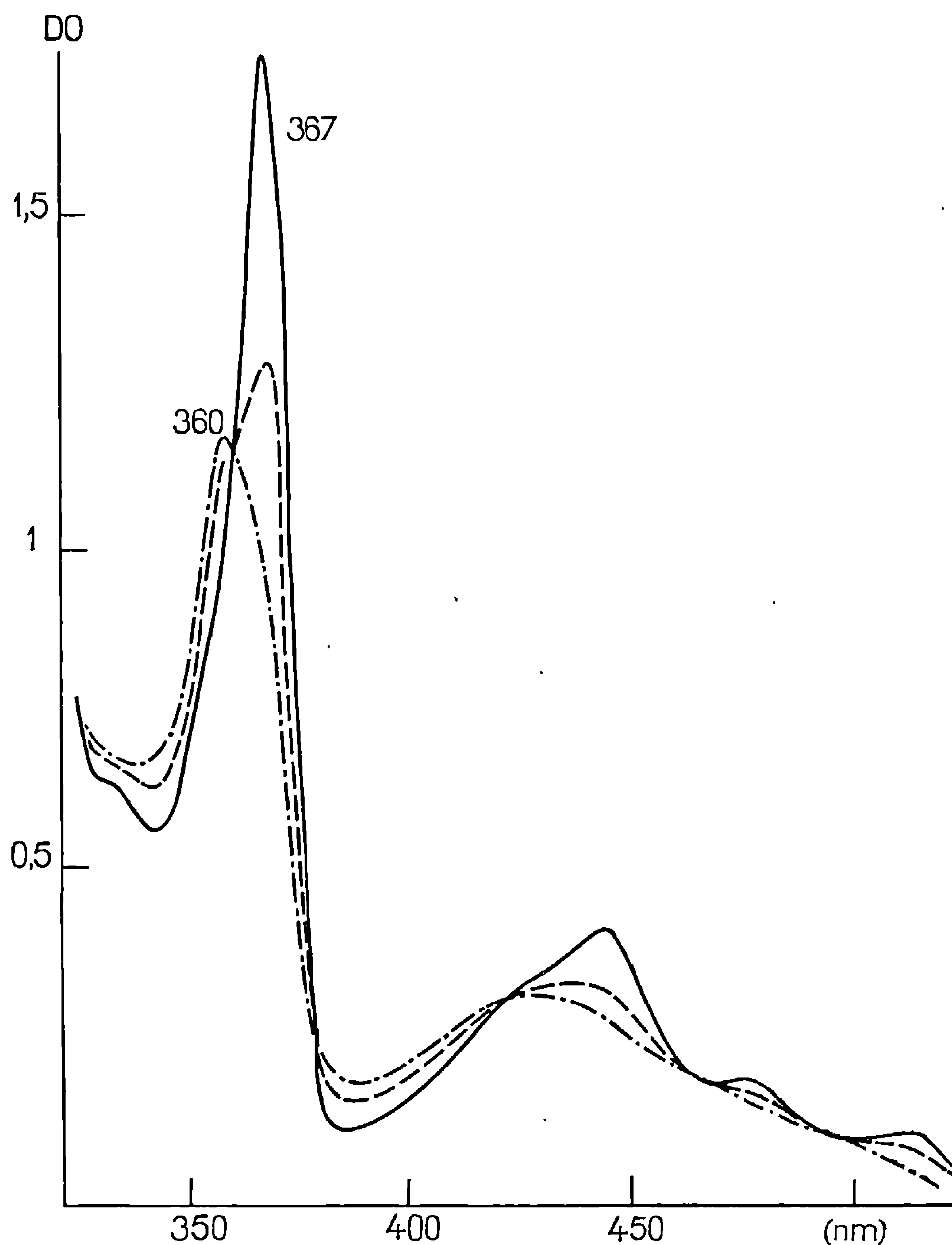
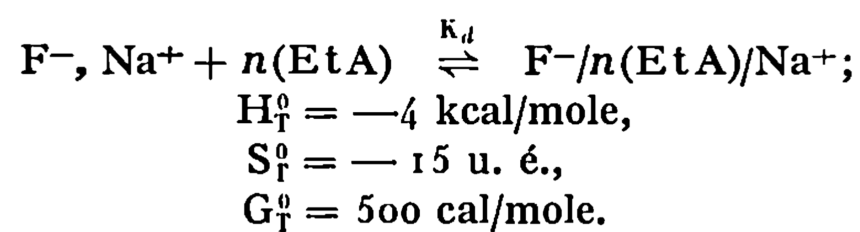


Fig. 2. — Spectre du fluorényl-sodium dans l'éthylamine (variation avec la température). F^-Na^+, Éthylamine.

——— — 80°; ------- — 30°; —·—·— — 20°.

La pente de la droite $\log K_d = f(1/T)$ donne la variation d'enthalpie. Nous pouvons aussi connaître les variations d'entropie et d'enthalpie libre de la réaction



$$F^-, Na^+ + n(EtA) \overset{K_d}{\rightleftharpoons} F^-/n(EtA)/Na^+;$$
$$H^0_T = -4 \text{ kcal/mole},$$
$$S^0_T = -15 \text{ u. é.},$$
$$G^0_T = 500 \text{ cal/mole}.$$

LES SELS ALCALINS DU FLUORÈNE DANS LA CYCLOHEXYLAMINE. — Streitweiser et Brauman ([8]) ont étudié les fluorényl-lithium et césium dans la cyclohexylamine. Ils concluent à un effet hypsochrome lorsque le rayon du cation augmente. En fait, leur étude ne portant que sur les sels de lithium et césium, ils observent le spectre de la paire d'ions en contact pour le césium et celui de la paire d'ions séparés par le solvant pour le lithium.

TABLEAU

Spectres ultraviolet et visible des sels alcalins du fluorène

Solvant	Contre-ion	Nature de la paire d'ions	Longueur d'onde d'absorption (nm)			
Cyclohexylamine..	Lithium	Contact théorique	(354)	(405)	(452)	(474)
	Sodium	Contact	360	428	463	492
Éthylamine.......	Sodium	»	360	428	463	492
	Potassium	»	362	438	469	499
	Césium	»	365	447	472	505
	Lithium	séparée	367	450	477	512
	Sodium	»	366,5	449	477	512
Méthylamine.....	Sodium	»	366,5	448	477	512

L'étude des sels alcalins (Li, Na, K, Cs) montre que nous avons des paires d'ions en contact pour les trois cations les plus gros et des paires d'ions séparés par le solvant pour le lithium (tableau I). Les longueur d'onde des maximums d'absorption pour le fluorényl-lithium en contact peuvent être calculées par la relation mise en évidence par Pascault ([6]) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = K \frac{Z_1 Z_2 e^2}{(r_+ + r\ )D}.$$

Nous observons donc effectivement un effet bathochrome lorsque le rayon du cation augmente pour les paires en contact alors que pour les paires d'ions séparés par le solvant, le contre-ion n'influe pas et nous observons uniquement un effet minime du solvant.

(*) Séance du 5 avril 1971.

([1]) T. E. HOGEN-ESCH et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 307.
([2]) L. L. CHAN et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4547.
([3]) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG et G. C. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2597.
([4]) R. M. FUOSS et H. SADEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5905.
([5]) E. GRÜNWALD, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1696.
([6]) J.-P. PASCAULT, *Thèse*, Lyon, n° 642, 1970.
([7]) C. PILLOT, J.-P. PASCAULT et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 132.
([8]) A. STREITWEISER et J. I. BRAUMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2633.

(Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
Chimie macromoléculaire,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation des composantes enthalpique et entropique de l'effet de substituant en fonction du solvant : cas des anilines en milieu eau-méthanol.* Note (*) de MM. **Pierre Letellier**, **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

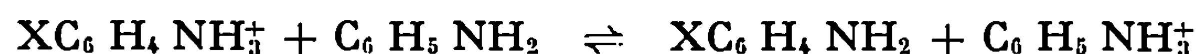
Les grandeurs thermodynamiques standard d'ionisation ΔG_i^0, ΔH_i^0 et ΔS_i^0 de divers dérivés substitués de l'aniline, de la pyridine et du phénol ont été déterminés dans les mélanges d'eau et de méthanol. Ces données permettent de préciser l'influence du solvant sur les composantes enthalpique et entropique de l'effet de substituant.

Les variations de l'enthalpie libre standard d'ionisation ${}^{S}\Delta G_i^0$ des ions aminium BH^+ en milieu hydroalcoolique sont relativement simples et les courbes obtenues ont des tracés similaires quelle que soit l'amine étudiée et la nature du solvant mixte S utilisé. La forme de ces courbes peut être interprétée simplement ([1]) : la décroissance initiale de ${}^{S}\Delta G_i^0$ est due à la stabilisation progressive de la forme B dont la solubilité croît avec la teneur en solvant organique tandis que la diminution d'activité de l'eau et le changement de solvatation du proton (symboliquement : $H_3O^+ \rightarrow ROH_2^+$) ont des effets de sens contraire ce qui implique un minimum puis une augmentation rapide de ${}^{S}\Delta G_i^0$ lorsque le solvant mixte devient très riche en alcool. Cependant l'étude ([2]) des variations de l'enthalpie standard d'ionisation ${}^{S}\Delta H_i^0$ de ces composés montre que l'influence du solvant s'exerce de façon plus complexe et que la relative simplicité des courbes ${}^{S}\Delta G_i^0 = f(S)$ résulte essentiellement d'un effet de compensation entre les effets exercés par le solvant sur ${}^{S}\Delta H_i^0$ et sur l'entropie standard d'ionisation ${}^{S}\Delta S_i^0$.

Pour préciser ces divers facteurs, nous avons déterminé dans plusieurs mélanges d'eau et de méthanol les grandeurs thermodynamiques ${}^{S}\Delta G_i^0$, ${}^{S}\Delta H_i^0$ et ${}^{S}\Delta S_i^0$ relatives à l'ionisation de l'aniline (A) et de certains de ses dérivés substitués $XC_6H_4NH_2$. Ces derniers seront, par la suite, désignés par les symboles suivants : méta et para-fluoro (B, C), chloro (D, E), bromo (F, G), iodo (H, I), nitro (J, K), hydroxy (L, M) et paraphénylazo (N). Nous avons ensuite calculé pour chacun d'entre eux les quantités ${}^{S}\delta G^0(X)$, ${}^{S}\delta H^0(X)$ et ${}^{S}\delta S^0(X)$ définies par

$${}^{S}\delta G^0(X) = {}^{S}\Delta G_i^0(XC_6H_4NH_3^+) - {}^{S}\Delta G_i^0(C_6H_5NH_3^+)$$

et deux relations analogues relatives à l'enthalpie et l'entropie. Ces quantités sont les grandeurs standard de la réaction



$$XC_6H_4NH_3^+ + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons XC_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_3^+$$

effectuée dans chaque milieu S et elles caractérisent l'influence des divers substituants. Les graphes représentant les valeurs de

$${}^{S}\delta G^0(X) = 2,3\,RT.{}^{S}\rho.\sigma(X)$$

en fonction des données correspondantes relatives à l'eau pure, sont pratiquement linéaires et leur pente ${}^{S}\rho/{}^{E}\rho$ est supérieure à l'unité. La relation de Hammett peut donc être appliquée à ces dérivés dans chaque mélange avec une constante de substituant σ(X) indépendante du milieu. Les constantes de réaction ${}^{S}\rho$ augmentent avec le pourcentage en méthanol, contrairement à ce qui a été observé pour divers acides benzoïques et

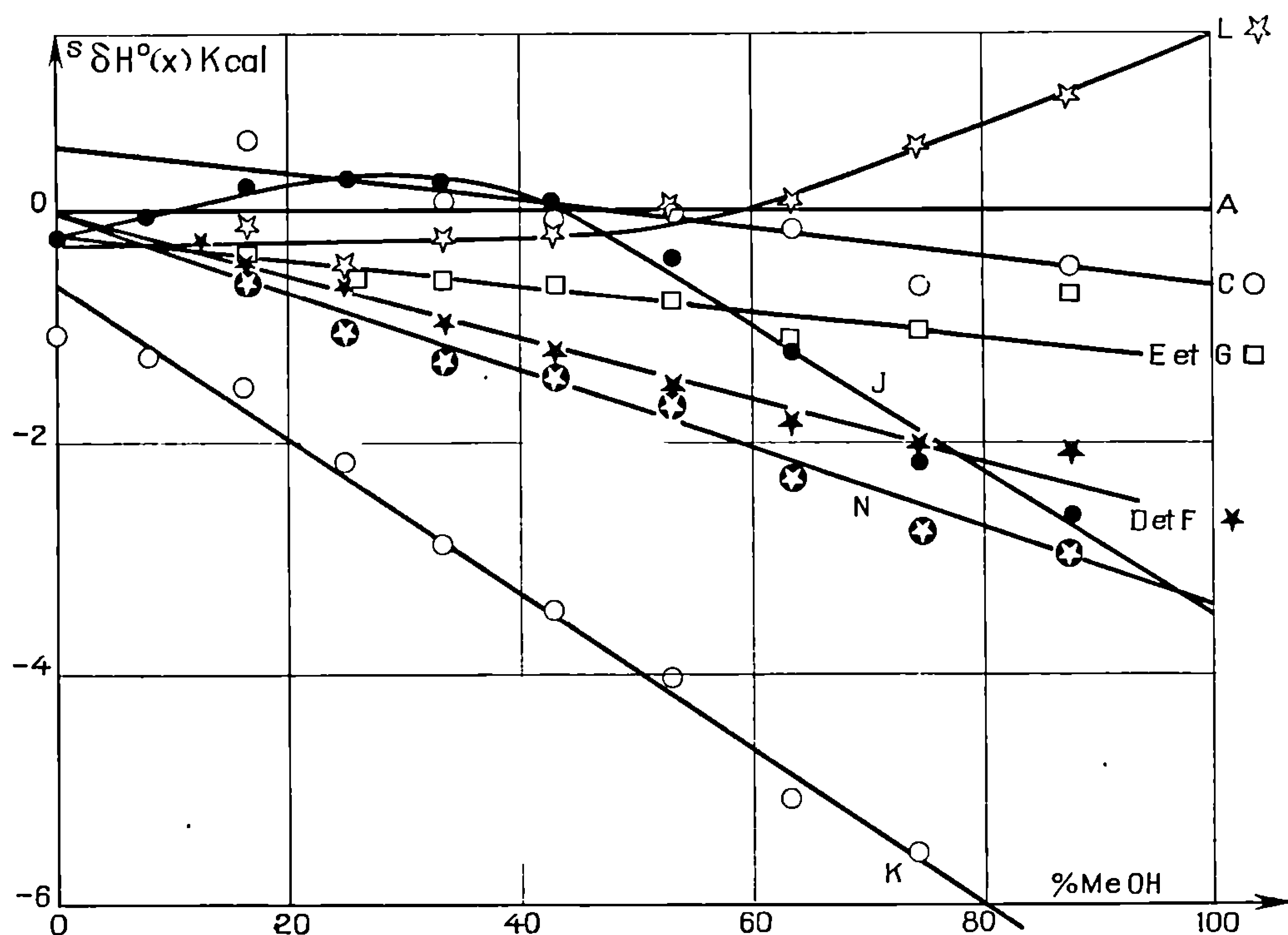


Fig. 1. — Influence du solvant sur la composante enthalpique de l'effet de substituant (la nomenclature est indiquée dans le texte).

Pour obtenir les valeurs relatives aux indicateurs J, N, et K, nous avons mesuré leur enthalpie d'ionisation ${}^{S}\Delta H_i^0$ puis calculé leur écart par rapport à l'aniline en utilisant les valeurs publiées par Dollet [4] au sujet du dinitro-2.6 phénol. Ce procédé semble conduire à des valeurs trop élevées si l'on se réfère aux valeurs publiées dans l'eau ou aux mesures que nous avons pu effectuer directement mais n'altèrent pas la forme de la courbe.

naphtoïques dans les mêmes milieux [3]. En reportant les même quantités ainsi que ${}^{S}\delta H^0(X)$ (*fig.* 1) en fonction du pourcentage en masse de méthanol dans le mélange S, les fonctions obtenues sont linéaires pour de nombreux dérivés et l'on montre facilement qu'il existe, dans ce cas, un rapport constant et indépendant du substituant entre les pentes relatives à ${}^{S}\delta G^0(X)$ et ${}^{S}\delta H^0(X)$ ce qui est bien vérifié expérimentalement. Nos résultats appellent, en outre, les remarques suivantes :

— l'effet de substituant du fluor en position 4 change de signe en passant de l'eau au méthanol. De plus, ${}^{S}\delta H^0(4, F)$ s'annule en même temps que

${}^{s}\delta G^{o}(4, F)$ et il existe donc un solvant mixte (# 45 % CH_3OH) pour lequel le remplacement de l'hydrogène en para par le fluor n'entraîne aucune modification des paramètres d'ionisation ΔG_i^o, ΔH_i^o et ΔS_i^o.

— les ΔG_i^o des dérivés para halogénés ne sont pas parallèles à ceux de l'aniline mais ils sont parallèles entre eux et il en est de même pour les ΔH_i^o. Les dérivés métasubstitués ont un comportement analogue mais forment une famille différente.

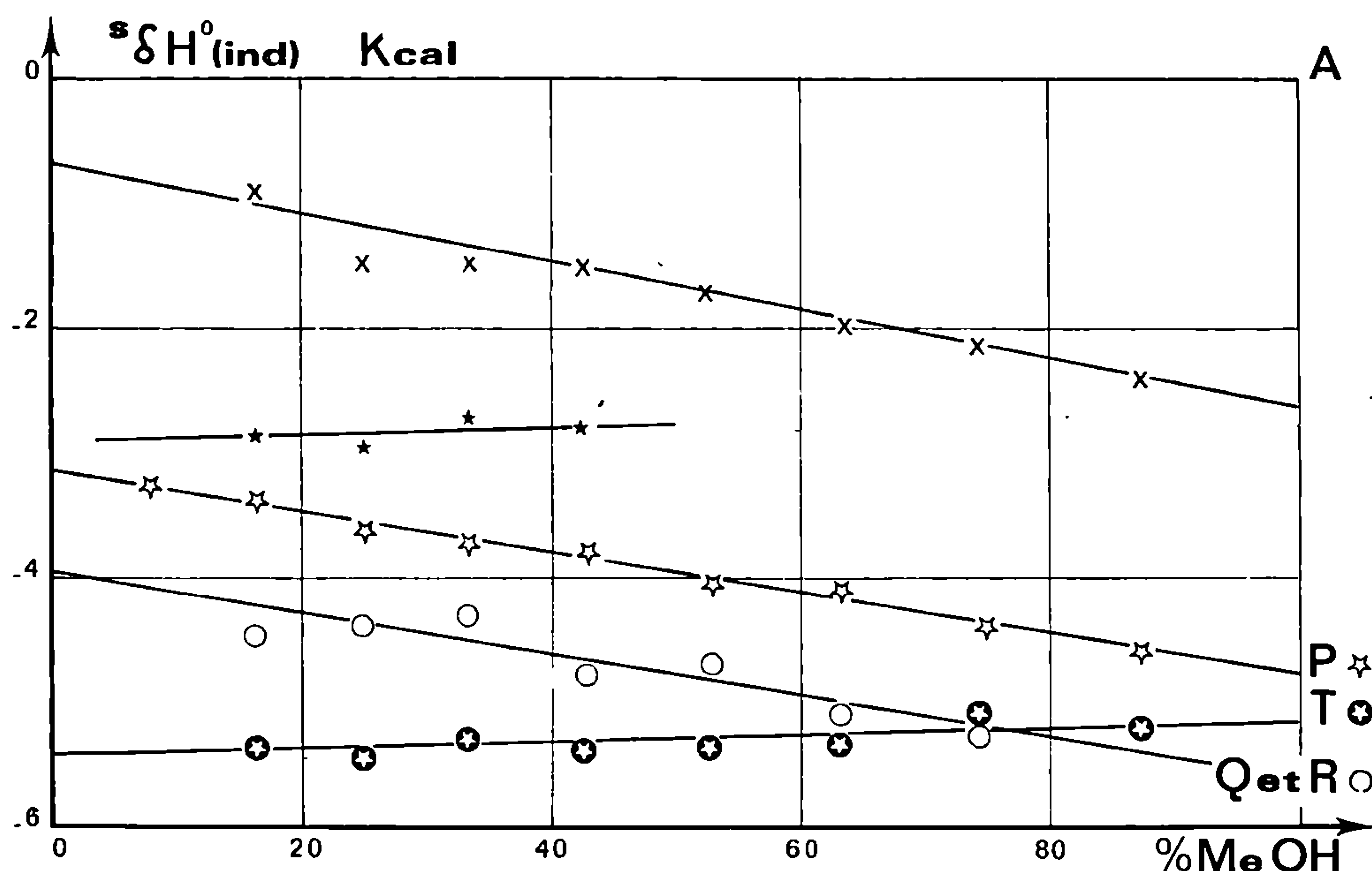


Fig. 2. — Influence du solvant sur la différence entre les enthalpies d'ionisation de nitrophénols ou de pyridines et celle de l'aniline.

× Pyridine; ★ Chloro-4 pyridine.

— l'effet du substituant et sa composante enthalpique augmentent avec la teneur en méthanol sauf pour le dérivé métahydroxylé L (ce dernier donne lieu, comme D, à une inversion de l'effet de substituant). Cette augmentation est plus importante pour les dérivés méta et paranitrés (J, K) et le graphe représentatif de ${}^{s}\delta H^{o}(X)$ n'est pas linéaire pour le composé J. Pour les halogénopyridines, au contraire, la composante enthalpique de l'effet de substituant diminue lorsque le pourcentage en méthanol croît.

Pour effectuer les déterminations précédentes nous avons utilisé divers indicateurs colorés et, en particulier, des nitrophénols. Les grandeurs d'ionisation de ces composés ont été reportées sur la figure 2 par rapport à l'aniline, comme dans le cas des effets de substituant. On peut alors remarquer que les grandeurs

$${}^{s}\delta G^{o}\,(\text{ind}) = {}^{s}\Delta G_i^o\,(\text{ind}) - {}^{s}\Delta G_i^o\,(C_6H_5NH_3^+) \quad \text{et} \quad {}^{s}\delta H^{o}\,(\text{ind})$$

définies de la même manière sont, comme précédemment, des fonctions linéaires du pourcentage en masse de méthanol pour les dinitro-2.4 et 2.6 phénol (P, Q), dinitro-2.6 chloro-4 phénol (R), dinitro-2.4 chloro-6 phénol (S) dichloro-2.6 nitro-4 phénol (T) et qu'il en est de même pour la pyridine.

Ces résultats apportent de nouvelles indications sur l'effet de substituant et l'on remarquera, en particulier, que les indicateurs Q et R ont, dans chaque milieu, des ΔH_i^0 identiques et des ΔG_i^0 différents : l'introduction d'un chlore en position para sur le dinitro-2.6 phénol laisse invariante l'enthalpie d'ionisation et l'augmentation d'acidité résulte alors uniquement d'un effet d'entropie. De plus, les grandeurs ${}^{s}\delta G^0$ (ind) et ${}^{s}\delta H^0$ (ind) varient en sens inverse : les anilines réagissent de plus en plus difficilement sur les phénols lorsque la teneur en CH_3OH croît bien que l'enthalpie standard de la réaction diminue; l'influence du solvant sur δS^0 (ind) joue alors un rôle prépondérant. Les données relatives à la pyridine indiquent par contre que l'acidité de l'ion pyridinium croît beaucoup plus vite avec la teneur en méthanol que celle de l'ion anilinium et que l'effet du solvant porte exclusivement sur le terme enthalpique : la différence des entropies d'ionisation de ces deux composés reste en effet constante et indépendante de la composition du solvant mixte.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 2, 1967, p. 201.

(2) P. Letellier, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1208.

(3) I. Mentré, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1583.

(4) N. Dollet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1187.

(*Physicochimie des solutions,*
E. N. S. C. P.,
Laboratoire associé au C. N. R. S. 146,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la diffusion des ions sodium et potassium dans les gels de kappa-carraghénane.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chanal**, **Jean Bontoux**, **Michel Audran** et Mme **Jacqueline Garric**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des coefficients de diffusion des ions sodium et potassium dans des gels de kappa-carraghénane montre que, par rapport au sodium, le potassium modifie d'une façon importante les facteurs d'origine mécanique de ces gels déterminés après diffusion d'eau tritiée et que ses possibilités de transfert dans ces milieux biologiques naturels sont nettement diminuées.

Les *kappa-carraghénanes*, fraction précipitable par le chlorure de potassium des extraits de certaines algues rouges, sont des produits industriels dont le pouvoir gélifiant bien connu dépend étroitement de la nature des cations minéraux présents dans le milieu dispersif.

Le potassium, l'ammonium, le césium, le rubidium permettent ainsi d'obtenir des gels dont le point de fusion et la rigidité sont élevés. Le lithium et le sodium ne donnent par contre dans des conditions comparables de concentration des gels qu'avec difficulté; et les gels obtenus ont des qualités médiocres.

Des études structurales sur différentes préparations de ce polygalactose sulfaté suggèrent l'inclusion d'ions compensateurs des chaînes macromoléculaires dans des arrangements pseudo-cristallins assurant la rigidité du gel et il semble que le diamètre de ces ions solvatés doive être inférieur à une certaine valeur pour que la gélification soit possible. Si l'on admet ainsi une structure secondaire en double hélice telle celle décrite par Anderson et Rees on peut dire que seuls les petits ions permettent le resserrement des spires en se plaçant entre deux sulfates portés par les C_4 des motifs galactose et se trouvant à l'extérieur le long de l'axe hélicoïdal [1].

Il nous a donc semblé intéressant de comparer la diffusion des ions sodium et potassium dans ces gels afin de mettre éventuellement en évidence une séquestration différente de ces cations dans la trame du gel.

L'abaissement du coefficient de diffusion d'un ion dans des milieux gélifiés est dû essentiellement à deux facteurs :

— tout d'abord à des facteurs d'origine mécanique liés directement à la géométrie du gel que l'on peut atteindre en utilisant des particules diffusantes inertes;

— d'autre part, à des facteurs d'interaction avec le support solide responsables d'un abaissement supplémentaire du coefficient de diffusion de l'ion.

Pour pouvoir mesurer et comparer par la suite les abaissements des coefficients de diffusion du sodium et du potassium dans les gels étudiés il était donc nécessaire au préalable d'évaluer les facteurs d'origine purement mécanique.

Des études entreprises sur d'autres types de gels [(2), (3)] nous ont conduits à utiliser l'eau tritiée comme particule diffusante. La mesure du coefficient de diffusion de l'eau a donc été effectuée dans des gels de kappa-carraghénane à 5 % dispersés en présence de solutions de Na Cl et de K Cl 0,2 M et 0,05 M. Les coefficients de diffusion des ions sodium et potassium dans ces mêmes gels et dans les mêmes conditions ont été ensuite déterminés en utilisant la méthode en régime variable appliquée à des tubes de section uniforme ouverts aux deux extrémités et renfermant les gels étudiés.

Dans le cas des gels de kappa-carraghénane sodique les expériences ont été réalisées après équilibre préalable; toutefois, pour éviter une dispersion de ce gel faiblement rigide dans le milieu extérieur, les deux extrémités des tubes de diffusion ont été obturées avec de la cellophane dont on a par ailleurs, grâce à des mesures de diffusion d'eau tritiée et de sodium dans des gels de gélatine, évalué l'influence sur les valeurs des coefficients de diffusion des particules envisagées.

Dans le cas des gels de kappa-carraghénane potassique, par suite de la demi-vie très courte du ^{42}K, les expériences ont été effectuées sur des gels dispersés au préalable dans des solutions de Cl K marquées de concentrations identiques à celles utilisées comme milieu extérieur de diffusion. La rigidité importante de ces gels a rendu inutile l'emploi de cellophane.

L'utilisation de traceurs radioactifs nous a permis un dosage facile des particules diffusantes par des méthodes de comptage appropriées : le ^{22}Na, émetteur γ, directement sur le tube, l'eau tritiée, par la méthode en scintillation liquide, et le ^{42}K par effet Cerenkov.

Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C. En mesurant par la méthode du capillaire les coefficients de diffusion du sodium, du potassium et de l'eau tritiée dans les solutions aqueuses correspondantes il a été possible de calculer les abaissements relatifs $(D_{eau} - D_{gel})/D_{eau}$ des coefficients de diffusion de ces particules dans les gels étudiés.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

TABLEAU I

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion de l'eau et du sodium dans des gels de kappa-carraghénane sodique à 5 %

Milieu extérieur de diffusion	Eau	Sodium
Na Cl 0,2 M	0,090	0,11
Na Cl 0,05 M	0,079	0,31

TABLEAU II

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion de l'eau et du potassium dans des gels de kappa-carraghénane potassique à 5 %

Milieu extérieur de diffusion	Eau	Potassium
K Cl 0,2 M	0,18	0,30
K Cl 0,05 M	0,20	0,46

TABLEAU III

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion du sodium et du potassium corrigés des facteurs géométriques dans des gels de kappa-carraghénane sodique et kappa-carraghénane potassique à 5 %

Concentration du milieu extérieur de diffusion	Sodium	Potassium
0,2 M	0,016	0,121
0,05 M	0,248	0,345

On peut noter tout d'abord des abaissements relatifs beaucoup plus importants du coefficient de diffusion de l'eau dans les gels de kappa-carraghénane potassique par rapport aux gels sodiques correspondants; ces abaissements comparables à ceux observés pour des gels de gélatine à la même concentration en matière sèche [3] montrent que les facteurs d'origine mécanique dans les gels de kappa-carraghénane sont nettement modifiés par la nature de l'ion compensateur.

En outre, si l'on compare les abaissements relatifs des coefficients de diffusion du sodium et du potassium, corrigés des facteurs géométriques, dans les gels de kappa-carraghénane correspondants (tableau III) on constate un abaissement relatif nettement plus important du coefficient de diffusion du potassium par rapport à celui du sodium, ce qui met clairement en évidence les différences de possibilité de transfert entre ces deux ions dans ce milieu biologique naturel.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) N. Bressot, *Les carraghénanes* [*Thèse Doctorat d'Université* (*Pharmacie*), Montpellier, 1970].

(2) P. Aussel, J. L. Chanal et R. Marignan, *Trav. Soc. Pharm.*, Montpellier, 25, fasc. 2, 1965, p. 145-150.

(3) P. Aussel, *Thèse Doctorat d'État* (*Sciences*), Montpellier, 1970.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles-Flahault, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la carbonisation du chlorure de polyvinylidène.*

Note (*) de M. **Guy Hestin** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

On montre que dans certaines conditions opératoires le chlorure de polyvinylidène (CPVD) est susceptible de fondre au cours de sa carbonisation. Cette fusion a lieu dans un domaine de température très limité autour de 240°C. L'adsorption d'azote, de dioxyde de carbone, d'isobutane et de néopentane permet d'examiner l'influence de la fusion sur la texture poreuse des produits obtenus entre 250 et 600°C.

Le chlorure de polyvinylidène (CPVD) est considéré comme le type même des composés organiques qui ne fondent pas au cours de leurs carbonisation et qui donnent des charbons non graphitables, caractérisés par une ultramicroporosité très développée [(1), (2), (3)]. Les auteurs qui, tous, indiquent que la pyrolyse se fait sans fusion, signalent parfois la formation de petites quantités de goudrons [(4), (5)]; cependant il est généralement admis que le dégagement gazeux est constitué uniquement par du chlorure d'hydrogène,



$$(CH_2 - CCl_2)_n \rightarrow 2_n\,HCl + 2_n\,C.$$

En étudiant la pyrolyse de ce polymère afin de préparer des carbones ultramicroporeux, nous avons à plusieurs reprises observé la fusion de l'échantillon et un gonflement important du matériau. Le charbon fondu est boursouflé et présente l'aspect d'un coke.

Nous avons alors cherché à déterminer dans quelles conditions on pouvait provoquer le phénomène. Nous sommes arrivés à la conclusion suivante : il n'y a pas de fusion si le chlorure d'hydrogène est éliminé au fur et à mesure de sa formation; par contre, la présence d'une atmosphère résiduelle de ce gaz autour de l'échantillon entraîne la fusion. Ces conditions particulières peuvent être réalisées de différentes manières sans que pour autant les phénomènes observés soient modifiés de façon très sensible.

Le dégagement gazeux au cours de la pyrolyse a été suivi par thermogravimétrie; des renseignements complémentaires ont été fournis par des mesures volumétriques. Sur la figure 1, nous avons également porté les valeurs obtenues par d'autres auteurs qui ont opéré dans des conditions différentes [(6), (7)]. L'ensemble de ces résultats met en évidence l'existence de deux courbes correspondant chacune à l'un des deux processus de carbonisation.

Lorsqu'il n'y a pas de fusion, le dégagement du chlorure d'hydrogène est toujours sensiblement le même : assez faible avant 200°C, il augmente rapidement et passe par un maximum très accentué vers 230°C; à cette température, plus de la moitié du chlorure d'hydrogène produit dans la pyrolyse est déjà éliminé.

Lorsqu'il y a fusion, l'allure du dégagement gazeux est nettement différente; dès 230°C, il ralentit notablement pour reprendre par la suite et s'étend sur un assez large domaine de température. A 230°C, la quantité de chlorure d'hydrogène éliminé est inférieure à la moitié de celle qui est produite au cours de la carbonisation.

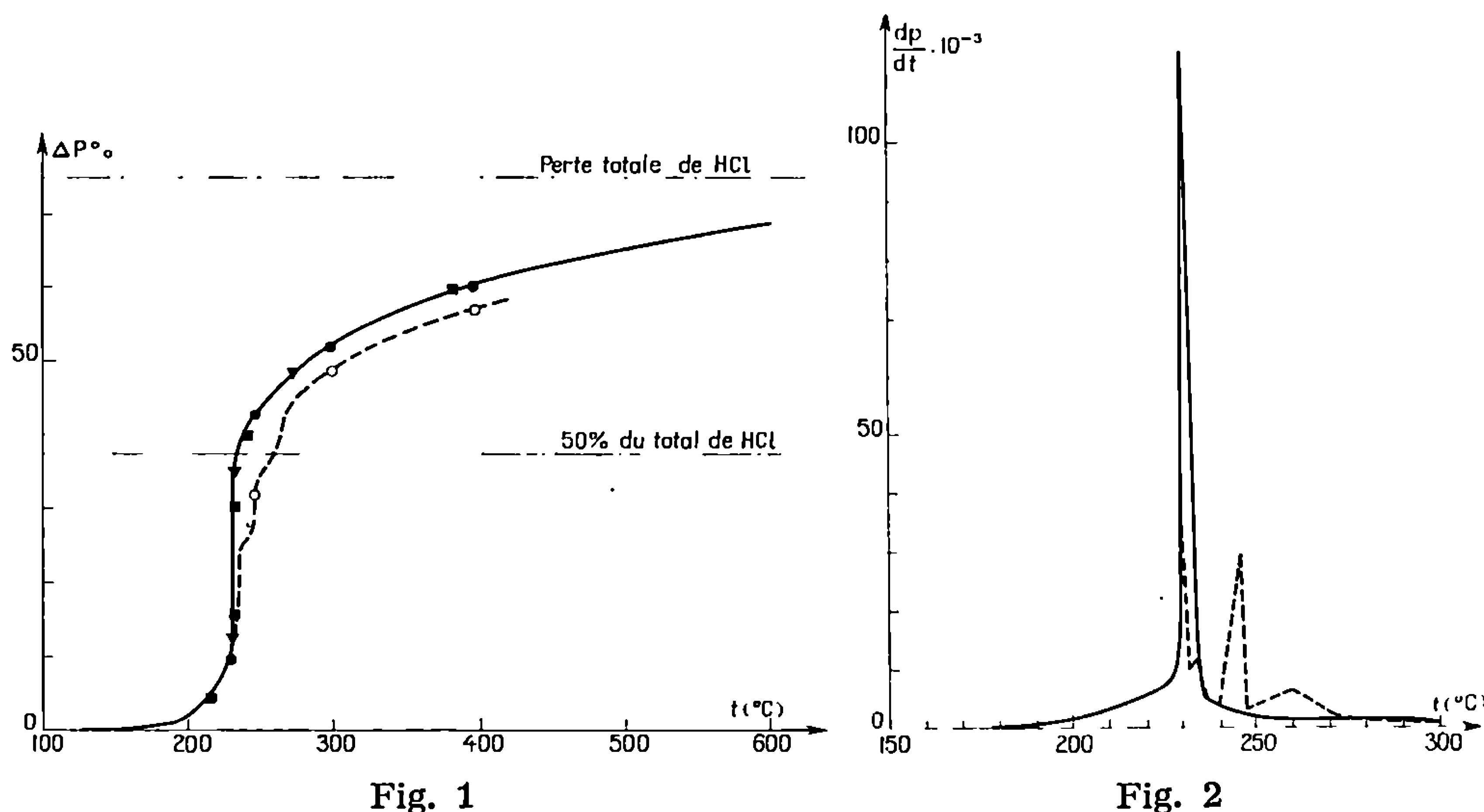


Fig. 1. — Dégagement gazeux en fonction de la température.

- ——— Courbe thermogravimétrique (carbonisation sans fusion);
- ● Mesures volumétriques (carbonisation sans fusion);
- ■ Résultats de Dollimore et Heal;
- ▼ Résultats de Fielder et Fitzer;
- — — — Courbe thermogravimétrique (carbonisation avec fusion);
- ○ Mesures volumétriques (carbonisation avec fusion).

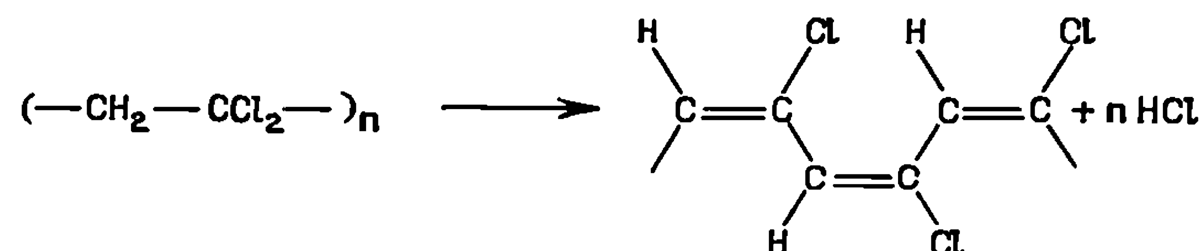
Fig. 2. — Variation de la vitesse du dégagement gazeux en fonction de la température.

- ——— Carbonisation sans fusion;
- — — — Carbonisation avec fusion.

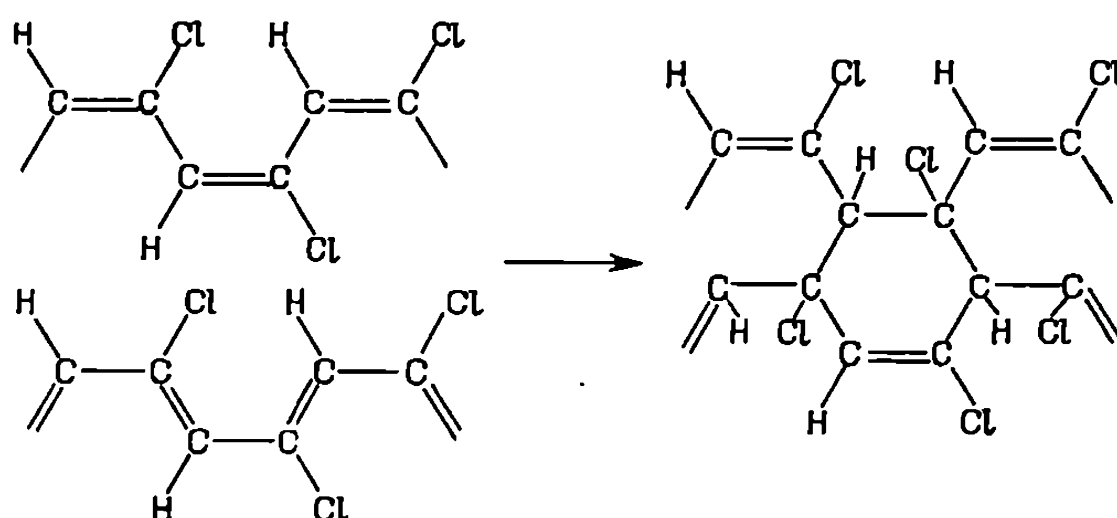
Dans le premier cas, la courbe dérivée (*fig.* 2) présente un seul maximum très accentué vers 230°C; dans le second, il existe deux maximums situés dans la zone de fusion.

Différents auteurs [(1), (2), (3)] considèrent que la pyrolyse sans fusion du CPVD s'effectue selon un mécanisme que l'on peut schématiser comme suit :

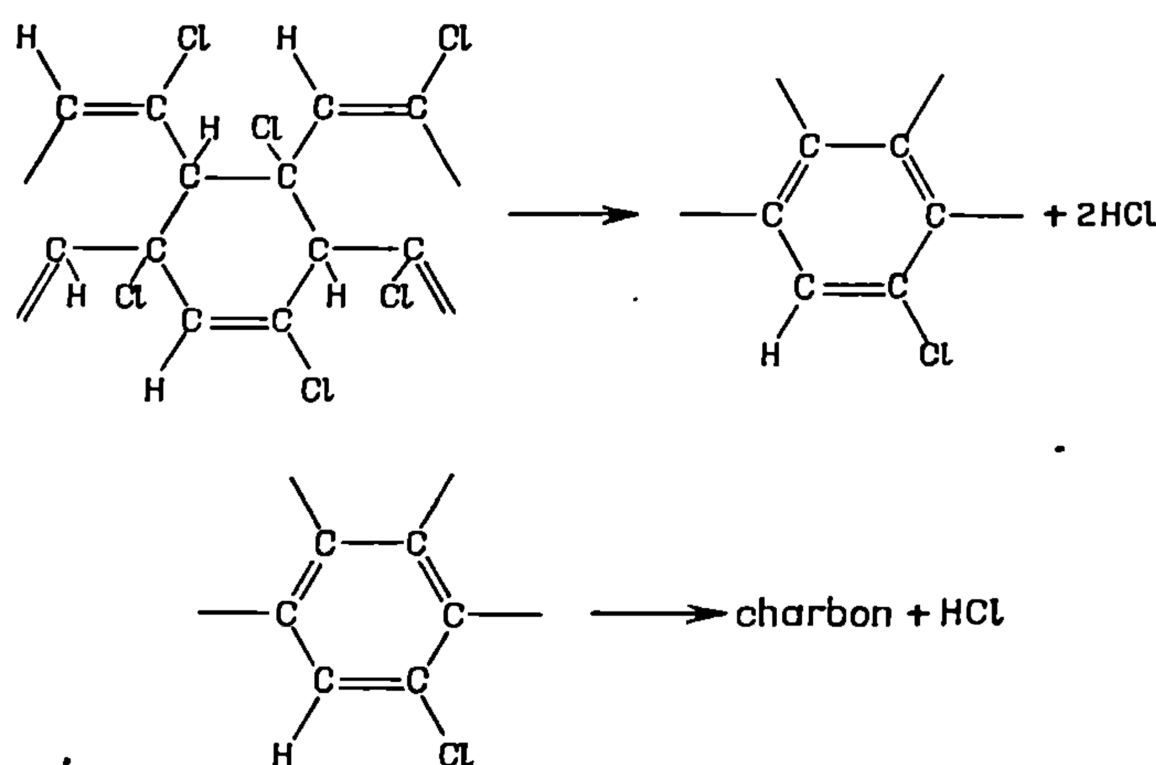
1° élimination de la première moitié du chlorure d'hydrogène correspondant à la formation de chaînes polydiènes conjugués (réaction A);



2° réticulation par cyclisation du type Diels-Alder (réaction B);



3° élimination de la seconde moitié de chlorure d'hydrogène, conduisant à une aromatisation des cycles (réaction C).



Nos résultats peuvent être interprétés à l'aide des mécanismes précédents. En effet, lorsque le dégazement de chlorure d'hydrogène ne peut pas s'effectuer facilement, la réaction (A) est retardée, la réticulation (B) ne se produit pas avant que l'échantillon atteigne une température suffisante pour fondre.

Si la fusion se produit, c'est dans un étroit domaine de température autour de 240°C. En effet, si on carbonise un échantillon de CPVD jusqu'à 230°C dans des conditions où normalement il n'y a pas fusion et que brusquement à cette température on réalise les conditions nécessaires à la fusion, celle-ci se produit. Par contre, la même expérience menée en changeant les conditions opératoires à 250°C ne permet pas d'observer le phénomène; on est déjà en dehors de la zone de fusion.

Les textures ultramicroporeuses très développées, particulières aux charbons de CPVD carbonisés dans les conditions habituelles, sont attribuées au fait que ces matériaux n'ont pas fondu. Aussi, avons-nous examiné l'influence de la fusion sur la texture poreuse des carbonisats obtenus à

différentes températures comprises entre 250 et 600°C par adsorption d'azote à —196°C, de dioxyde de carbone à —80°C, d'isobutane et de néopentane à 0°C. Les isothermes sont toutes du type I de la classification de Brunauer ([8]). Compte tenu des conditions opératoires, toute la porosité d'un charbon, fondu ou non, n'est pas également accessible aux différents gaz utilisés. Pour un adsorbat donné, l'accessibilité et la capacité d'adsorption augmentent avec la température de carbonisation de l'échantillon. La comparaison des résultats obtenus montre que pour une même température de carbonisation, la texture poreuse des échantillons fondus est plus facilement accessible aux gaz ; cependant, compte tenu des difficultés d'accès, leurs capacités d'adsorption pour un gaz donné sont systématiquement plus faibles que celles des échantillons non fondus.

Conclusion. — Cette étude met en évidence la possibilité d'une fusion du CPVD au cours de sa carbonisation, elle permet d'en préciser les conditions. Les faits observés qui sont en accord avec le mécanisme réactionnel couramment admis indiquent de plus que la réaction de formation des chaînes polydiènes conjuguées est retardée par la présence de chlorure d'hydrogène et que cette formation est immédiatement suivie par la réticulation.

Les charbons de CPVD préparés avec ou sans fusion présentent des propriétés de tamis moléculaires dans des domaines différents. La porosité des échantillons fondus est moins développée mais limitée par des étranglements plus larges, ce qui correspond bien à une réticulation plus faible.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) J. B. Gilbert, J. J. Kipling, B. Mc Enaney et J. N. Sherwood, *Polymer*, 1962, p. 1.
(2) J. R. Dacey et D. A. Cadenhead, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, 1959, p. 315.
(3) F. H. Winslow, W. O. Baker et W. A. Yager, *1st. and 2nd Conf. on Carbon*, 1955, p. 93.
(4) H. E. Blayden et D. T. Westcott, *Proc. 5th Conf. Carbon*, 11, 1961, p. 97.
(5) H. Marsch et W. F. K. Wynne Jones, *Carbon*, 1, 1964, p. 269.
(6) D. Dollimore et G. R. Heal, *Carbon*, 5, 1967, p. 65.
(7) A. Fielder et E. Fitzer, *3rd Conf. Ind. Carbons and Graphite*, Londres, avril 1970.
(8) S. Brunauer, *The adsorption of gazes and vapours*, Oxford University Press, London, 1944.

*(Laboratoire de Physico-chimie Industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)*

CATALYSE. — *Propriétés oxydantes et réductrices de catalyseurs silice-alumine désaluminés.* Note (*) de M. **Claude Naccache**, Mlles **Danielle Ballivet** et **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'extraction de l'aluminium de catalyseurs silice-alumine amorphes entraîne une diminution parallèle du nombre de sites réducteurs et oxydants. La différence dans les évolutions de ces deux propriétés selon que sont éliminés plus ou moins de 3 % des atomes d'aluminium confirme une destruction déjà notée entre deux types de sites aluminiques.

L'élimination progressive de l'alumine d'un catalyseur industriel silice-alumine amorphe entraîne des modifications très particulières des propriétés superficielles. Les études d'acidité, d'activité catalytique, de texture conduites sur ces solides ont montré que tous les sites aluminiques ne sont

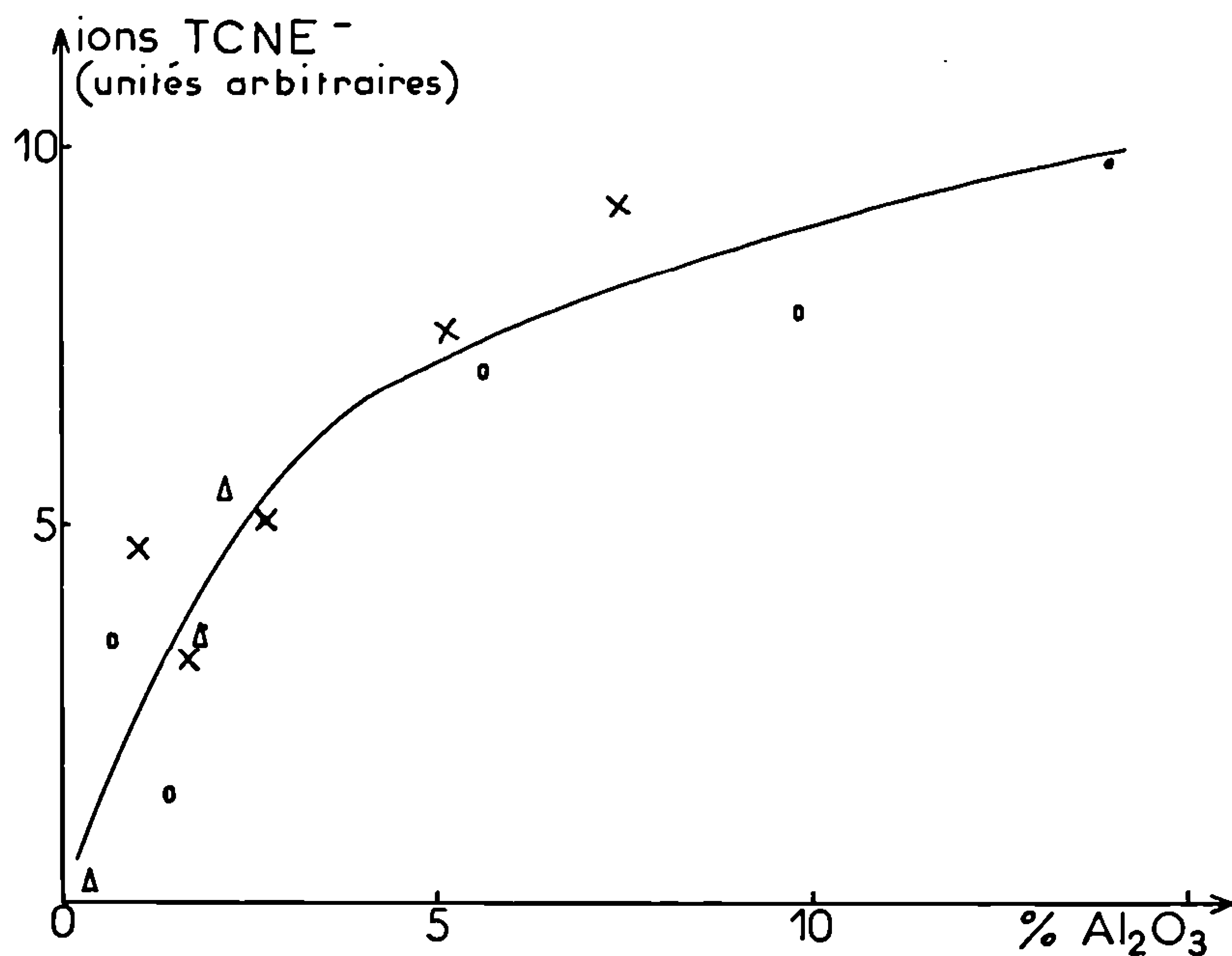


Fig. 1. — Variations des propriétés réductrices avec la teneur en alumine.
● solide initial;
× solides traités par l'acétylacétone en milieu benzénique;
O » » » » CCl_4;
Δ » » l'acide chlorhydrique.

pas identiques et que l'extraction chimique est un moyen de les différencier et de les séparer [1].

Les catalyseurs silices-alumines possédant des sites réducteurs et des sites oxydants, il était intéressant de confirmer ces conclusions en étudiant l'évolution du nombre de ces centres lorsque la teneur en alumine est diminuée par traitement chimique. Le dosage des sites réducteurs ou

oxydants a été fait par RPE. Le tétracyanoéthylène (TCNE) s'adsorbe sur les centres réducteurs en donnant des radicaux négatifs $TCNE^-$ alors que le pérylène est transformé en ion positif Pe^+ par les centres oxydants. Ces deux réactifs ont été utilisés dans la présente étude.

La figure 1 représente la variation de l'intensité du signal $TCNE^-$ en fonction du pourcentage en alumine. Les solides ont été préalablement chauffés sous un vide de 10^{-6} Torr pendant 15 h à 400°. Trois séries de

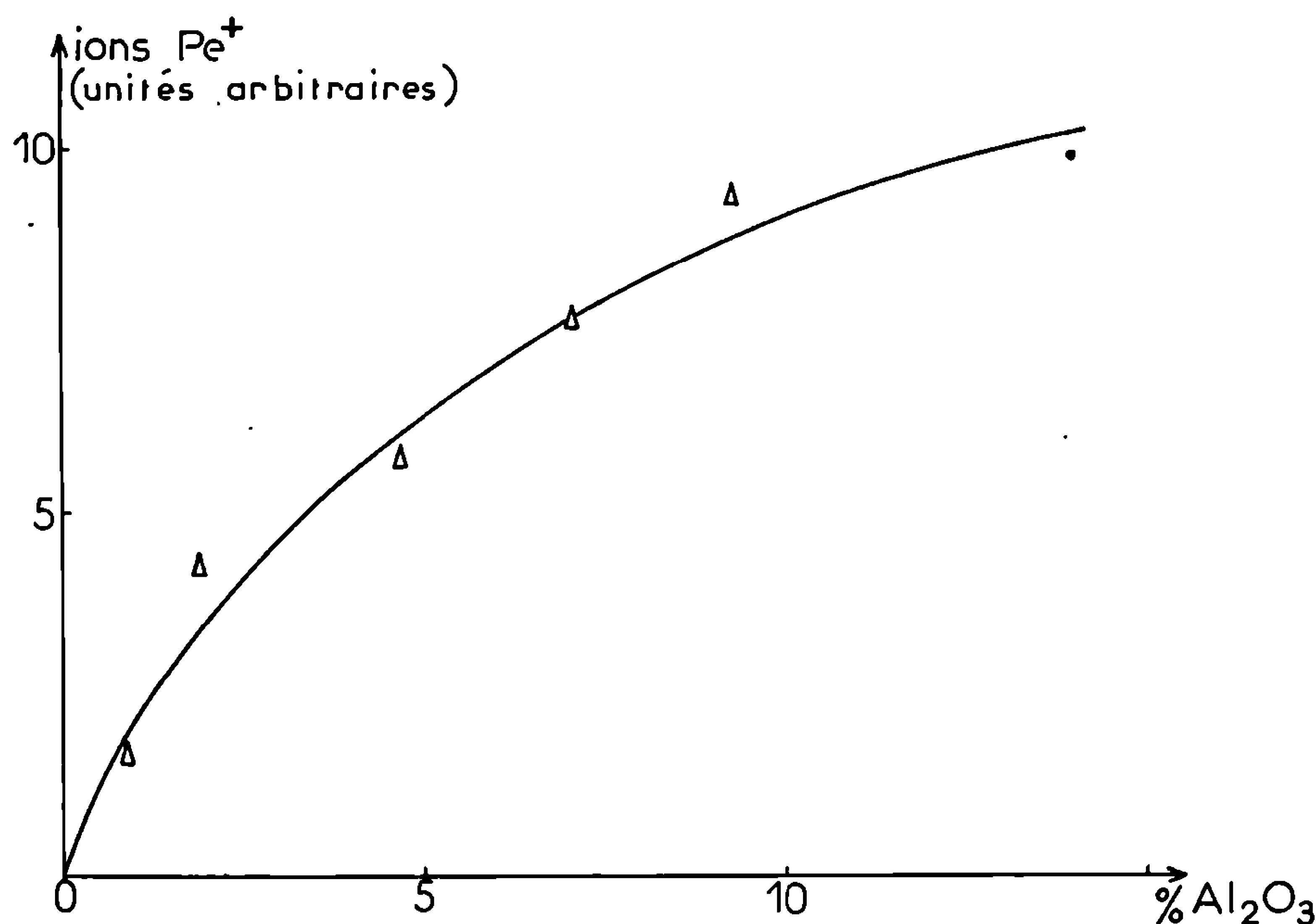


Fig. 2. — Variations des propriétés oxydantes avec la teneur en alumine.
● solide initial;
Δ solides traités par l'acide chlorhydrique.

catalyseurs ont ainsi été étudiés. Ils correspondent à divers traitements chimiques, l'extraction de l'alumine ayant été réalisée soit à l'aide d'une solution aqueuse chlorhydrique, soit par l'acétylacétone en solution dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Les résultats expérimentaux (*fig.* 1) montrent que la formation de radicaux $TCNE^-$ sur la surface est peu sensible à la nature chimique du réactif employé pour obtenir le catalyseur mais dépend essentiellement de la composition finale des solides.

L'élimination progressive de l'alumine qui fait passer d'une teneur initiale de 14 % à des teneurs voisines de 3 % entraîne une diminution non proportionnelle du nombre de sites réducteurs. Cette décroissance devient beaucoup plus rapide lorsque les trois derniers pour-cent sont éliminés de la silice-alumine.

La figure 2 rassemble les résultats du dosage des ions positifs pérylène Pe^+ adsorbés sur les silices-alumines plus ou moins désaluminées.

Les solides ont été obtenus par traitement chlorhydrique du catalyseur initial. Le traitement thermique a été conduit pendant 15 h sous un vide de 10^{-5} Torr à 500°C. Le pérylène est adsorbé sur les échantillons sans qu'il y ait introduction d'oxygène dans le système. La variation du nombre de radicaux positifs formés (*fig.* 2) est très comparable à celle obtenue pour les radicaux négatifs (*fig.* 1). Dans les deux cas, l'élimination de l'alumine s'accompagne d'une diminution du nombre d'ions formés et donc du nombre des sites oxydants et des sites réducteurs. Pour les deux courbes, la pente plus élevée pour les faibles teneurs en alumine ($< 3\ \%$) caractérise une élimination très sélective d'atomes d'aluminium auxquels sont associés une forte proportion aussi bien de sites réducteurs que de sites oxydants.

En conclusion, la variation du nombre des centres oxydants et réducteurs par extraction de l'alumine de silices-alumines amorphes confirme l'existence de deux domaines de composition chimique dont les propriétés diffèrent [1].

En particulier, les propriétés oxydantes et réductrices du catalyseur initial proviennent pour une grande part des centres liés aux atomes d'aluminium éliminés les derniers de la structure silice-alumine.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) D. Barthomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1495.

(*Institut de Recherches*
sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'adsorption chimique du soufre sur le comportement électrochimique de l'or.* Note (*) de

MM. Michel Kostelitz et Nisso Barbouth, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de l'adsorption du soufre sur le potentiel normal de l'or trivalent a été précisée en milieu acide chloroaurique en présence d'acide chlorhydrique. Le tracé des courbes intensité-potentiel montre que le soufre adsorbé favorise la dissolution de l'or.

Au cours d'une étude précédente l'un de nous a étudié la chimisorption du soufre sur les faces de bas indices de l'or ([1]). De même que pour le système cuivre-soufre ([2]) nous complétons cette étude par le comportement électrochimique des surfaces d'or traitées sous hydrogène pur, d'une part et recouvertes d'une couche de soufre chimisorbé, d'autre part.

Nous avons utilisé des échantillons de pureté 99,9999 % monocristallins orientés à $\pm 1^o$ de l'orientation désirée. Après polissage électrolytique, les échantillons étaient soumis à un traitement de 2 h à 700°C sous hydrogène pur. Certains échantillons étaient directement portés dans une cellule électrolytique ([2]) afin de mesurer leur potentiel d'équilibre. D'autres échantillons étaient traités de façon à obtenir une monocouche complète de soufre (de l'ordre de 7.10^{14} atomes/cm^2) correspondant au palier supérieur des isothermes d'adsorption ([1]). Pour éviter une contamination éventuelle par l'atmosphère du laboratoire, les échantillons après traitement et refroidissement, restaient sous une pression atmosphérique d'hydrogène dans l'enceinte réactionnelle, puis celle-ci était isolée à l'aide d'un robinet à vide et introduite par l'intermédiaire d'un sas dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon pur (argon U). Le transfert des échantillons dans la cellule électrolytique s'effectuait ainsi sous atmosphère inerte. Les solutions électrolytiques étaient analogues à celles utilisées par Tschappat et Robert ([3]) au cours de leur détermination du potentiel normal de l'or. Leur composition était la suivante : acide chloroaurique 0,005 M et H Cl libre 0,0215 M. Les solutions chloroauriques étaient préparées à partir d'or 99,9999 %. Avant utilisation, les solutions étaient désaérées par barbotage d'argon pur et filtré. La température de la cellule était maintenue constante à 25°C à l'aide d'un thermostat.

Les potentiels d'équilibre ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel. Nous avons employé une électrode à double jonction par pastille poreuse afin d'éviter la diffusion d'ions Cl^- dans la solution aurique. Les tableaux I et II résument les résultats obtenus sur les différentes faces de l'or et sur un polycristal. Les valeurs du potentiel

d'équilibre $E_{éq}$ et du potentiel standard E_0 sont exprimées en volts par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C. Chaque valeur de potentiel est une moyenne de plusieurs mesures. L'écart maximal observé par rapport à la valeur moyenne était de 2 mV.

TABLEAU I

Or traité sous hydrogène pur

Faces de l'or.....	(111)	(100)	(110)	Polycristal
$E_{éq}$................	+1,082	+1,092	+1,085	+1,087
E_0................	+1,103	+1,113	+1,106	+1,108

TABLEAU II

Or-soufre adsorbé

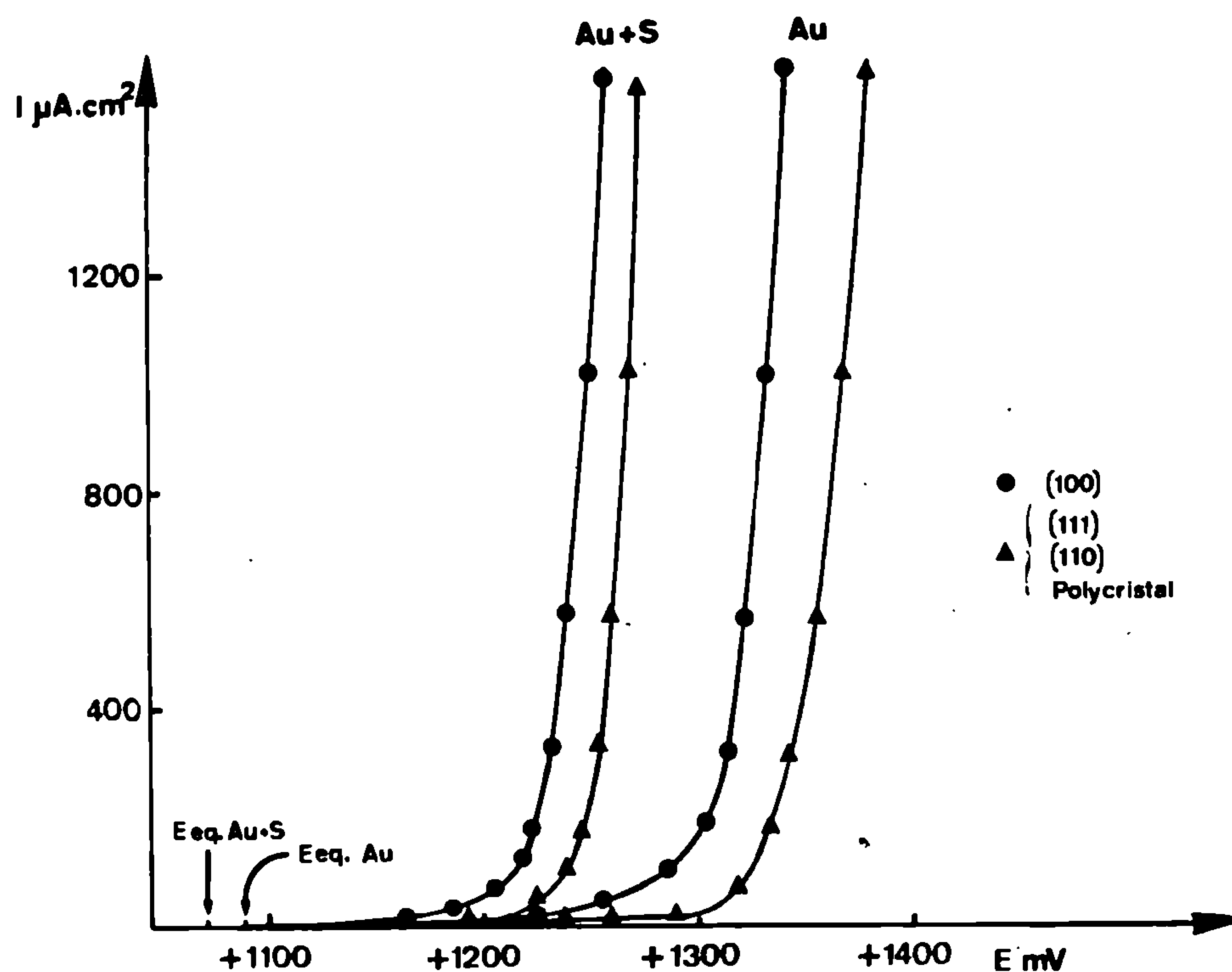
Faces de l'or.....	(111)	(100)	(110)	Polycristal
$E_{éq}$................	+1,071	+1,070	+1,071	+1,072
E_0................	+1,092	+1,091	+1,092	+1,093

Comme pour le cuivre ([2]), le potentiel d'équilibre de l'or traité sous hydrogène est assez peu sensible à l'orientation cristalline du métal et sa valeur moyenne est de + 1,087 V. Étant donné la grande précision des mesures les différences observées entre les faces sont cependant significatives. Le potentiel E_0 moyen ainsi déterminé (+ 1,108 V) est légèrement plus noble que celui donné par Tschappat et Robert ([3]) (+ 0,994 V). Cette différence peut être attribuée à la plus grande pureté et à une préparation plus élaborée de l'or utilisé dans ces mesures. Le potentiel $E_{éq}$ (+ 1,092 V) obtenu sur l'or recouvert d'une monocouche de soufre n'est pas sensible à l'orientation cristalline comme dans le cas du système cuivre-soufre ([2]). La présence de soufre conduit à un potentiel d'équilibre moins noble mais cependant peu différent de celui de l'or pur.

Des mesures de résistance de polarisation ont été effectuées en utilisant un montage potentiostatique. Dans le cas des électrodes d'or traitées sous hydrogène pur, la résistance de polarisation tend vers l'infini et n'est pas mesurable. Par contre, pour les électrodes d'or recouvertes de soufre adsorbé, la résistance de polarisation est de l'ordre de 100 $k\Omega/cm^2$.

Le tracé des courbes de polarisation anodique a montré que les mesures sont reproductibles (*fig.*). Dans le cas des électrodes d'or traitées sous hydrogène pur, la vitesse de passage en solution est indépendante de l'orientation cristalline, sauf pour la face (100) où elle est un peu plus grande. Pour les électrodes recouvertes d'une couche de soufre adsorbé, la vitesse de dissolution est aussi indépendante de l'orientation cristalline sauf pour

la face (100), mais reste toujours plus élevée que dans le cas de l'or nu. On peut noter que le soufre adsorbé facilite le passage en solution du métal. Nous avons montré très récemment ([4]) que la monocouche de soufre sur l'or peut être considérée comme un véritable composé bidimensionnel or-soufre dans lequel l'état d'oxydation de l'or n'a pu être déterminé expérimentalement. Si les ions présents dans la monocouche sont des



Courbes de polarisation anodique sur les différentes faces de l'or
avec et sans soufre chimisorbé

ions Au^{n+}, le passage en solution peut s'interpréter par le processus suivant : 1° $Au^0 \rightarrow Au^{n+} + ne^-$ à l'interface substrat-monocouche, et 2° $Au^{n+} \rightarrow Au^{3+} + (3 - n)\,e^-$ à l'interface monocouche-solution, et la réaction globale est alors $Au^0 \rightarrow Au^{3+} + 3\,e^-$. Nous avons constaté en utilisant du soufre radioactif que la dissolution du métal ne s'accompagne d'aucune désorption de soufre dans la gamme de potentiel étudiée, c'est-à-dire du potentiel d'équilibre + 1,071 V au potentiel + 1,275 V. Une constatation identique avait été effectuée pour le système cuivre-soufre.

En conclusion on peut noter que l'adsorption chimique du soufre sur l'or conduit à un potentiel d'équilibre moins noble et indépendant de l'orientation cristalline, elle provoque une diminution notable de la résistance

de polarisation. Le comportement de telles électrodes en présence de soufre chimisorbé présente de grandes analogies avec ce qui a été déjà observé sur le cuivre [2].

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) M. Kostelitz et J. Oudar, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1205.
(2) N. Barbouth, J. Pagetti, J. Oudar et J. Talbot, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1287.
(3) Ch. Tschappat et E. Robert, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 333.
(4) M. Kostelitz et J. Oudar, *Surface Sci.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Détermination des caractéristiques moléculaires de quelques imines par la méthode de Hückel. Application aux résultats de la spectrographie infrarouge et à l'évaluation des termes de l'équilibre éventuel imine ⇌ énamine.* Note (*) de MM. **Alain de Savignac** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

Des corrélations linéaires ont été observées :

1° entre les fréquences infrarouge >C=N— d'une série d'imines et les indices de liaison π calculés par la méthode de Hückel;

2° entre les proportions d'imines dans l'équilibre imine ⇌ énamine et les charges sur l'azote calculées par la même méthode.

Peu de travaux généraux existent concernant la spectrographie infrarouge des imines [(1), (2), (3)]. De même l'éventuel équilibre imine ⇌ énamine a été peu étudié quant à ses aspects théoriques (4). La détermination de certaines caractéristiques moléculaires : charges sur les atomes de la liaison >C=N—, indices de liaison π, faciles à calculer par la méthode de Hückel, nous a semblé pouvoir aider à une meilleure connaissance du phénomène.

En ce qui concerne la spectrographie infrarouge, l'utilisation de cette méthode a permis à Berthier et coll. (5) de mettre en évidence une relation linéaire entre les fréquences de vibration >C=O et les indices de liaison π dans une série d'aldéhydes et cétones. On peut, en effet, considérer pour un système π, que l'énergie de vibration est due aux liaisons σ et π. Un changement dans la longueur de liaison change la valeur de l'intégrale d'échange β. Comme un changement dans β influe sur l'énergie π, nous pouvons nous attendre à ce que la composante π de l'énergie de vibration soit fonction de l'indice de liaison π. Une analyse détaillée par Coulson et coll. (6) indique que la constante de force pour une liaison est fonction à la fois de l'indice de liaison et de la polarisabilité de celle-ci. Cependant, pour une relation empirique dans une série de composés, l'emploi de l'indice de liaison seul est satisfaisant comme cela a été montré pour les aldéhydes et cétones (5).

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris le calcul des principales caractéristiques moléculaires des composés à groupement >C=N— et, en particulier, des imines.

La détermination de la structure électronique d'une molécule se ramène à la recherche des paramètres α_r (intégrales coulombiennes) relatifs aux divers atomes, et aux paramètres β_{rs} (intégrales d'échanges) des diverses liaisons. Ces paramètres sont ajustés par l'expérience.

TABLEAU

Imine	N°	Charge π sur N	% Imine RMN CCl_4—25°C	Indice de liaison π	ν (C=N) CCl_4
$(CH_3)_2CHCH{=}N{-}CH_3$	1	1,1961	100	0,9806	1678
$(CH_3)_2C{=}N{-}CH_3$	2	1,2195	–	0,9756	1673
$(CH_3)_2CHCH{=}N{-}C_6H_4Cl\,p$	3	1,2339	82	0,9536	1658
$(CH_3)_2CHCH{=}N{-}C_6H_4CH_3\,p$	4	1,2338	85	0,9535	1654
$(CH_3)_2CHCH{=}N{-}C_6H_5$	5	1,2341	83	0,9536	1654
$C_6H_5CH{=}N{-}CH_3$	6	1,2186	–	0,9457	1656
$(C_6H_5)((CH_3)_2CH)C{=}N{-}CH_3$	7	1,2186	90	0,9457	1650
$(C_6H_5)(CH_3)C{=}N{-}CH_3$	8	1,2637	–	0,9355	1640
$(C_6H_5)((CH_3)_2CH)C{=}N{-}C_6H_4CH_3\,p$	9	1,2588	81	0,9158	1640
$(C_6H_5)((CH_3)_2CH)C{=}N{-}C_6H_4Cl\,p$	10	1,2589	73	0,9158	1637
$(C_6H_5)((CH_3)_3)C{=}NH$	11	1,2697	–	0,9331	1628
$(C_6H_5)_2C{=}NH$	12	1,2848	–	0,9018	1609

En ce qui concerne le groupement azométhine $>C{=}N{-}$ il est en général convenable de prendre pour les deux électrons π de la liaison les valeurs suivantes ([7]) : $\alpha_N = \alpha + 0{,}5\,\beta$ et $\beta = \beta_{CN} = \beta_C$. De même $\alpha_C = \alpha$ (α étant l'intégrale coulombienne relative à un électron $2\,p$ du carbone neutre et β étant l'intégrale de liaison entre les orbitales π dans l'éthylène). Cependant, pour tenir compte des substituants, ces valeurs ont quelquefois été modifiées. Pour les imines 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, nous avons utilisé $\alpha_c = \alpha$; pour l'imine 2, $\alpha_C = \alpha - 0{,}05\,\beta$ et pour l'imine 8, $\alpha_C = \alpha - 0{,}1\,\beta$. Pour les imines 1, 2, 6, 7, 8, nous avons choisi $\alpha_N = \alpha + 0{,}4\,\beta$ et pour les composés 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, $\alpha_N = \alpha + 0{,}5\,\beta$. En ce qui concerne β, pour les imines 1, 2, 3, 4, 5, nous avons adopté $\beta_{CN} = \beta$, tandis que pour les imines 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, la valeur $\beta_{CN} = 0{,}95\,\beta$ a été utilisée.

D'autre part, pour les atomes et liaisons autres que $>C{=}N{-}$ les valeurs suivantes des paramètres α et β ont été choisies [([8]), ([9])] :

— dans un noyau aromatique $\beta_{C-C} = 0{,}84\,\beta$ et $\alpha_C = \alpha$;

— quand un méthyle est en para d'un noyau aromatique, pour le carbone du cycle qui porte ce méthyle, on prend $\alpha_C = \alpha - 0{,}1\ \beta$. Pour les liaisons de ce carbone avec les deux carbones voisins, $\beta_{C-C} = 0{,}80\ \beta$,

— quand un Cl est en position para d'un noyau benzénique ; $\alpha_{Cl} = \alpha + 2\ \beta$ et $\beta_{C-Cl} = 0{,}4\ \beta$.

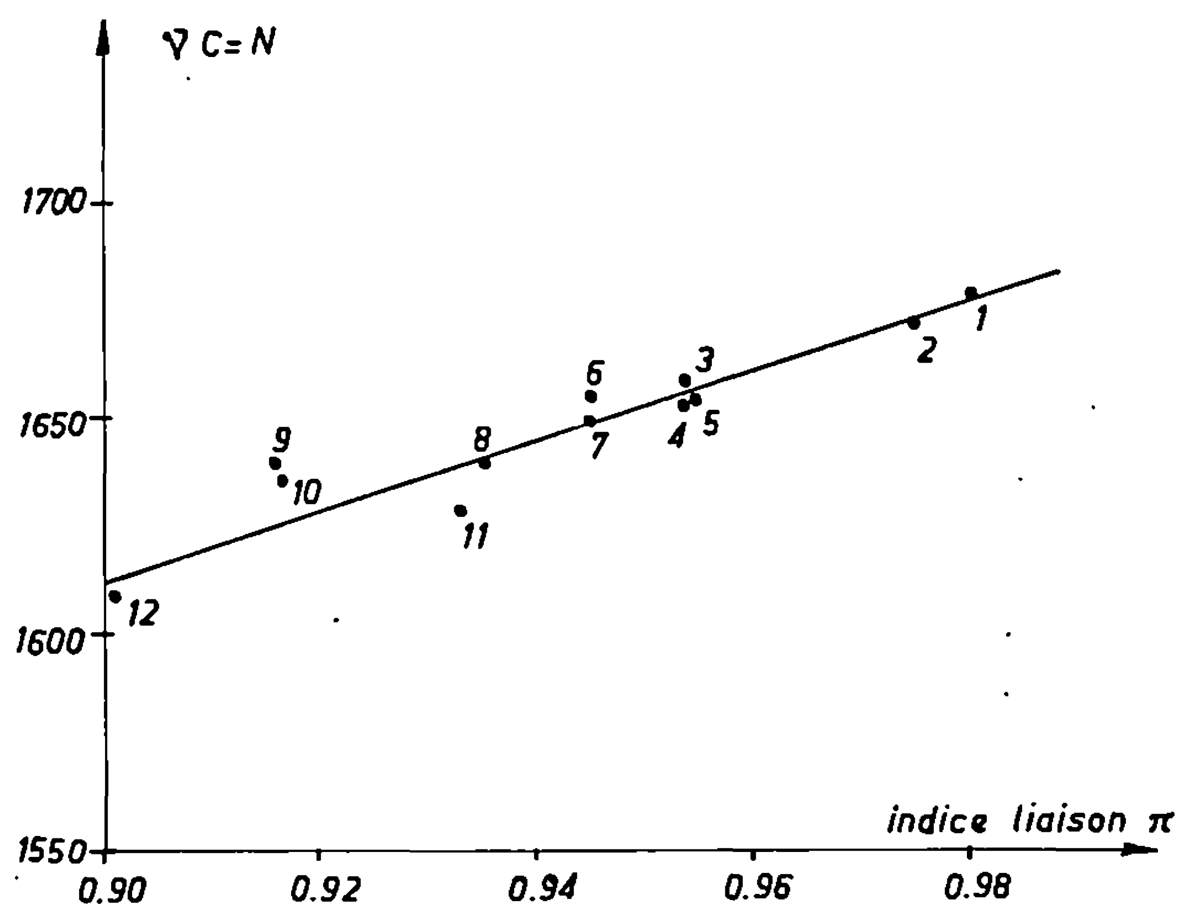


Fig. 1.

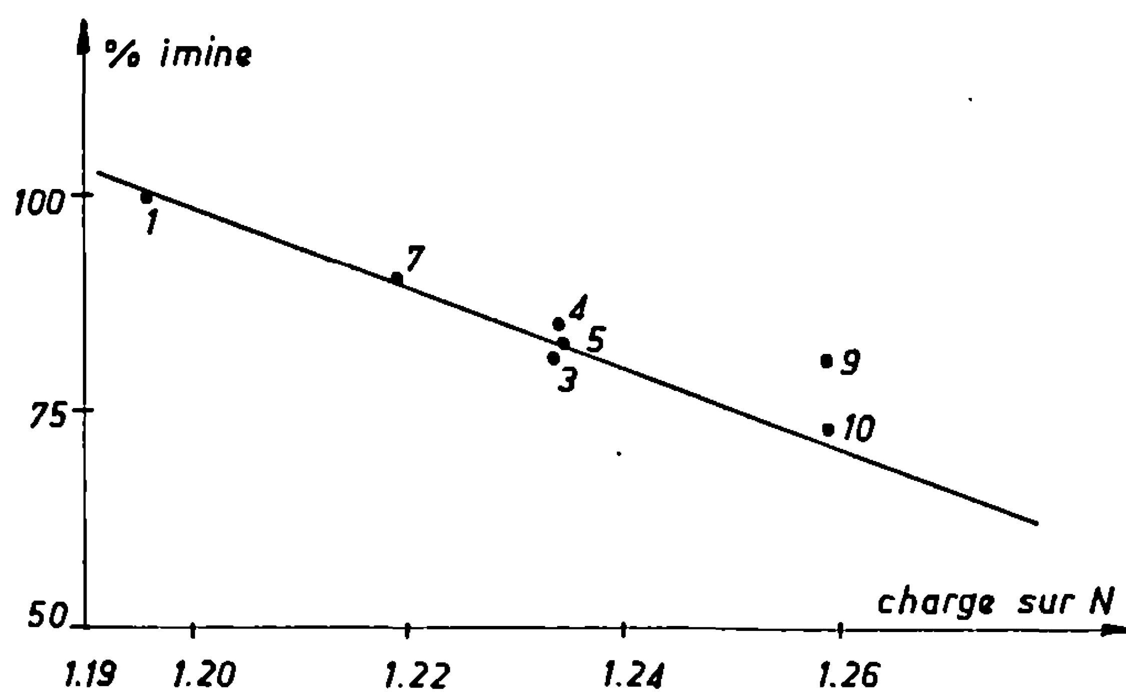


Fig. 2.

— Pour un noyau aromatique fixé à l'azote de la liaison $>$C=N—, en ce qui concerne la liaison azote-noyau : $\beta_{N-C} = 0{,}4\ \beta$.

— Pour un noyau aromatique porté par le carbone de la liaison $>$C=N—, en ce qui concerne la liaison carbone-noyau : $\beta_{C-C} = 0{,}5\ \beta$.

Le tableau rassemble les résultats obtenus ainsi que les fréquences de vibration $>$C=N— et les pourcentages d'imines déterminés par RMN [10], pour les composés 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10.

La figure 1 représente les variations de la fréquence infrarouge du groupement $\rangle$C=N en fonction des indices de liaison π. Nous voyons, qu'à l'exception des composés 9, 10, 11, les points représentatifs des autres imines se placent sur une droite de manière très satisfaisante. Pour les composés 9, 10, 11, les écarts observés peuvent s'expliquer en faisant intervenir la non-planéarité des molécules [11] (la méthode ne pouvant s'appliquer en toute rigueur qu'à des molécules planes).

La figure 2 représente la variation du pourcentage d'imine déterminé par RMN en fonction des charges sur l'azote. La variation semble linéaire pour une série; les écarts peuvent s'expliquer par une non-planéarité comme cela a été dit plus haut.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) J. Fabian, M. Legrand et P. Poirier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1499.
(2) F. H. Suydam, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 193.
(3) W. L. Steele, *Dissertation Abstr.*, 25, 1964, p. 61.
(4) H. Ahlbrecht et S. Fischer, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2837.
(5) G. Berthier, B. Pullman et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 367.
(6) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 456.
(7) *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Saul Patai (John Wiley and Sons, New York, 1970).
(8) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964.
(9) A. Streitwieser, *Molecular Orbital theory for organic chemists* (John Wiley and Sons, New York, 1962).
(10) A. de Savignac et A. Lattes, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1970, p. 4476.
(11) Katsumi Tabei et Etsurou Saitou, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 1440.

(E. R. A. n° 264,
Composés azotés polyfonctionnels,
I. N. S. A. T. et U. E. R.
de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse,
Haute-Garonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse rotationnelle de deux systèmes* A—X *et* A′—X *de* NSe *entre* 3 500 *et* 5 500 Å. Note (*) de

MM. **Alain Jenouvrier**, **Dominique Daumont**, **Bernard Pascat** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle de 25 bandes de $^{14}N^{80}Se$, localisées de 3 500 à 5 500 Å est réalisée. Cette étude permet de déterminer les constantes rotationnelles de onze niveaux vibrationnels excités, de constater que de nombreux niveaux sont perturbés et d'élaborer un diagramme énergétique mettant en évidence dans le même domaine d'énergie deux états électroniques A $^2\Pi$ et A′ $^2\Pi$.

Dernièrement [(1), (2)] nous avons réalisé les analyses vibrationnelle et rotationnelle de bandes appartenant à deux sous-systèmes $A(^2\Pi_{1/2}) - X(^2\Pi_{1/2})$ et $B(^2\Pi_{3/2}) - X(^2\Pi_{3/2})$ de NSe.

Par la technique expérimentale précédemment décrite (3), nous avons enregistré de nouvelles bandes et tenté en utilisant les déplacements isotopiques entre $^{14}N^{80}Se$ et $^{15}N^{80}Se$ de construire un diagramme énergétique (4).

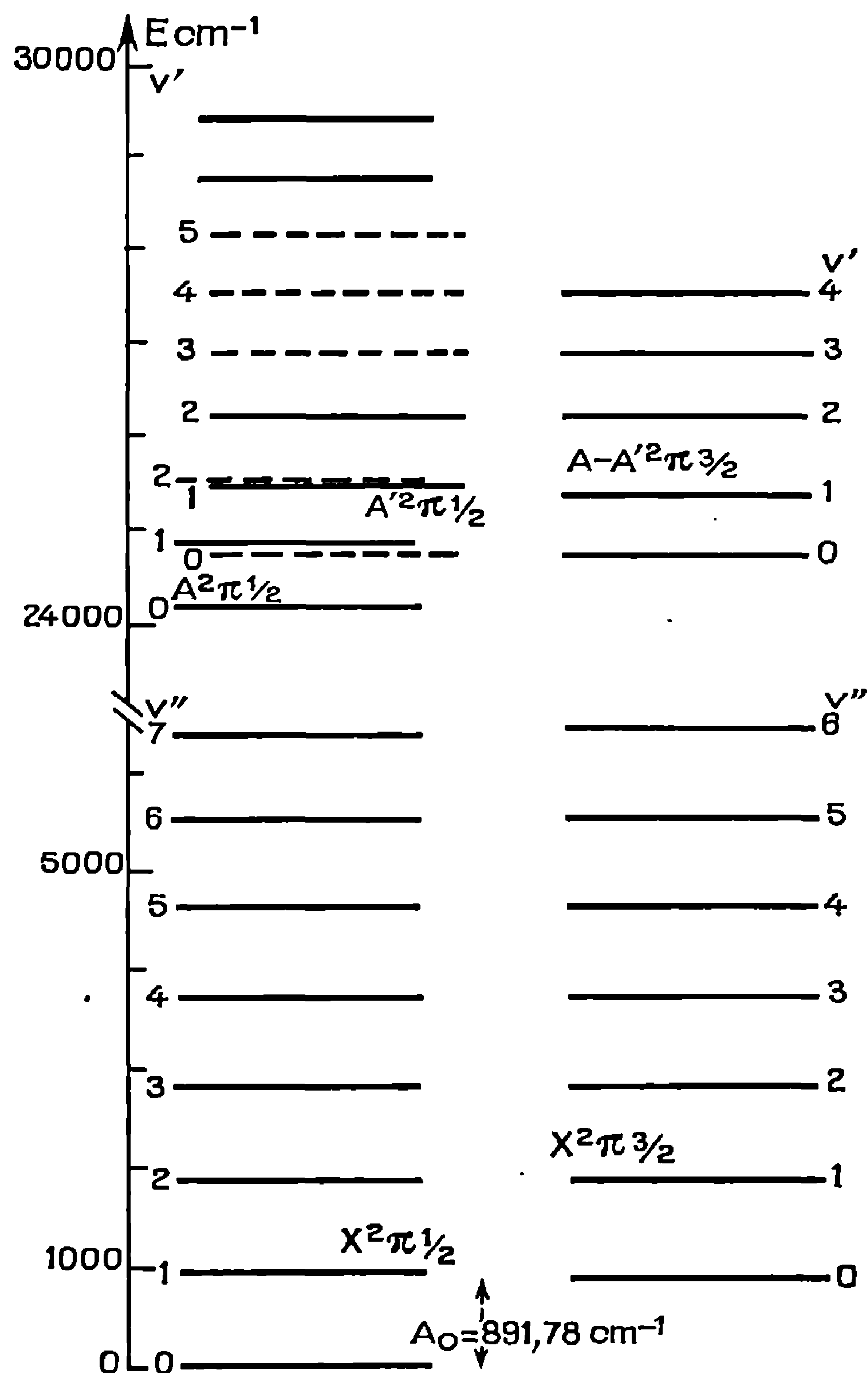
Tableau I

Constantes rotationnelles des états A *et* A′

	v	B	D	Bandes étudiées et particularités
A $^2\Pi_{1/2}$	0	0,4116	6.10^{-7}	0-2, 0-3, 0-4, 0-5
	1	0,4096	–	1-2, 1-3 : perturbation à J = 22,5
A′ $^2\Pi_{1/2}$	1	0,4205	23.10^{-7}	1-0, 1-1, 1-5 : maximum de perturbation à J = 29,5
	2	0,4093	13 »	2-1 : bande perturbée
A et A′ $^2\Pi_{3/2}$	0	0,4174	$6,8.10^{-7}$	0-3, 0-4, 0-5
	1	0,4250	16 »	1-1, 1-2, 1-3 (perturbation non apparente)
	2	0,4164	6 »	2-0, 2-1, 2-2, 2-5
	3	0,4113	7,5 »	3-1, 3-4
	4	0,4069	7,5 »	4-1
Niveaux $^2\Pi_{1/2}$ non intégrés	v_1	0,3920	–	v_1-0
	v_2	0,3901	–	v_2-0 (perturbation à J = 29,5)

La mise en évidence dans le même domaine spectral d'une transition $A'(^2\Pi_{1/2}) - X(^2\Pi_{1/2})$ (5) nous conduit à reconsidérer en partie les résultats obtenus jusqu'à présent.

Nous avons repris les analyses effectuées précédemment et réalisé l'étude rotationnelle de 25 bandes de $^{14}N^{80}Se$ observées sous une dispersion variant de 0,9 Å/mm (5 500 Å) à 0,5 Å/mm (3 500 Å) [6].



A. Constantes rotationnelles. — Toutes les constantes rotationnelles obtenues pour les états A et A' d'une part et X d'autre part sont regroupées dans les tableaux I et II respectivement.

Pour chaque sous-état $^2\Pi_{1/2}$ excité, seuls deux niveaux ont pu être étudiés rotationnellement. De fortes perturbations rotationnelles sont mises en évidence pour trois niveaux.

Pour les sous-états $^2\Pi_{3/2}$ excités, les constantes de cinq niveaux sont données et le tableau montre la valeur anormale de la constante B.

Deux bandes attribuées à une transition $^2\Pi_{1/2} - X\,^2\Pi_{1/2}$ ont aussi été analysées, mais nous ne pouvons leur attribuer de nombre quantique v' ni les classer actuellement dans l'un ou l'autre sous-système $^2\Pi_{1/2} - X\,^2\Pi_{1/2}$.

TABLEAU II

Constantes rotationnelles de l'état $X\,^2\Pi$

	v	B	D
$X\,^2\Pi_{1/2}$	1	0,5122	$6,1.10^{-7}$
	2	0,5083	6,2 »
	3	0,5044	6,4 »
	4	0,5003	5,4 »
	5	0,4965	6 »
$X\,^2\Pi_{3/2}$	0	0,5168	$7,5.10^{-7}$
	1	0,5127	7 »
	2	0,5088	7,5 »
	3	0,5048	6,7 »
	4	0,5006	6,7 »
	5	0,4968	–

B. Diagramme énergétique. — L'étude de la transition $B\,^2\Sigma - X^2\Pi$ (7) a permis de déterminer la constante de couplage spin-orbite A de l'état fondamental ($A_0 = 891,78\ \text{cm}^{-1}$). Nous pouvons donc positionner énergétiquement tous les niveaux observés, ce qui est réalisé sur la figure. Nous noterons que :

— Dans l'état fondamental, Rao (8) observait un dédoublement des raies dans les bandes 0-4 et 0-5 du sous-système $A(^2\Pi_{3/2}) - X(^2\Pi_{3/2})$ dédoublement qu'il n'avait pu expliquer. Il semble d'après le diagramme que celui-ci résulte d'une interaction $F_1 - F_2$ entre les niveaux 5 et 6 de $X(^2\Pi_{1/2})$ et 4 et 5 de $X(^2\Pi_{3/2})$ respectivement.

— La mise en évidence d'une nouvelle transition $A'(^2\Pi_{1/2}) - X(^2\Pi_{1/2})$ nous conduit à penser que les niveaux intégrés précédemment dans un même sous-état $A(^2\Pi_{3/2})$ feraient partie de deux sous-états $A(^2\Pi_{3/2})$ et $A'(^2\Pi_{3/2})$.

— Une partie des perturbations observées dans les sous-états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ peut alors être expliquée par une interaction entre les états A et A'.

Nous étudions actuellement ces perturbations vibrationnelles et rotationnelles à partir des bandes de $^{14}N^{80}Se$, mais aussi de $^{15}N^{80}Se$ et $^{14}N^{78}Se$.

(*) Séance du 19 avril 1971.

([1]) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1309.

([2]) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 20.

([3]) D. Daumont, A. Jenouvrier, B. Pascat et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 120.

([4]) D. Daumont, A. Jenouvrier et B. Pascat, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 712.

([5]) D. Daumont, A. Jenouvrier, B. Pascat et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1545.

([6]) Les tables de nombres d'onde sont disponibles au laboratoire.

([7]) A. Jenouvrier, D. Daumont, B. Pascat et H. Guenebaut, *Can. J. Phys.* (sous presse); L. Harding, W. E. Jones et K. K. Yee, *Ibid.* (sous presse).

([8]) K. V. Subbaram et D. R. Rao, *J. Mol. Spect.*, 36, 1970, p. 163.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Structure moléculaire
et Spectroscopie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*)

RADIOMÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la trempe des trichites de cuivre : mesure du « point critique »*. Note (*) de Mme **Janine Gioanni** (1) et M. **Henri-Jean Latière** (2), transmise par M. Louis Néel.

La méthode X de Lang et les courbes théoriques de la température initiale de trempe en chacun des points de la trichite, permettent de déterminer pour un gradient de température donné, le « point critique de température initiale de trempe à l'air ambiant » au-dessus duquel la déformation plastique apparaît nettement.

On utilise une trichite de cuivre en forme de ruban, obtenue par réduction à l'hydrogène de l'iodure cuivreux pur pour analyses à la température de 600°C. Son extrémité est chauffée à l'air par une microflamme disposée à une distance de 5 mm. Sa base est refroidie par une masselotte de cuivre.

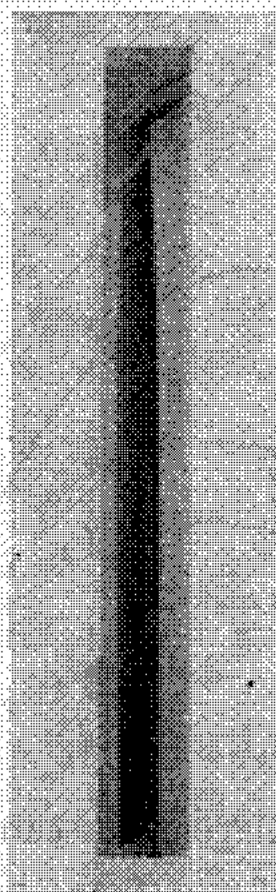


Fig. 1

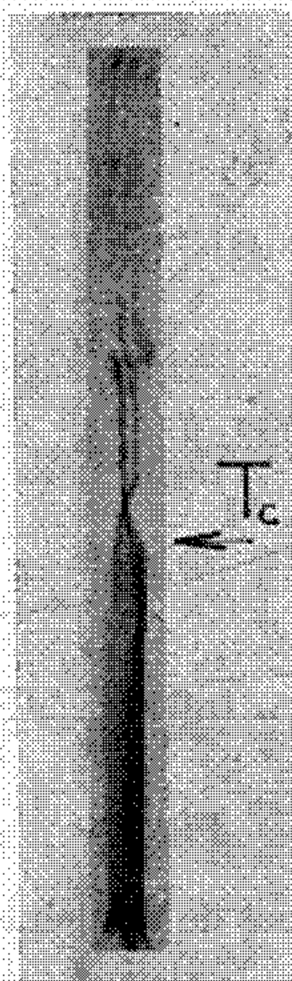


Fig. 2

Fig. 1. — Topogramme de la trichite initiale. (G = 18.)

Fig. 2. — Topogramme de la trichite trempée. (G = 18.)

Des mesures à l'aide d'un vernis « tempilaq » permettent de montrer que les températures de 400°C à l'extrémité et 150°C à la base sont atteintes en 1 s environ. La trempe à l'air est provoquée par le retrait brutal de la flamme. On a pu estimer à 1/10 de seconde la durée du refroidissement

La méthode d'examen, avant (*fig.* 1) et après (*fig.* 2) la trempe, est celle de Lang sur le diffractomètre de MM. Authier et Rimsky. Le faisceau X est fourni par l'anticathode de cuivre d'un microfoyer de 4 μ de largeur et 40 μ de hauteur. Il est limité par une fente large de 5/10 de millimètre afin que toute la trichite, en position verticale, baigne largement dans le faisceau. Les topogrammes sont impressionnés sur plaque nucléaire

« Ilford » L_4 100 μ. Ces plaques sont disposées, pendant la pose, perpendiculairement à la réflexion 200 sur le plan (001), lui-même vertical et perpendiculaire à la face du ruban. Le produit $\mu\, d$ du coefficient d'absorption linéaire par l'épaisseur traversée est alors voisin de 1, ce qui donne à la méthode la meilleure efficacité possible.

Le topogramme de l'état finitial (*fig.* 1) montre l'excellente perfection de la trichite. La trempe (*fig.* 2), effectuée de la façon indiquée ci-dessus,

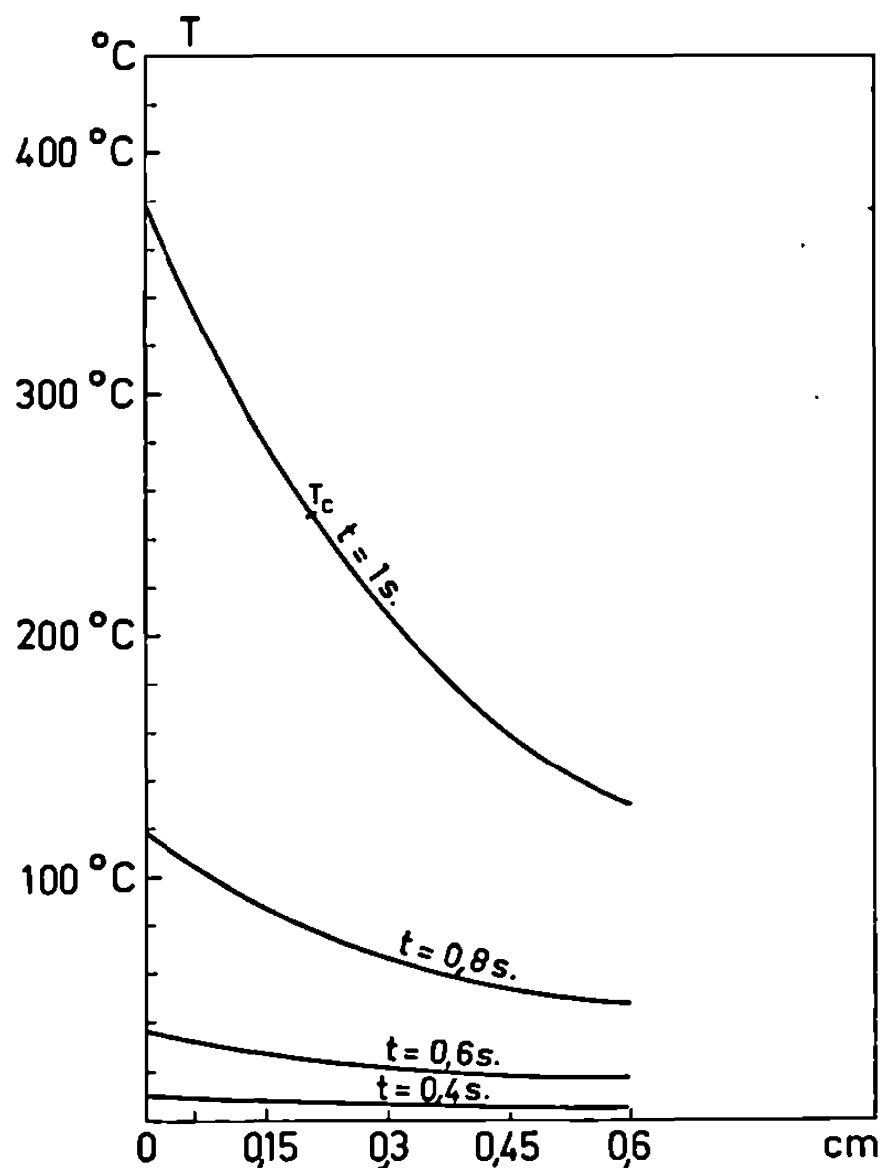


Fig. 3

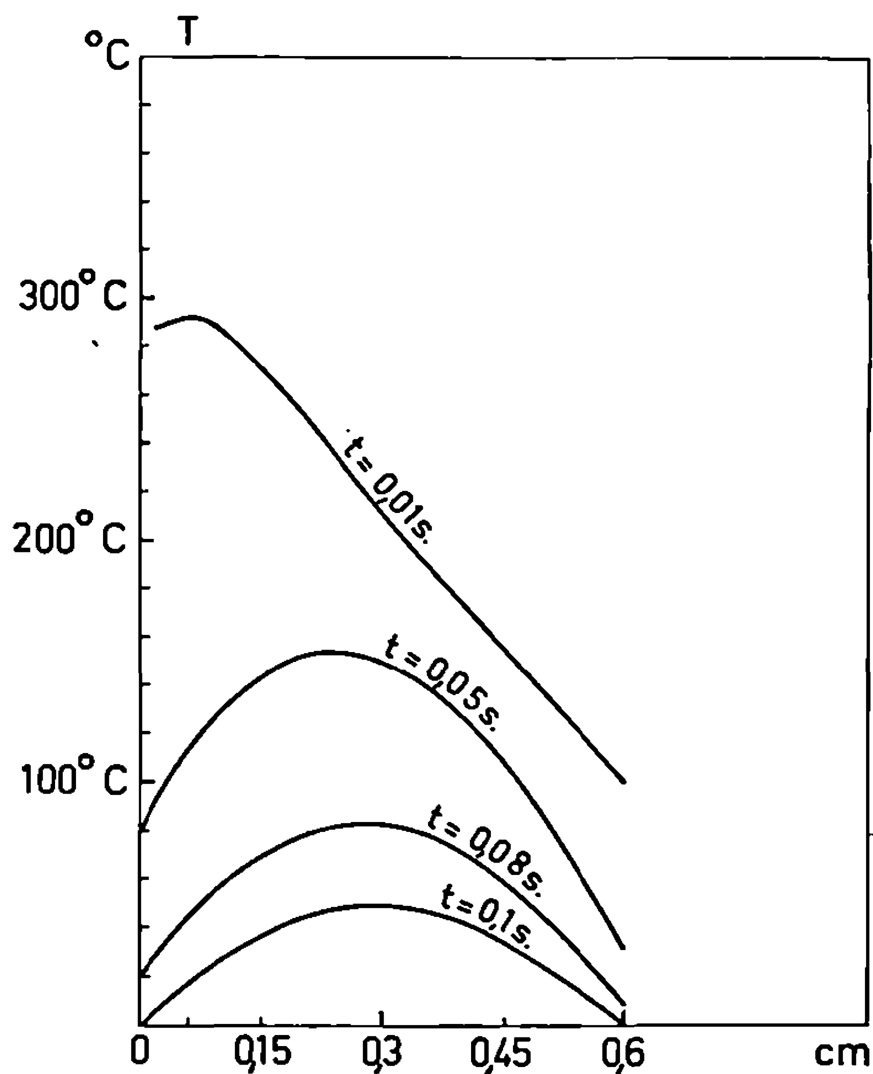


Fig. 4

Fig. 3. — Courbes de température le long de la trichite à différents instants du chauffage.

Fig. 4. — Courbes de température le long de la trichite à différents instants pendant la trempe.

a déformé plastiquement la trichite sur 2 mm à partir de son extrémité. La déformation décroît de l'extrémité jusqu'à ce point T_c que nous appelons « point critique de température initiale de trempe » mis en évidence par l'un de nous ([3]). Afin de déterminer ce point, nous avons tracé quatre courbes (*fig.* 3) qui reproduisent la croissance en température en chacun des points de la trichite pendant le chauffage, jusqu'à l'instant de la trempe ($t = 1$ s). Le point T_c est situé à 250°C.

Les courbes de refroidissement (*fig.* 4) pendant la trempe montrent combien le refroidissement est rapide à l'extrémité.

Pour obtenir ces courbes il faut déterminer l'expression mathématique de la variation de température de la trichite, notée $T(x, t)$, à partir de la température ambiante T_0, au cours de l'expérience décrite précédemment.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE PENDANT LE CHAUFFAGE. — $T_1(x, t)$ sera la variation de température de la trichite pendant qu'on la chauffe :

$$T_0 = 20^\circ C \quad \text{et} \quad 0 < t < 1 \text{ s}.$$

Les variations de température sont de forme exponentielle, soit

$$\Phi_i(t) = a_i(e^{b_i t} - 1) \qquad (i = 1, 2).$$

Les mesures expérimentales donnent respectivement

$$a_1 = 1{,}176, \quad b_1 = 5{,}782 \quad \text{et} \quad a_2 = 0{,}909, \quad b_2 = 4{,}9698$$

pour les variations de température de l'extrémité chauffée de la trichite, $x = 0$ et de l'extrémité collée sur la masselotte de cuivre $x = 1$. $T_1(x, t)$ vérifie alors le problème suivant :

$$\text{(I)} \qquad k\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{\partial T_1}{\partial t} \qquad (0 < x < 1);$$
$$T_1(x, 0) = 0; \quad T_1(0, t) = \Phi_1(t); \quad T_1(l, t) = \Phi_2(t);$$

$k = K/\rho c$; K, conductibilité thermique du cuivre, p sa densité, c sa chaleur spécifique. Nous trouvons

$$T_1(x, t) = \frac{2k\pi}{l^2}\sum_{n=1}^{\infty} n A_n(t)\sin\frac{n\pi x}{l},$$

avec

$$A_n(t) = B_1 - (-1)^n B_2 \qquad \text{où} \quad c = \frac{kn^2\pi^2}{l^2},$$
$$B_i = \frac{a_i}{b_i + c}(e^{b_i t} - e^{-ct}) - \frac{a_i}{c}(1 - e^{-ct}).$$

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE PENDANT LE REFROIDISSEMENT. — $T_2(x, t)$ sera la variation de température de la trichite et nous avons refroidissement complet en 0,1 s à partir de la fin du chauffage.

Les mesures expérimentales donnent une variation de température

$$\Psi_i(t) = d_i e^{-e_i t} - f_i$$

telle que $d_1 = 409{,}091$, $e_1 = 26{,}435$, $f_1 = 29{,}091$ pour l'extrémité et $d_2 = 142{,}857$, $e_2 = 24{,}079$, $f_2 = 12{,}857$ pour $x = 1$.

$T_2(x, t)$ satisfait alors au problème suivant :

$$T_2(x, t) = U(x, t) + V(x, t).$$

Nous trouvons

$$T_2(x, t) = \frac{2k\pi}{l^2}\sum_{n=1}^{\infty} n D_n(t)\sin\frac{n\pi x}{l},$$

avec

$$D_n = E_1 - (-1)^n E_2 + e^{-ct} A_n,$$
$$E_i = \frac{d_i(e^{-e_i t} - e^{-ct})}{c - e_i} - \frac{f_i}{c}(1 - e^{-ct}).$$

INTERPRÉTATION. — Un calcul rapide montre que le gradient de température considéré seul qui serait nécessaire pour produire une dislocation est de 5.10^5 °C/mm. Il est 10^4 fois supérieur à celui qu'on produit réellement. Il ne peut donc être la cause unique de la déformation plastique observée.

Par ailleurs, de nombreux auteurs ([4]) ont démontré le rôle des défauts ponctuels dont la concentration

$$C \simeq \exp\left(\frac{S_{fj}}{k}\right) \exp\left(\frac{H_{fj}}{kT}\right),$$

où S_{fj} : entropie de formation du défaut ponctuel;
H_{fj} : enthalpie de formation du défaut ponctuel;
k : constante de Boltzmann,
est égale à 10^{-9} au point T_c.

De plus, la propension du cuivre à absorber l'oxygène ([5]), impureté qui produit alors des rangées de boucles prismatiques ([6]) dans la direction $\langle 110 \rangle$ ([4]) accroît la concentration en défauts.

Ces trois effets sont responsables d'une déformation plastique visible à l'aide de la méthode ultra-fine de Lang quand la température dépasse « le point critique de température initiale de trempe à l'air ambiant ».

Pour éviter une pollution trop grande des pièces en cuivre, il suffit donc de ne pas dépasser ce point.

M. Yves Jullien s'est intéressé à l'aspect thermoélastique de ce travail. Mlle C. Michet de la Baume a bien voulu se charger de la programmation.

(*) Séance du 26 avril 1971.
(1) Étude mathématique.
(2) Étude physique.
(3) H.-J. LATIÈRE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 265.
(4) Y. QUÉRÉ, *Défauts ponctuels dans les métaux*, Masson, Paris, 1967.
(5) R. S. BARNES et D. J. MAZEY, *Acta Met.*, 11, avril 1963, p. 281-286.
(6) A. EIKUM et G. THOMAS, *Acta Met.*, 12, mai 1964, p. 537-545.

*(Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Électrodialyse : Polarisation d'une membrane échangeuse d'ions en convection naturelle. Étude des couches de Nernst par analogie avec les phénomènes de diffusion et de convection aux électrodes.* Note (*) de MM. **Michel Métayer**, **Christian Bourdillon** et **Éric Sélégny**, transmise par M. Georges Champetier.

Ce travail a pour but de définir une méthode d'étude de la polarisation des membranes échangeuses d'ions. En suivant la diffusion de relaxation du système polarisé, nous décrivons les films de Nernst en convection naturelle par une équation originale, ainsi que les transports de matière par diffusion, migration, convection. La comparaison avec des calculs antérieurs conduit à un bon accord. Nous concluons sur une nouvelle méthode applicable au cas des membranes à ionisation variable.

1. Deux types principaux de méthodes sont utilisés pour l'étude de la polarisation des membranes échangeuses d'ions :

— les variations de pH en fonction de la densité de courant I [par exemple [1] et [2]];

— le tracé des courbes intensité-potentiel [3].

Ces deux méthodes ne peuvent convenir pour le cas des membranes à ionisation variable, puisqu'elles nécessitent des mesures dans la zone de densité de courant critique; il n'est plus possible alors de définir une ionisation [Métayer [4]].

Cooke [5] a pu évaluer les concentrations interfaciales par mesure du potentiel de membrane à l'interruption du courant d'électrodialyse.

Si on admet, comme pour les électrodes, le principe d'idéalisation de la couche de diffusion (film de Nernst), les profils de concentrations et de potentiels à l'interruption du champ électrique ($I = 0$) sont donnés sur la figure 1 *a*.

Dans l'hypothèse où les films de Nernst sont égaux, la mesure de la différence de potentiel : E_M conduit à C_1 par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage calculée d'après les hypothèses de la figure 1 *a*. Nous avons donc accès à C_1, si nous savons mesurer E_M au temps zéro de l'interruption du courant d'électrodialyse.

2. Adaptation de la méthode de Cooke.

a. Détermination de $E_M(0)$. — $E_M(0)$, potentiel du système (*fig.* 1 *a*) au temps zéro de l'interruption du courant d'électrodialyse.

Deux méthodes sont envisageables :

— La détermination quasi instantanée (solution retenue par Cooke qui utilise oscilloscope et caméra);

— l'enregistrement de $E_M(t)$ et extrapolation au temps zéro [solution choisie ici, car nous proposons une loi de variation de $E_M(t)$]. Nous étudions la relaxation du système (*fig.* 1 *a*); on peut montrer, si $C_2(t)$ est la concentration interfaciale au temps t, et dans la mesure où $t < 10$ s et δ voisin de 0,05 cm, que

$$(1) \qquad C_2(t) = C_2 + (C - C_2)\,\frac{2}{\delta}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Pour une faible variation de $C_2(t)$, $E_M(t)$ mesuré peut être considéré comme proportionnel à $C_2(t)$ et donc $E_M(t) = f\sqrt{t}$ est une droite dont l'extrapolation à $t = 0$ conduit aisément à $E_M(0)$.

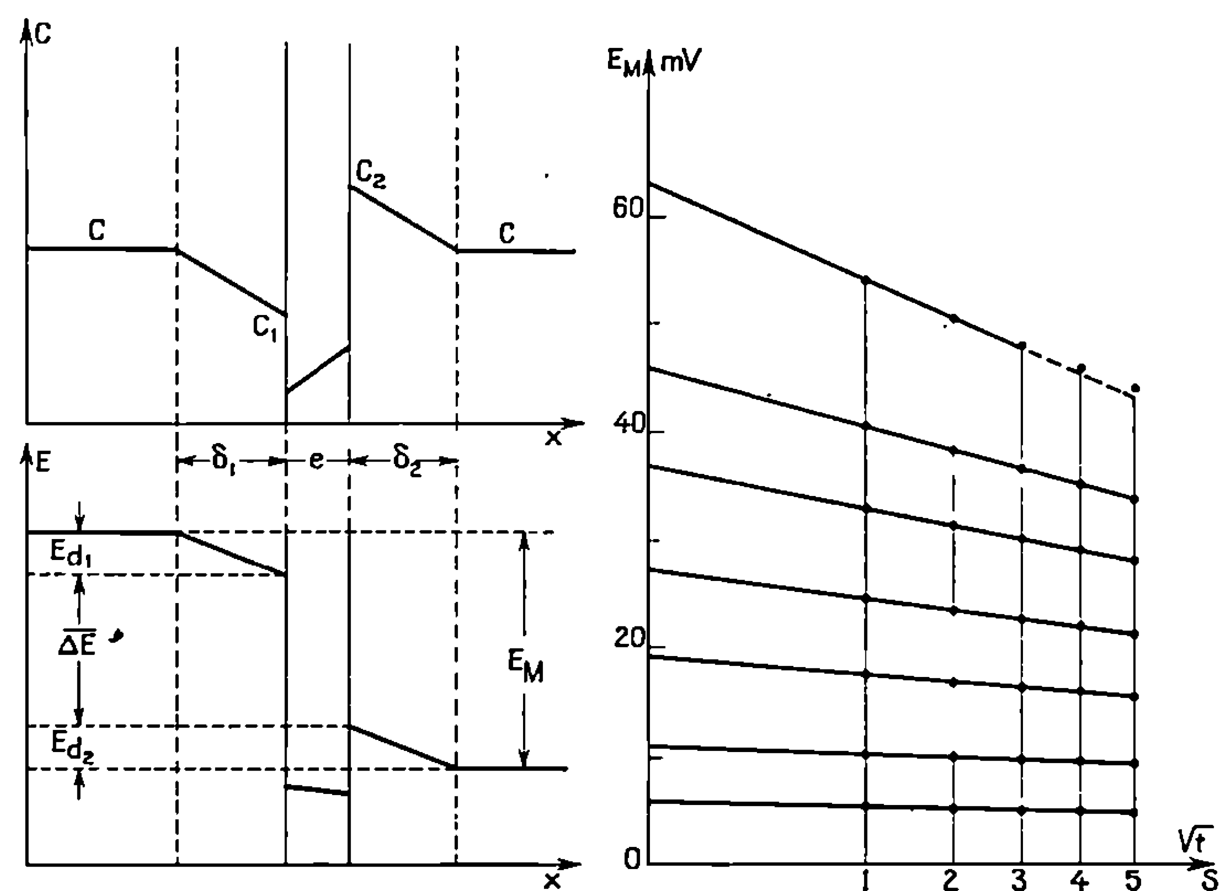


Fig. 1 *a* Fig. 1 *b*

Fig. 1 *a*. — Profils des concentrations (C) et des potentiels (E) à l'interruption du courant. *e* : épaisseur de membrane. δ_1 et δ_2 : épaisseur des films de Nernst. Courant initialement imposé selon x.

Fig. 1 *b*. — Pour différentes intensités I imposées initialement; variation du potentiel de relaxation (E_M) en fonction du temps t. $t = 0$, interruption du courant [membrane sulfonique « PROGIL » C 892; surface π cm²; solution NaCl C = 0,01 M].

La vérification expérimentale est très bonne (*fig.* 1 *b*), hors de la zone du courant limite.

b. *Résultats*. — Les valeurs extrapolées permettent de tracer $C_1 = f(I)$, ce qui conduit à une valeur de I_{cr}, en accord avec celle déterminée à partir de la courbe intensité-potentiel classique correspondante (*fig.* 2 *a*).

Dans le domaine de concentrations 2.10^{-3}M à 2.10^{-1}M en NaCl, la méthode est satisfaisante.

3. Calcul de δ, épaisseur du film de Nernst. — Nous disposons de trois expressions de δ qui rendent compte de trois phénomènes physiques différents.

1° *La convection naturelle* (approche hydrodynamique). — L'application des calculs de Agar [6] prouve par la vérification de l'équation $Nu = (Sc.Gr)^{1/4}$ que le contrôle de la couche de diffusion est assuré par la convection naturelle. [Les nombres Nu, Se, Gr sont explicités, par exemple, dans [6].]

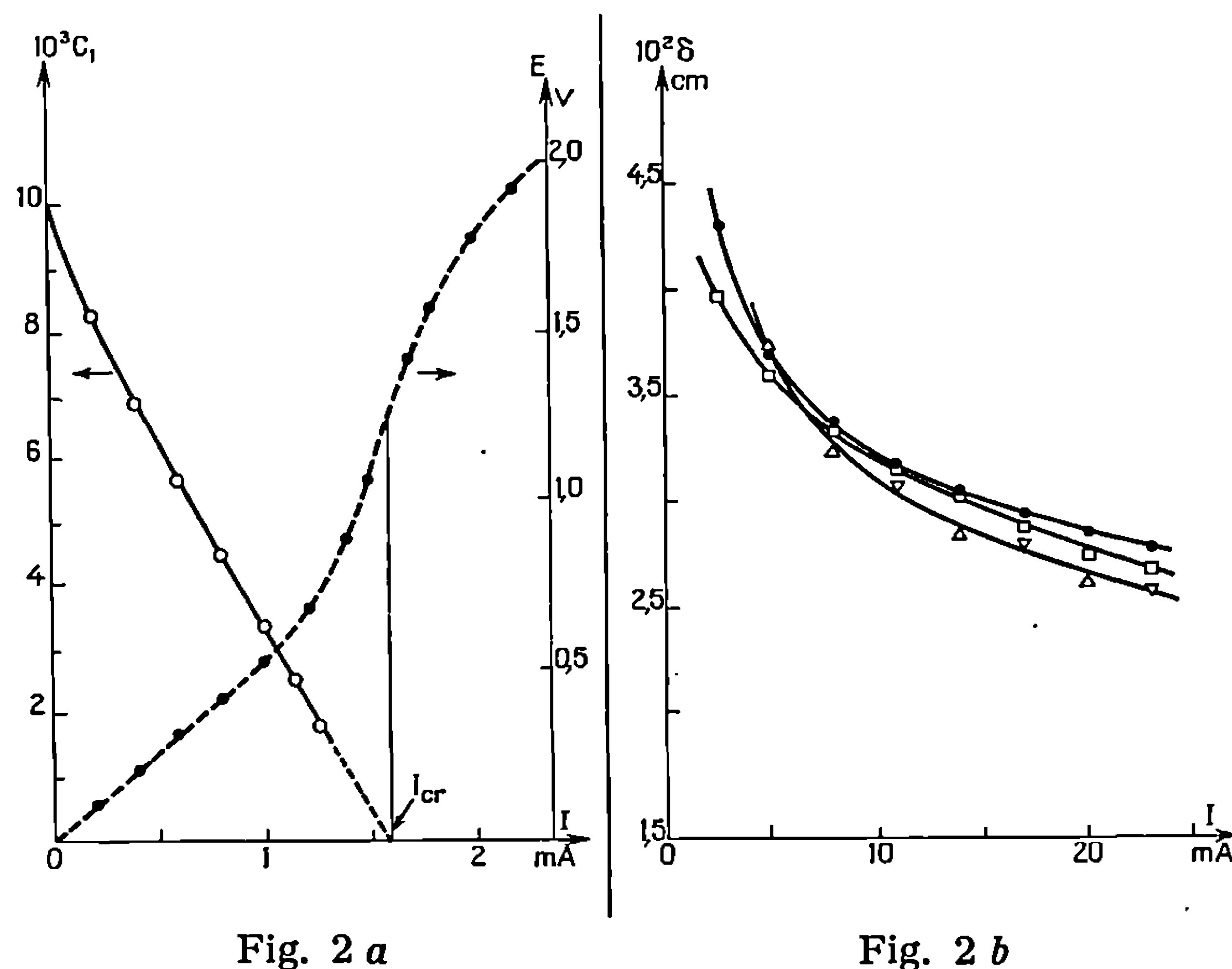


Fig. 2 *a* Fig. 2 *b*

Fig. 2 *a*. — Comparaison des courbes voltampérométriques (— —●— —) et concentrations interfaciales (C_1) en fonction de l'intensité imposée (——○——) (conditions, cf. *fig.* 1 *a*; I_{cr} : courant critique).

Fig. 2 *b*. — Épaisseur du film de Nernst pour une membrane sulfonique (solution NaCl 0,1 M), calculée à partir :

● convection naturelle : δ_n;
□ électromigration : δ_f;
△ relaxation : δ_r.

Dans ce cas, Agar propose pour une électrode verticale : $\delta_n = K(C_2 - C)^{1/4}$ où K dépend en particulier de la hauteur de l'électrode et du gradient de densité dans le film de Nernst.

Il s'agit d'une équation qui traduit le bilan des flux entre le film de Nernst et la solution.

2° *L'électromigration dans la membrane.* — Le bilan des flux à l'interface membrane/solution, conduit à l'expression classique

$$\delta_f = \frac{FD(C_2 - C)}{I(\bar{t}^+ - t^+)}.$$

3° *La diffusion de relaxation du système polarisé* (*fig.* 1 *a*) *à l'interruption de* I. — L'équation (1) conduit à

$$\delta_r = \frac{2(C_2 - C)}{C_2 - C_2(t)} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

La figure 2 *b* donne un exemple de comparaison des $\delta = f(l)$. Malgré la différence de provenance des différentes équations, l'accord est satisfaisant, ce qui justifie *a posteriori* les différentes hypothèses de ce travail.

En conclusion en utilisant les résultats obtenus, nous pouvons définir une nouvelle méthode qui est applicable aux membranes à ionisation variable :

En partant de concentrations C_1 et C_2 symétriques par rapport à C dans les compartiments 3 et 4, on peut rechercher le courant I qui correspond aux mêmes concentrations interfaciales (égales à C, si les films de Nernst sont de même épaisseur). L'intérêt du profil ainsi défini est :

— d'éliminer le terme de diffusion dans la membrane en électrodialyse;

— de permettre l'étude des membranes à ionisation variable en contrôlant le degré d'ionisation. En effet, comme Métayer l'a montré ([4]), il est nécessaire d'imposer les mêmes conditions de pH et de force ionique aux interfaces, pour avoir le même degré d'ionisation dans la membrane.

Le développement de cette méthode fait l'objet de travaux en cours.

(*) Séance du 19 avril 1971.

([1]) N. W. Rosenberg et C. E. Tirell, *Ind. Eng. Chim.*, 49, 1957, p. 780.

([2]) T. R. E. Kressman et F. L. Tye, *Disc. Faraday. Soc.*, 21, 1956, p. 185.

([3]) A. M. Peers, *Disc. Faraday. Soc.*, 21, 1956, p. 124.

([4]) M. Métayer, *Thèse*, Rouen, 1969, nº d'ordre C. N. R. S. AO 3339; E. Sélégny, Y. Merle et M. Métayer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2400; E. Sélégny et M. Métayer, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A, 5 (3), 1971, p. 609-630.

([5]) B. A. Cooke, *Electrochim. Acta*, 3, 1961, p. 307.

([6]) J. N. Agar, *Disc. Faraday. Soc.*, 1, 1947, p. 26.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène sous vide et en présence d'oxygène.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Selon les conditions expérimentales, l'auteur a identifié, et dosé dans certains cas : tétrafluoréthylène, octafluorocyclobutane, hexafluoropropène, octafluorobutènes, C_4F_6, C_5F_8, C_5F_{12}, C_6F_{10}, C_6F_{12}, COF_2, OC_4F_{10} et $OC{=}C_4F_{10}$.

La décomposition thermique du polytétrafluoréthylène (connu sous le nom déposé « téflon ») a déjà fait l'objet de travaux antérieurs sans dépasser 490°C, température à laquelle la dépolymérisation s'amorce de façon notable [(1), (2), (3)]. Ces recherches étaient donc principalement liées à la stabilité de ce polymère dans les conditions habituelles d'utilisation. Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude, en opérant sous vide ou en présence d'oxygène, dans un domaine de température plus étendu pour identifier les composés gazeux qui se forment dans de telles conditions.

L'analyse des gaz a été faite par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse en opérant à partir des gaz totaux ou des fractions séparées par condensation à des températures déterminées (— 185 et — 80°C). La chromatographie en phase gazeuse a été réalisée en utilisant une colonne garnie de «cellosorb» imprégnée de «Rhodorsil», maintenue à la température de + 22°C et sous hydrogène comme gaz vecteur.

Décomposition sous vide. — Elle se manifeste à partir de 260-265°C par un faible dégagement gazeux qui se poursuit jusqu'à 495°C. A partir de cette température et jusqu'à 600°C environ, le volume gazeux est, au contraire, très important. Au-delà, il redevient à nouveau très faible et ne cesse d'être perceptible que vers 900°C. L'ensemble du phénomène peut être représenté de la façon suivante :

Température (°C)	ml/g (0°, 760 mm Hg)
260-265 à 495	0,24
495 à 600	234,0
600 à 900	0,60

Entre 260 et 495°C, les gaz dégagés ont pour composition : tétrafluoréthylène 63 %, octafluorocyclobutane 35 % et octafluorométhylpropène (+ octafluorobutène) 2 %.

De 495 à 600°C, la phase gazeuse est plus complexe et sa composition (en vol. pour 100 vol.) est sensiblement la suivante :

Tétrafluoréthylène	16 %
Octafluorocyclobutane	42
Hexafluoropropène	5
Octafluoroisobutène	17
C_4F_6	3
C_5F_8 (octafluoropentadiène)	4
C_6F_{10} (décafluorohexadiène)	13

L'importance relative de M^+ 162, *m/e* 93 (pic de base), *m/e* 143 et *m/e* 105 est bien en accord avec le composé C_4F_6 mais il n'a pas été possible de préciser exactement sa nature en raison des similitudes étroites existant entre : hexafluorobutadiène-1.3, hexafluorobutyne-2 et hexafluorocyclobutène [4].

Pour C_5F_8, les rapports d'intensité entre M^+ 212 et les ions de fragmentations — dont *m/e* 193 (M — 19) — correspondent à l'octafluoropentyne ou à l'octafluoropentadiène. Cependant, l'absence de *m/e* 155 — ion caractéristique du composé acétylénique — est en faveur du diénique.

Le dérivé C_6F_{10} qui est attesté par les ions de masse M^+ 262, *m/e* 243, *m/e* 231, etc., aurait pu être le décafluorocyclohexène. Mais cette hypothèse doit être écartée en raison de l'absence de *m/e* 224 (M — 38) et de *m/e* 205 (M — 57). Il ne s'agit donc que d'un isomère du décafluorohexadiène.

Nous pouvons aussi affirmer qu'il ne se forme pas d'hexafluoréthane ni de décafluorocyclopentane en raison de l'absence de M^+ 138, M^+ 250 et des pics diffus *m* 76,3 et *m* 141,8.

Au-delà de 600° et jusqu'à 900°C, la phase gazeuse est essentiellement constituée de tétrafluoréthylène.

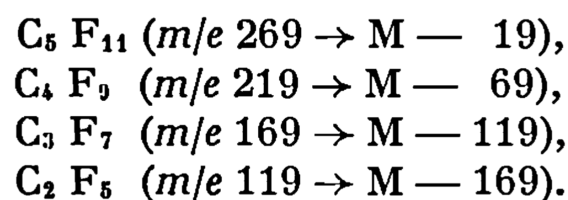
Notons qu'au cours de la pyrogénation, il se forme un très léger sublimat blanc nacré et qu'après refroidissement la nacelle renferme du carbone amorphe dont l'importance n'excède pas 0,8 % de la prise d'essai.

Décomposition en présence d'oxygène. — La réaction qui commence aux environs de 460°C est terminée avant d'atteindre 600°C. En présence d'un excès d'oxygène, le carbone du polymère donne stœchiométriquement du dioxyde de carbone, tandis que le fluor conduit à l'oxyde F_2O qui réagit sur les parois du tube en verre avec formation de SiF_4.

Si l'oxygène est en quantité insuffisante pour oxyder totalement le carbone de la prise d'essai, il se forme non seulement du dioxyde de carbone mais aussi plusieurs dérivés fluorés donc l'octafluorocyclobutane est le plus important de tous, suivi du fluorure de carbonyle, COF_2, en quantités variables selon les proportions respectives d'oxygène et de polymère.

Dans ces conditions, l'examen des ions de masse supérieure à 200 permet aussi d'identifier les composés suivants :

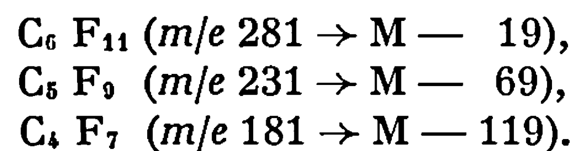
— Dodécafluoropentane, C_5F_{12} (M^+ 288), confirmé par les ions de fragmentation :



C_5F_{11} (m/e 269 → M — 19),
C_4F_9 (m/e 219 → M — 69),
C_3F_7 (m/e 169 → M — 119),
C_2F_5 (m/e 119 → M — 169).

La présence d'un ion métastable m 94,8 témoigne de l'existence du corps aliphatique normal [5].

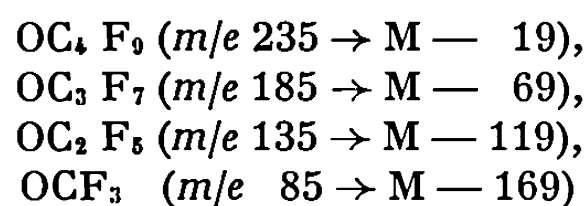
— Dodécafluorohexène, C_6F_{12} (M^+ 300), dont les ions de fragmentation sont les suivants :



C_6F_{11} (m/e 281 → M — 19),
C_5F_9 (m/e 231 → M — 69),
C_4F_7 (m/e 181 → M — 119).

L'identification de C_6F_{12} est fondée sur les intensités relatives des ions de fragmentation par rapport au pic de base car les valeurs ainsi obtenues ne sont pas celles du dodécafluorocyclohexane qui correspondrait aussi à M^+ 300.

— Un dérivé de formule globale OC_4F_{10} (M^+ 254) donnant naissance aux ions suivants :



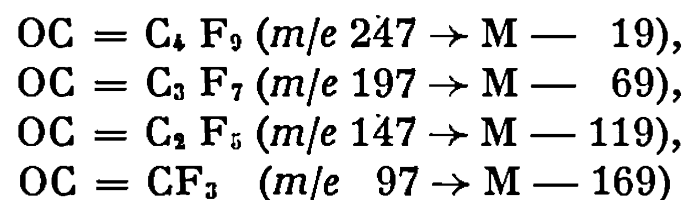
OC_4F_9 (m/e 235 → M — 19),
OC_3F_7 (m/e 185 → M — 69),
OC_2F_5 (m/e 135 → M — 119),
OCF_3 (m/e 85 → M — 169)

pour lequel on peut envisager les deux formules possibles :



$$F_3C—CF_2—O—CF_2—CF_3 \quad \text{ou} \quad F_3C—O—(CF_2)_2—CF_3.$$

— Enfin, le composé $OC = C_4F_{10}$ (M^+ 266) confirmé par



$OC = C_4F_9$ (m/e 247 → M — 19),
$OC = C_3F_7$ (m/e 197 → M — 69),
$OC = C_2F_5$ (m/e 147 → M — 119),
$OC = CF_3$ (m/e 97 → M — 169)

et qui peut être représenté par :



$$F_3C—CF_2—CO—CF_2—CF_3 \quad \text{ou} \quad F_3C—CO—(CF_2)_2—CF_3.$$

Par analogie avec l'obtention de l'hexafluoracétone par oxydation de l'octafluorobutène-1 [(6), (7)], la décafluorodiéthylcétone peut être considérée comme résultant de l'oxydation du dodécafluorohexène, puisque ce dernier a été lui aussi identifié :



$$C_6F_{12} + O_2 \rightarrow OC = C_4F_{10} + COF_2.$$

Le fluorure de carbonyle ainsi formé peut d'ailleurs intervenir dans cette synthèse, en réagissant sur les composés éthyléniques résultant de la

décomposition du polymère, selon le mécanisme déjà décrit [(8), (9)] qui peut être schématisé de la façon suivante :



$$2\,CF_2 = CF_2 + COF_2 \rightarrow F_3C—CF_2—CO—CF_2—CF_3.$$

Bien que les proportions relatives de tous ces composés puissent varier selon les rapports oxygène/polymère, nous pouvons donner une valeur moyenne de la composition de la phase gazeuse obtenue dans une expérience effectuée à partir d'un volume d'oxygène correspondant à 50 % de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation totale du carbone :

COF_2	= 28 %
C_4F_8	= 32
C_5F_{12}	= 8
C_6F_{12}	= 16
OC_4F_{10}	= 3
$OC—C_4F_{10}$	= 13

Précisons que dans tous les cas les rapports entre M et M + 1 sont en accord avec le nombre d'atomes de carbone des formules données ci-dessus.

En conclusion, il apparaît que la décomposition du polyfluoréthylène, sous vide ou en présence d'oxygène, est un phénomène complexe qui donne naissance à un grand nombre de composés dont la plupart n'avaient pas été signalés jusqu'à ce jour, particulièrement les corps oxygénés représentés par un éther et une cétone perfluorés en quantités non négligeables.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus et V. A. Sedlak, *J. Res. Nat. Bur. St.*, 51, 1953, p. 327-333.

(2) C. Troyanowsky, *Arch. mal. Prof.*, 20, 1959, p. 57-60.

(3) R. E. Kupel, M. Nolan, R. G. Keenan, M. Hite et L. D. Scheel, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 386-389.

(4) Spectres A. P. I. nos 730-1, 731-1, 732-1.

(5) Spectre A. P. I. no 196-1.

(6) A. T. Morse, P. B. Ayscough et L. C. Leitch, *Canad J. Chem.*, 33, 1955, p. 453.

(7) T. J. Brice, J. D. Lazerte, L. T. Hals et W. H. Pearlson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2698-2702.

(8) F. S. Fawcett, C. W. Tullock et D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4275-4285.

(9) R. D. Smith, F. S. Fawcett et D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4285-4288.

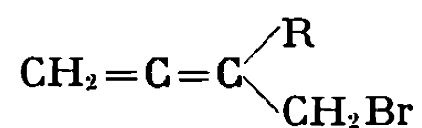
(*Equipe de recherche n° 42,*
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Spectres et structures des organomagnésiens formés à partir de bromures α-alléniques et de leurs isomères diéniques conjugués.* Note (*) *de* MM. **Élie Michel**, **Jacques Raffi** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

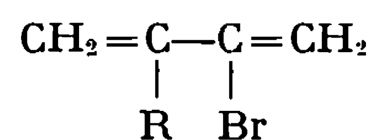
Les organométalliques formés à partir de bromures α-alléniques ou de leurs isomères diéniques conjugués peuvent être préparés sous forme de solutions limpides. On peut ainsi enregistrer leurs spectres ultraviolets, infrarouges et Raman, qui établissent que les organomagnésiens sont un mélange de formes allénique et diénique conjuguée, quel que soit le produit de départ.

Les halogénures α-acétyléniques forment des magnésiens de structure allénique, comme l'ont montré les premiers Prévost et coll. [1]. Les réactions ultérieures de ces magnésiens entraînent souvent un retournement de structure, et les produits finaux ont la structure acétylénique des produits de départ, bien que l'organométallique soit allénique. Mais ce retournement de structure de l'organomagnésien peut être seulement partiel : il fournit alors comme produits finaux un mélange de composés dont l'un est transposé alors que l'autre retient le squelette initial. Parmi d'autres, Gaudemar et coll. [2] ont mis en évidence cette possibilité.

Nous avons établi antérieurement [3] que les bromures (I) et leurs isomères de transposition (II) :



(I)



(II)

forment des magnésiens, qui réagissent sur l'acétaldéhyde en fournissant deux alcools, qui sont tous deux des produits primaires : l'un est allénique, l'autre diénique conjugué. L'obtention de ces deux composés implique :

— soit que le magnésien présente une structure unique, allénique ou diénique conjuguée, et réagit avec un retournement de structure qui n'est que partiel;

— soit que cet organomagnésien existe sous deux formes, l'une allénique, l'autre diénique conjuguée.

La seule connaissance des produits de réaction ne permet pas de choisir entre ces deux possibilités, puisque chaque réaction peut être accompagnée d'une transposition totale ou partielle, et qu'il faut en outre considérer l'éventuel retournement de structure de l'organométallique. Nous avons donc étudié la structure des magnésiens.

Ces derniers peuvent être obtenus sous la forme de solutions parfaitement limpides s'ils sont préparés en atmosphère d'azote rigoureusement sec et exempt d'oxygène, à partir d'un magnésium très pur (distillé sous vide ou sous argon). Les solutions ainsi préparées sont relativement transparentes, et sont rendues « optiquement vides » par des filtrations répétées sur des filtres Millipore. On arrive ainsi à des solutions transparentes, dans le visible et l'ultraviolet, à la concentration 0,01 M, sous des épaisseurs atteignant 40 cm. Ceci nous a permis d'enregistrer non seulement leurs spectres infrarouges, qui s'accommodent assez bien, le cas échéant, d'une certaine turbidité du milieu, mais aussi leurs spectres ultraviolets et Raman. Les spectres de RMN également obtenus ne sont pas utilisables pour l'étude des structures, car les pics intenses dus aux solvants (éther, THF ou dioxanne) masquent les pics des protons insaturés.

Spectres ultraviolets. — Le bromure (I) et son magnésien présentent tous deux un maximum à 2 025 Å [pic allénique ([4])] et un épaulement marqué vers 2 250 Å. Cet épaulement est beaucoup plus intense pour le magnésien que pour le bromure, ce qui correspond à une forte teneur en forme diénique conjuguée (maximum vers 2 250-2 275 Å), mais la présence du pic à 2 025 Å montre que la solution organomagnésienne renferme également un produit allénique. Ce produit allénique est bien le magnésien, et non un carbure de duplication (produit d'une éventuelle réaction de Wurtz lors de la formation du magnésien), car le maximum d'absorption des carbures alléniques est nettement en dessous de 2 000 Å. Le maximum à 2 025 Å apparaît pour les allènes possédant en α un substituant fonctionnel ([4]).

Spectres Raman. — Les solutions organomagnésiennes montrent une raie intense de diène conjugué (1 630 cm^{-1}) et aussi, faiblement, les raies alléniques : raie assez faible à 1 060 cm^{-1} (cette raie est toujours assez faible quoique permise), raies très faibles des transitions interdites en Raman, à 850 et 1 970 cm^{-1}.

Spectres infrarouges. — Les solutions magnésiennes présentent une bande intense de diène conjuguée (1 600 cm^{-1}), ainsi que les bandes alléniques à 850 et 1 950 cm^{-1}. Cette dernière bande est superposée à une bande d'absorption de l'éther. La bande composite a été analysée sur un « Curve Resolver » 310 (Du Pont de Nemours), et l'on peut ainsi constater que les aires des bandes allénique à 1 950 cm^{-1} et diénique conjuguée à 1 600 cm^{-1} sont environ dans le rapport 1/3. Nous ignorons les coefficients d'extinction respectifs des formes allénique et diénique conjuguée du magnésien, mais, par analogie avec les absorptions des bromures correspondants, on peut estimer que ces valeurs correspondent grossièrement aux proportions des formes en présence.

Ces spectres établissent la coexistence, dans les solutions étudiées, d'une forme allénique et d'une forme diénique conjuguée. Ces structures sont bien celles des organomagnésiens, car l'hydrolyse, suivie d'une chromatographie gazeuse des produits de l'hydrolyse, montre qu'il ne reste pratiquement plus des bromures (I) ou (II) qui sont les matières premières, et que les produits formés sont essentiellement en C_6 (pour $R = C_2H_5$). Ceci exclut les erreurs d'attribution qui auraient pu avoir pour origine la présence dans le mélange de quantités notables de carbures de duplication en C_{12}. Rappelons d'ailleurs que les spectres ultraviolets excluent aussi cette possibilité.

Les solutions magnésiennes obtenues à partir de (I) ou (II) se séparent en deux couches, dont l'une est constituée à peu près exclusivement de bromure de magnésium solvaté. Ce fait traduit l'intervention d'un équilibre de Schlenck, dans lequel

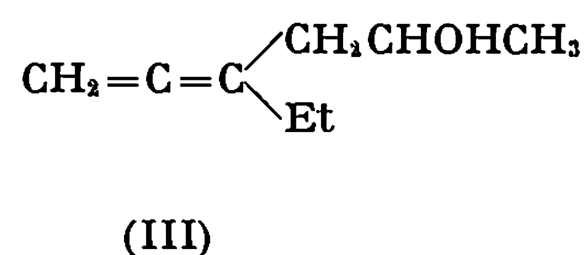


$$2\,R{-}MgBr \rightleftharpoons R_2Mg + MgBr_2.$$

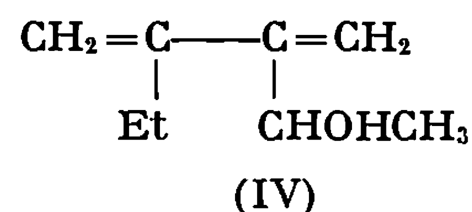
Les spectres sont évidemment ceux de la couche supérieure, qui renferme l'organomagnésien. On constate que cette couche supérieure, isolée, n'évolue pas avec le temps : les spectres restent les mêmes au bout de trois semaines.

Ces résultats établissent, au contraire de ce qui a été observé dans le cas de composés propargyliques, que les organomagnésiens formés à partir de (I) ou (II) n'ont pas une structure unique mais sont un mélange de formes allénique et diénique conjuguée. La présence de deux formes ne résulte pas d'une transformation lente irréversible, puisque les spectres n'évoluent pas avec le temps. Il ne nous est pas encore possible de préciser si les deux structures mises en évidence correspondent à un équilibre, ni si cet équilibre éventuel se fait entre deux formes RMg Br ou par un équilibre de Schlenck. Nous savons que ce dernier existe, mais ceci n'établit pas si cet équilibre est associé ou non à une transposition allène ⇌ diène conjugué.

Par ailleurs, il faut noter que les spectres semblent être les mêmes pour les solutions magnésiennes obtenues à partir de (I) ou de (II), donc dans des solvants différents [éther pour (I), THF pour (II)]. Or les réactions des magnésiens étudiés sur l'acétaldéhyde conduisent à un mélange des alcools (III) et (IV) :



(III)



(IV)

dans des proportions qui varient avec la nature du bromure de départ, avec celle du solvant et avec la nature de l'agent de solvatation du magné-

sien [5]. Les absorptions caractéristiques des magnésiens paraissant indépendantes du fait que l'on est parti de (I) ou de (II); il semble donc que l'importance du retournement de structure constaté dans les réactions de ces magnésiens dépende principalement d'effets de solvant et de solvatation.

(*) Séance du 26 avril 1971.

[1] C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

[2] M. Gaudemar et J. L. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5037.

[3] S. Combrisson, E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 326.

[4] J. Raffi et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 533; J. Raffi, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1970.

[5] E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 408.

(École Supérieure de Physique et Chimie, Laboratoire de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extension du domaine d'électroactivité du nitrométhane vers les potentiels oxydants.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Claude Bardin**, présentée par M. Gaston Charlot.

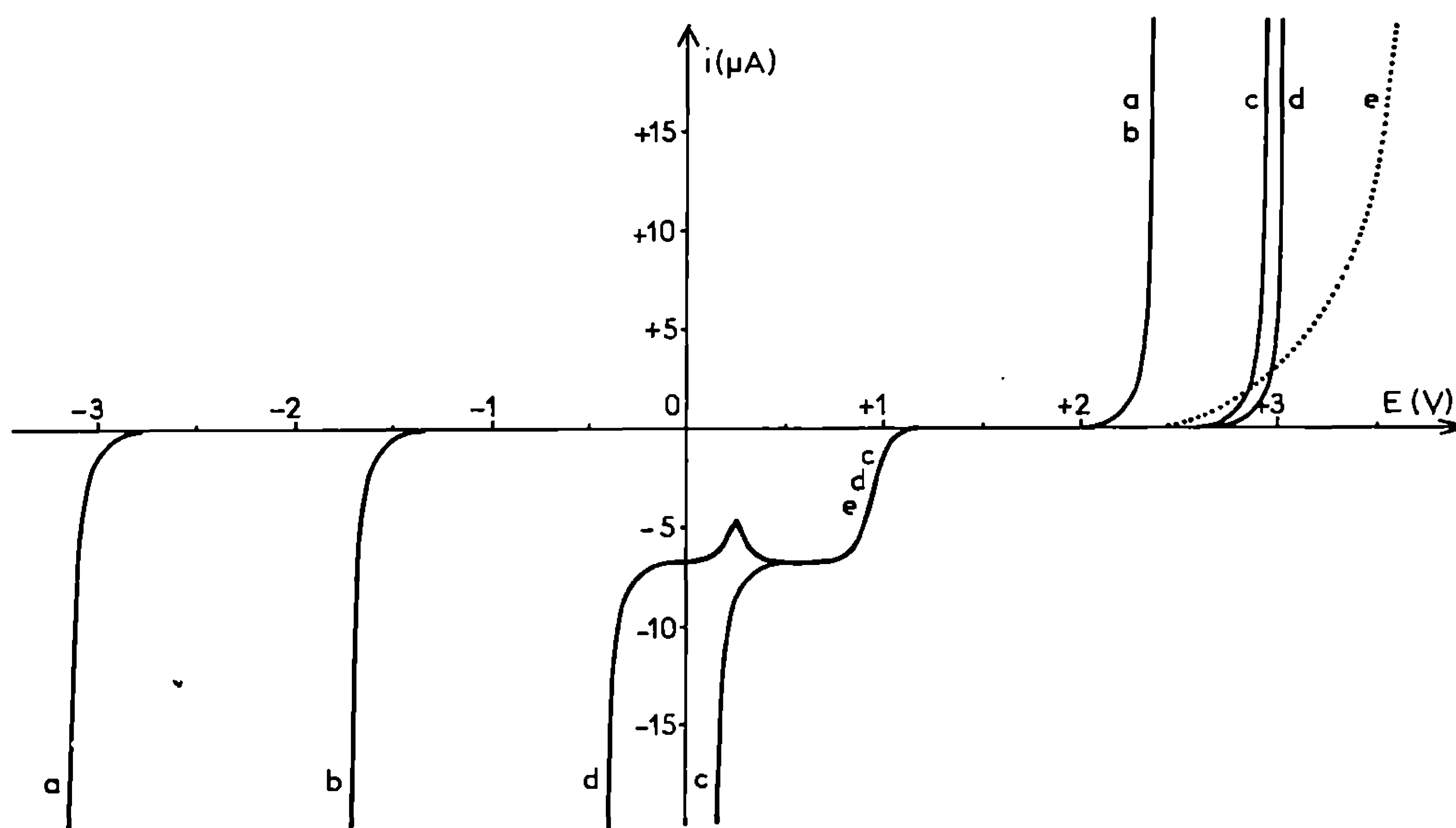
Une extension du domaine d'électroactivité du nitrométhane vers les potentiels anodiques est observée avec les solutions d'hexafluorophosphate d'ammonium quaternaire, lorsqu'elles sont mises en présence d'anhydride phosphorique ou qu'elles ont subi une préélectrolyse anodique. Un résultat semblable est obtenu avec les solutions de trifluorure de bore. Le nouveau domaine d'électroactivité est limité par l'oxydation du nitrométhane et permet l'oxydation de l'iode, de l'or et du toluène.

Pour l'électrochimiste, l'intérêt des solvants non aqueux est largement tributaire de leurs propriétés oxydoréductrices. Celles-ci limitent souvent le domaine d'électroactivité du solvant, c'est-à-dire le domaine de potentiel utilisable pour les réactions d'oxydoréduction des solutés.

Le nitrométhane, comme tous les composés nitrés, est réductible dans l'eau par voie chimique ou électrochimique ([1]); on peut donc s'attendre à ce que ce solvant possède un domaine d'électroactivité limité très tôt du côté des potentiels négatifs. Par contre, il est beaucoup plus difficile à oxyder que l'eau, de sorte que la réaction d'oxydation de l'anion perchlorate peut y être réalisée et conduit, par dégradation, à l'espèce radicalaire $Cl\,O_2$ [([2]), ([3])]. Aussi avons-nous cherché un électrolyte moins facilement oxydable pour pouvoir bénéficier de tout le domaine d'électroactivité du solvant.

L'étude expérimentale a été conduite par voltampérométrie classique à trois électrodes. L'utilisation des techniques électrochimiques dans le nitrométhane, ainsi que quelques caractéristiques de son domaine d'électroactivité ont été décrits [([4]), ([5])]. L'électrode de comparaison utilisée est, soit l'électrode $Ag\downarrow/Ag\,Cl\downarrow/(CH_3)_4N\,Cl$ saturé, décrite par G. Cauquis et D. Serve ([4]), soit l'électrode $Pt\downarrow$/Ferrocène saturé, perchlorate de ferricinium, $(C_2H_5)_4N\,Cl\,O_4$ 10^{-1} M. Cette dernière électrode de référence est pratiquement insensible à la concentration en eau résiduelle et remarquablement stable au cours du temps. Toutes les valeurs de potentiel présentées ici sont exprimées par rapport au potentiel de demi-vague du ferrocène pris comme origine. Dans ces conditions, les potentiels des électrodes de référence classiques sont de — 0,670 V pour l'électrode $Ag\downarrow/AgCl\downarrow$ évoquée ci-dessus, et — 0,325 V pour l'électrode aqueuse au calomel ([4]). Le potentiel caractéristique des barrières est indiqué pour une intensité de courant de 10 μA à l'électrode tournante à disque de 1 mm de diamètre.

En ce qui concerne la limite cathodique du domaine d'électroactivité obtenue à l'aide d'une électrode indicatrice de platine poli, les sels d'ammonium quaternaire et ceux de tétraphénylphosphonium conduisent à une barrière cathodique située à — 1,69 V en milieu anhydre (courbe *b*), très sensible à la présence d'eau. Au début de la réduction, la réaction électrochimique donne naissance à des produits colorés en jaune [méthazonates et diméthazonates ([4])]. Le produit principal n'a pas été isolé avec certitude, mais la formation de l'anion méthane nitronate semble probable.



Les divers domaines d'électroactivité au sein du nitrométhane
(*voir* signification des lettres dans le texte)
Origine des potentiels : $E_{1/2}$ du ferrocène.

On observe la même limite cathodique, au même potentiel, avec une électrode d'argent poli ([6]), contrairement à ce qui est affirmé dans la référence ([4]). L'oxygène est réduit sur ces deux électrodes indicatrices vers — 0,96 V.

Lorsque l'électrolyte indifférent est un sel alcalin, la barrière cathodique se place à un potentiel très inférieur (— 3,1 V pour $LiClO_4$) et correspond au dépôt du métal (courbe *a*). Enfin, avec une solution contenant les deux électrolytes $LiClO_4$ et $(C_2H_5)_4NClO_4$, à la concentration 10^{-1} M, le courant est très instable, et l'on observe des variations brutales en « tout ou rien » pour des potentiels compris entre — 1,7 et — 3,1 V. Ces décrochements irréguliers de l'intensité du courant indiquent qu'il y a compétition entre la réaction de réduction qui devrait se produire à ces potentiels et un processus de passivation dû à la présence du sel alcalin. Nous pensons avec Larson ([7]) que la réduction du solvant

est responsable de la barrière cathodique, les sels alcalins conduisant à des passivations au moins partielles provoquées par la formation de composés métalliques insolubles (méthazonates, méthane nitronates, voire fulminates). Le fait qu'une électrolyse cathodique a conduit à une explosion accrédite cette thèse (les méthane nitronates alcalins sont très instables). La réduction de l'eau résiduelle, libre dans le cas des solutions de sels organiques, complexée dans le cas des solutions de sels minéraux, a été proposée pour expliquer ces limites cathodiques différentes. A notre avis, cette hypothèse ne semble pas capable de justifier avec vraisemblance, la grande différence de potentiel des deux barrières cathodiques.

En ce qui concerne la limite anodique du domaine d'électroactivité à l'électrode de platine poli, les fluoborates, perchlorates, hexafluoroantimoniates, hexafluorophosphates, conduisent toujours à la même barrière anodique placée à 2,33 V (courbes *a*, *b*), vraisemblablement à cause de la présence d'eau résiduelle (5.10^{-3} M à 10^{-2} M). Cependant, les conditions expérimentales que nous décrivons ci-dessous permettent d'obtenir un domaine d'électroactivité très différent.

La dissolution de BF_3 dans le solvant contenant ou non du tétrafluoroborate modifie considérablement le domaine d'électroactivité (courbe *c*) qui se trouve alors compris entre + 0,2 et + 2,9 V; le potentiel de la barrière cathodique correspond à la réduction d'un acide fort. La présence de cet acide est vraisemblablement due, ainsi que la conductivité élevée du milieu à la réaction de BF_3 sur l'eau résiduelle. On observe également une vague de réduction dont la hauteur croît avec le temps, de potentiel de demi-vague 0,95 V.

Nous avons surtout étudié les solutions d'hexafluorophosphate d'ammonium quaternaire 10^{-1} M. Avec celles-ci, d'une part l'addition d'un excès de P_2O_5 solide conduit au domaine d'électroactivité représenté par la courbe *e*. La barrière anodique, d'aspect anormal, se trouve à 3,6 V pour une intensité du courant de 30 μA. D'autre part, l'électrolyse anodique d'une solution de cet électrolyte donne naissance, après consommation d'une quantité d'électricité de 10^4 C/l environ, au domaine d'électroactivité représenté par la courbe *d*. Si l'électrolyse est poursuivie, un important dégagement gazeux est observé à l'anode; le gaz formé donne naissance à une vague d'oxydation ($E_{1/2}$ = 1,00 V) très rapidement éliminée par barbotage d'un gaz inerte. Simultanément, la vague de réduction ($E_{1/2}$ = 0,95 V), déjà signalée pour la solution de BF_3 et de PF_6^- en présence de P_2O_5, prend naissance et croît proportionnellement à l'électrolyse. La barrière cathodique, située à — 0,40 V, correspond à la réduction d'un acide faible.

Le gaz formé par électrolyse sur la barrière anodique est actuellement en cours d'analyse ([8]). Il semble être constitué d'un ou plusieurs oxydes d'azote. En outre, le potentiel de demi-vague observé pour l'espèce réduc-

tible correspond aux potentiels de demi-vague connus pour la réduction des espèces NO^+ (0,90 V en milieu perchlorique) [9] et NO_2^+ (0,93 V) [10]. L'oxydation du solvant est donc vraisemblablement responsable de cette limite. Elle est réalisée avec libération d'un ou deux oxydes d'azote (vague anodique) et d'un ou deux cations azotés (NO^+ ou NO_2^+, vague cathodique). Cette vague cathodique est tout à fait analogue à celle ($E_{1/2} = 1,05$ V) qu'observent D. Bauer et A. Foucault [11] dans le mélange CH_3NO_2, Al Cl_3, et qu'ils attribuent actuellement à des oxydes d'azote [12].

Le domaine d'électroactivité obtenu à l'aide de l'électrolyte hexafluorophosphate par préélectrolyse anodique, permet d'atteindre des potentiels remarquablement élevés. On peut se demander s'il est réellement utilisable. Nous donnons quelques éléments de réponse à cette question.

Parmi les espèces minérales, l'iode est électroactif dans ce domaine et s'oxyde selon une vague de diffusion dont le potentiel de demi-vague est 1,79 V en une espèce incolore non électroactive. Le palier de cette vague se prolonge sans anomalie jusqu'à la barrière anodique. Par contre, l'oxydation du brome n'a pu être mise en évidence. L'or s'oxyde à un potentiel de 2,64 V, une électrolyse conduit à une solution jaune qui se décompose rapidement en un précipité gris violacé. Parmi les composés organiques, la présence de toluène ($E_{1/2} = 1,90$ V) et de biphényle conduit à l'apparition d'une vague d'oxydation. Par contre, benzène, nitrobenzène et acétonitrile ne semblent pas oxydables et provoquent uniquement des déplacements non reproductibles de la barrière anodique.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) F. Petru, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 12, 1947, p. 620.
(2) G. Cauquis et D. Serve, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1516.
(3) G. Cauquis et D. Serve, *J. Electroanal. Chem.*, 27, 1970, App. 3-6.
(4) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(5) J. D. Voorhies et E. J. Schurdak *Anal. Chem.*, 34, nº 8, 1962, p. 939.
(6) J. C. Bardin, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, p. 157.
(7) R. C. Larson, *Thèse*, Université de Kansas, 1961; *Dissert Abstr.*, U. S. A., 22, 1962, p. 3846.
(8) L'analyse, conduite par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, a montré qu'il s'agit en fait d'oxyde de carbone pur.
(9) G. Cauquis et D. Serve, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1591.
(10) G. Cauquis et D. Serve, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 460.
(11) D. Bauer et A. Foucault, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 192.
(12) D. Bauer et A. Foucault, Communication privée.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* KVO_3-$AgVO_3$. Note (*) de MM. **Roger Bathie** et **Daniel Bodiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide et l'analyse radiocristallographique du système KVO_3-$AgVO_3$ mettent en évidence une phase intermédiaire à domaine d'existence important. Celle-ci existe sous deux formes cristallines. L'addition de KVO_3, même en quantité faible, à $AgVO_3$ stabilise la forme haute température de ce dernier.

Le vanadate $AgVO_3$ anhydre est préparé par chauffage à 350°C du précipité obtenu au cours de la double décomposition, en milieu aqueux, entre NH_4VO_3 et $AgNO_3$ ([1]). KNO_3 est préparé par fusion du mélange équimolaire de V_2O_5 et K_2CO_3 ([4]).

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du système KVO_3-$AgVO_3$ (*fig.*) est établi au moyen de deux techniques :

— l'analyse thermique différentielle, en utilisant les courbes de deuxième échauffement des mélanges placés dans des creusets de platine (traits pleins de la figure);

— l'analyse radiocristallographique dans les zones où aucun accident thermique ne permet de déterminer les domaines des phases (traits pointillés).

Ce diagramme met en évidence une phase intermédiaire, à large domaine d'existence, existant sous deux formes cristallines notées ε et ε'.

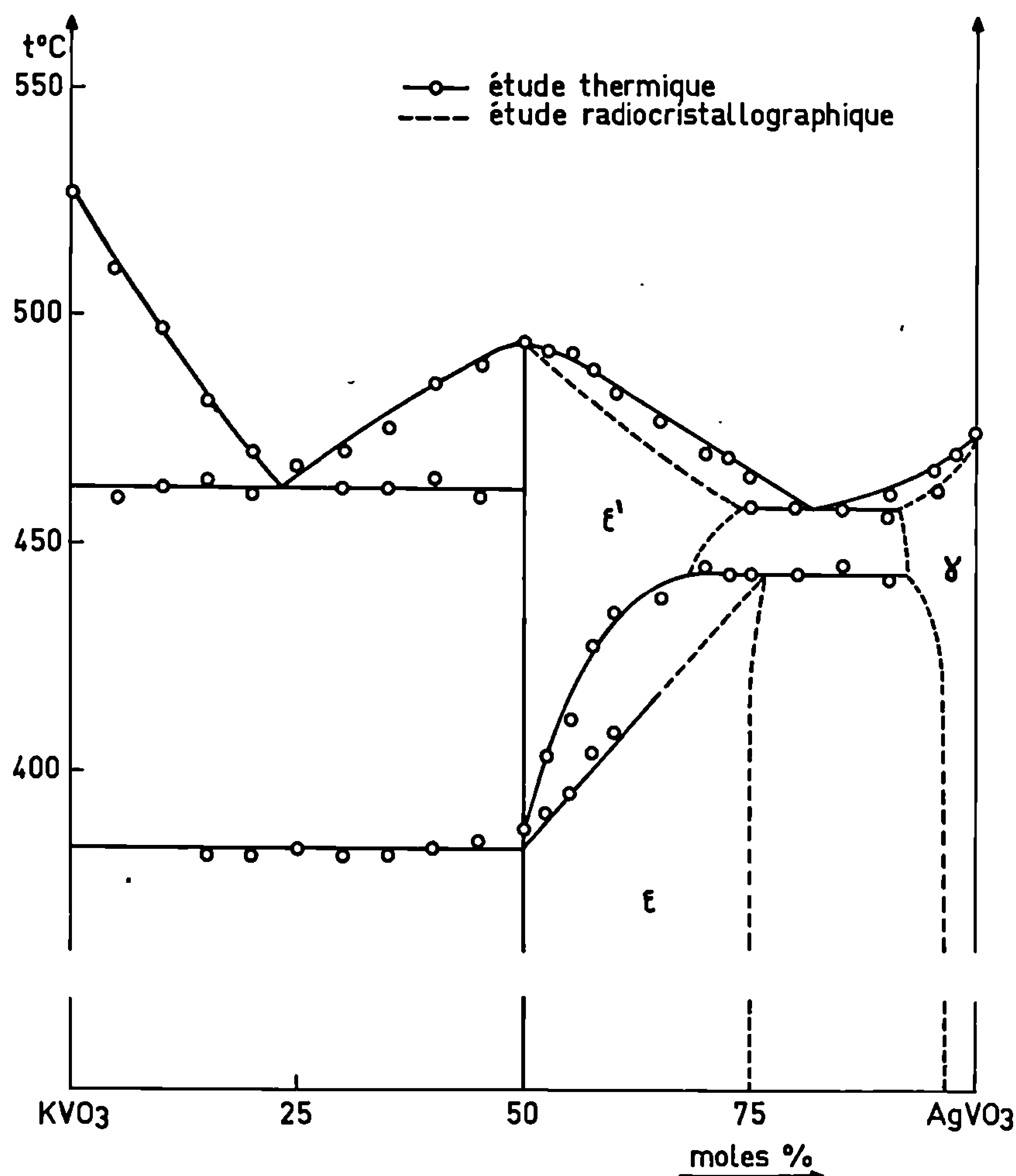
Tableau I

Spectre de diffraction X de $KAgV_2O_6$

d (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité
7,32	mF	2,618	f
5,26	f	2,513	mF
5,08	m	2,406	m
4,83	m	2,360	m
4,19	f	2,310	m
3,65	f	2,275	f
3,28	TF	2,183	tf
3,19	tf	2,163	f
3,14	tf	2,118	f
2,87	F	2,068	tf
2,83	F	2,047	tf
2,790	f	2,015	f
2,715	f	1,980	m

La forme ε existe de 50 à 75 moles $AgVO_3$ % à la température ambiante. Son domaine ne varie pas sensiblement avec la température. Son spectre de diffraction X est donné au tableau I.

La forme ε′ apparaît à 382°C pour la composition $KAgV_2O_6$. Son domaine d'existence est limité d'un côté à 50 moles $AgVO_3$ %, quelle que soit la température; de l'autre côté il subit des variations importantes, et il est difficile à déterminer avec précision au-delà de la température du palier d'invariance à 442°C, car les accidents thermiques correspondants sont trop faibles. Le spectre de diffraction X de ε′ est obtenu à partir de mélanges



trempés depuis 450°C. Ses raies, assez floues, le différencient bien de ε, mais ne permettent pas son indexation avec certitude.

Le métavanadate d'argent existe sous trois formes cristallines [(2), (3)] : une forme hydratée α, deux formes anhydres β et γ. Après fusion, seules les formes anhydres existent. La transformation β→γ a lieu à 466°C (3). Il est nécessaire d'utiliser une vitesse de chauffage faible (30°C/h) pour la mettre en évidence. Dans nos conditions opératoires (300°C/h) elle n'apparaît pas à l'échauffement. Elle n'est manifestée qu'au refroidissement par un pic à 425°C, en bon accord avec les mesures de Fleury (2). L'addition

d'une faible quantité de KVO_3 à $AgVO_3$ stabilise la forme γ de celui-ci à toute température. Il existe ainsi dans le diagramme d'équilibre une phase de type $AgVO_3$ γ dont le domaine d'existence atteint au maximum 92 moles $AgVO_3$ % à 442°C.

TABLEAU II

Nature de l'invariant	T (°C)	$AgVO_3$ (moles %)	Équilibre		
Fusion (KVO_3)...........	527	0	KVO_3 sol.	⇌	KVO_3 liq.
Eutectique...............	462	23	$KVO_3 + \varepsilon'$	⇌	liq.
Transformation...........	382	50	ε sol.	⇌	ε' sol.
Fusion...................	492	50	ε' sol.	⇌	liq.
Péritectique.............	443	74	ε sol.	⇌	ε' sol. + γ sol.
Eutectique...............	457	82	ε' sol. + γ sol.	⇌	liq.
Fusion...................	474	100	$AgVO_3$ sol.	⇌	$AgVO_3$ liq.

Le tableau II rassemble la composition, la température et la nature de l'équilibre des différents phénomènes invariants observés dans ce système.

(*) Séance du 19 avril 1971.

(1) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1950, p. 765.
(2) P. FLEURY, *Rev. chim. min.*, 6, 1969, p. 819.
(3) B. V. SLOBODIN, *Zhur. Néorg. Khim.*, 14, 1969, p. 2027.
(4) V. V. ILLARIONOV, R. P. OZEROV et E. V. KIL'DISHEVA, *Zhur. Néorg. Khim.*, 2, 1957, p. 883.

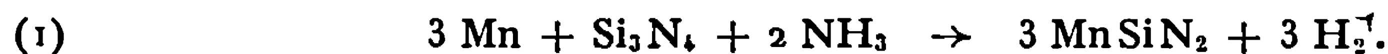
(*Département de Chimie,
Faculté des Sciences,*
2, *rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation d'un nitrure double de silicium et manganèse.* Note (*) de MM. **Roger Marchand**, **Marcel Maunaye** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le nitrure double $MnSiN_2$ s'obtient, comme $MnGeN_2$, de diverses façons. La meilleure méthode de préparation consiste à porter à 1050°C, sous courant d'ammoniac, un mélange de manganèse et de nitrure de silicium. C'est un composé paramagnétique qui ne présente pas d'écart à la stœchiométrie. Il cristallise dans le système orthorhombique (groupe spatial $Pna2_1$); les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 5{,}258$ Å, $b = 6{,}511$ Å, $c = 5{,}070$ Å. $MnSiN_2$ est stable, seulement attaqué par les agents chimiques les plus actifs.

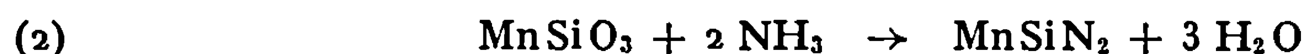
Dans une Note précédente ([1]), deux d'entre nous ont décrit la préparation et étudié quelques propriétés du nitrure double de manganèse et germanium $MnGeN_2$. Les réactions donnant naissance à ce composé étaient diverses et faisaient intervenir comme produits de départ, les éléments, les nitrures ou les oxydes. Nous avons étendu ces recherches au système Mn-Si-N sur lequel n'existait aucune donnée bibliographique et mis en évidence dans tous les cas, par utilisation de dérivés du silicium, le nitrure $MnSiN_2$.

Il se prépare de la meilleure façon par chauffage sous courant d'ammoniac (débit : 10 l/h), à 1 050°C, d'un mélange pulvérulent de manganèse et de nitrure de silicium selon :



$$(1) \qquad 3\,Mn + Si_3N_4 + 2\,NH_3 \rightarrow 3\,MnSiN_2 + 3\,H_2.$$

Parmi toutes les autres réactions donnant naissance à $MnSiN_2$, celles qui mettent en jeu les composés oxygénés du silicium sont particulièrement intéressantes. Il est en effet remarquable que l'on parvienne à former le nitrure double dans ces conditions. D'une part, on constate qu'en présence du nitrure de manganèse formé *in situ* et d'un courant d'ammoniac, la silice réagit à 1050°C pour donner $MnSiN_2$, alors que la préparation du nitrure simple Si_3N_4 n'a lieu qu'à 1 200°C et exige l'emploi d'un oxyde de départ préparé dans des conditions spéciales pour être plus réactif ([2]). D'autre part, la réaction :



$$(2) \qquad MnSiO_3 + 2\,NH_3 \rightarrow MnSiN_2 + 3\,H_2O$$

est, à notre connaissance, la première qui conduise à la formation de la liaison Si—N par action de l'ammoniac sur un silicate.

Le rôle prépondérant du manganèse se manifeste également lors de la nitruration sous courant d'ammoniac du mélange des deux éléments. L'analyse radiocristallographique révèle en effet l'apparition, dès 800°C, de $MnSiN_2$ alors que le silicium seul ne se nitrure qu'à partir de 1250°C ([3]).

L'analyse chimique d'un produit obtenu après chauffage pendant 24 h, à 1050°C, d'un mélange correspondant à la réaction (1) donne les résultats suivants :

$MnSiN_2$: calculé %, Mn 49,48; Si 25,29; N 25,23; trouvé %, Mn 48,9; Si 25,3; N 23,8.

Ces valeurs tiennent compte de la présence de 2 % de Si_3N_4 libre dans l'échantillon. Ceci est dû, ainsi que nous l'avons vérifié par pesée, à la volatilisation partielle, avant combinaison, d'une partie du nitrure de manganèse qui se forme intermédiairement; il n'existe donc pas de domaine de non-stœchiométrie correspondant à des rapports atomiques Mn/Si < 1. Il est possible de compenser cette perte de manganèse par augmentation du rapport Mn/Si initial. Ainsi, le chauffage pendant 24 h d'un mélange pour lequel Mn/Si = 1,1 conduit, dans les conditions de la réaction (1), à un produit dans lequel l'analyse radiocristallographique montre la présence de nitrure de manganèse excédentaire; la poursuite ultérieure du chauffage permet l'élimination totale de cet excès comme le prouvent les pesées. $MnSiN_2$, à la différence de $MnGeN_2$, est donc un composé stœchiométrique.

Le diagramme de diffraction X, indexé dans le système orthorhombique, est donné dans le tableau. Comme dans celui de $MnGeN_2$ [1], on y trouve

TABLEAU

h k l	d_{obs}	d_{calc}	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0...	4,07	4,091	7
0 1 1...	4,00	4,000	8
1 1 1...	3,18	3,184	4
1 2 0...	2,76	2,768	48
2 0 0...	2,63	2,629	35
0 0 2...	2,54	2,535	55
2 1 0... 1 2 1...	2,43	2,438 2,429	100
2 0 1...	2,33	2,334	30
2 1 1...	2,20	2,197	2,5
1 1 2...	2,15	2,155	9,5
1 3 0... 0 2 2... 0 3 1...	2,00	2,006 2,000 1,995	10,5
1 2 2... 1 3 1...	1,870	1,869 1,865	20,5
2 0 2...	1,824	1,825	13
2 1 2...	1,754	1,757	6,5
0 1 3... 0 4 0...	1,630	1,636 1,628	17
3 1 1...	1,607	1,605	2
2 2 2... 2 3 1...	1,590	1,592 1,589	1
1 3 2... 1 1 3...	1,576	1,573 1,562	2

h k l	d_{obs}	d_{calc}	$\frac{I}{I_0}$
1 4 0... 3 2 0...	1,547	1,555 1,543	30
1 4 1... 3 2 1...	1,480	1,487 1,476	1
1 2 3...	1,444	1,442	30
2 0 3...	1,423	1,422	11
2 3 2...	1,398	1,397	1
2 1 3... 2 4 0...	1,384	1,389 1,384	7
0 4 2... 3 3 0...	1,370	1,370 1,366	13,5
2 4 1... 0 3 3...	1,336	1,335 1,333	14
3 2 2... 3 3 1... 4 0 0...	1,316	1,318 1,317 1,315	22,5
4 0 1... 0 0 4... 1 5 0... 0 5 1...	1,270	1,272 1,267 1,264 1,261	12
4 2 0... 2 4 2...	1,216	1,219 1,215	7,5

les raies caractéristiques d'une wurtzite déformée, la présence de raies de faible intensité impliquant de plus un ordre entre les deux cations.

Les paramètres de la maille élémentaire sont

$$a = 5{,}258\ (5)\ \text{Å}, \quad b = 6{,}511\ (9)\ \text{Å}, \quad c = 5{,}070\ (4)\ \text{Å},$$

avec entre parenthèses la valeur de l'écart type. Le groupe spatial est $Pna2_1$. La densité a été trouvée égale à 4,22, d'où $Z = 4$ ($d_{calc} = 4{,}248$). L'étude structurale complète est actuellement en cours.

$MnSiN_2$ qu'on obtient sous forme d'une poudre de couleur marron, est un composé stable. Il n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique dilué et les hydroxydes alcalins fondus. Les solutions fluorhydriques ont été utilisées pour le dosage du manganèse par spectrophotométrie d'absorption atomique et de l'azote déplacé comme ammoniac. Les solutions alcalines ont permis la détermination du silicium par spectrophotométrie de la coloration bleue obtenue par réduction du complexe silicomolybdique par l'acide ascorbique.

L'action de l'oxygène sur $MnSiN_2$, suivie par thermogravimétrie, débute aux environs de 350°C et, après formation de produits intermédiaires, conduit finalement, à 1 250°C, à une substance vitreuse qui correspond à la composition MnO, SiO_2. Sous vide de 10^{-5} Torr, il est stable jusque vers 900°C.

Les premières mesures magnétiques, effectuées entre 100 et 1000 K selon la méthode de Faraday, révèlent que $MnSiN_2$, préparé selon la réaction (1), est paramagnétique.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) J. Guyader, M. Maunaye et J. Lang, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 311.
(2) R. Marchand, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 87.
(3) M. Billy. *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, 35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le nitrofluorure* Ca_2NF. *Les solutions solides oxynitrofluorées* $Ca_2O_{2x}N_{1-x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Jean Galy**, **Michel Jaccou** et **Sten Andersson**, présentée par M. Henri Moureu.

Le nitrofluorure Ca_2NF est cubique, de structure Na Cl, avec un paramètre $a = 4{,}965 \pm 0{,}007$ Å. L'étude du système Ca_2NF-Ca O a mis en évidence un premier exemple d'oxynitrofluorure de formule $Ca_2O_{2x}N_{1-x}F_{1-x}$ ($0 < x \leqq 0{,}55$ et $0{,}90 \leqq x < 1$).

La possibilité de préparer des nitrofluorures proches des oxydes correspondants par substitution du couple $N^{3-} + F^-$ à deux ions O^{2-} a été envisagée dès 1967 (1). C'est ainsi qu'ont été rapportées récemment la synthèse et l'étude structurale de deux nitrofluorures inédits, Mg_3NF_3 et Mg_2NF de structures intermédiaires entre celles de la blende et du chlorure de sodium (2).

Ce travail, étendu au système Ca_3N_2-CaF_2, a permis de mettre en évidence un nitrofluorure inédit Ca_2NF.

Tableau

Distances réticulaires de Ca_2NF

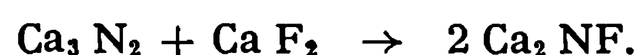
$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I
1 1 1.............	2,866	2,867	F
2 0 0.............	2,482	2,482	TF
2 2 0.............	1,755	1,755	F
3 1 1.............	1,4965	1,4970	m
2 2 2.............	1,4331	1,4333	m
4 0 0.............	1,2411	1,2412	f
3 3 1.............	1,1386	1,1390	f
4 2 0.............	1,1104	1,1102	m
4 2 2.............	1,0135	1,0135	m

Le nitrure de calcium de départ était obtenu par action directe d'azote très pur sur le calcium métallique bidistillé, à 850°C :



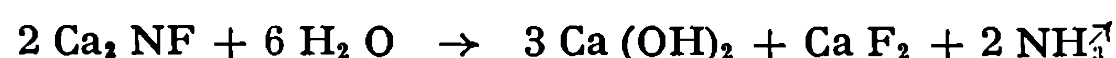
$$3\,Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2,$$

Ca_2NF était préparé par interaction de quantités stœchiométriques de nitrure de calcium Ca_3N_2 et de fluorure CaF_2 :



$$Ca_3N_2 + CaF_2 \rightarrow 2\,Ca_2NF.$$

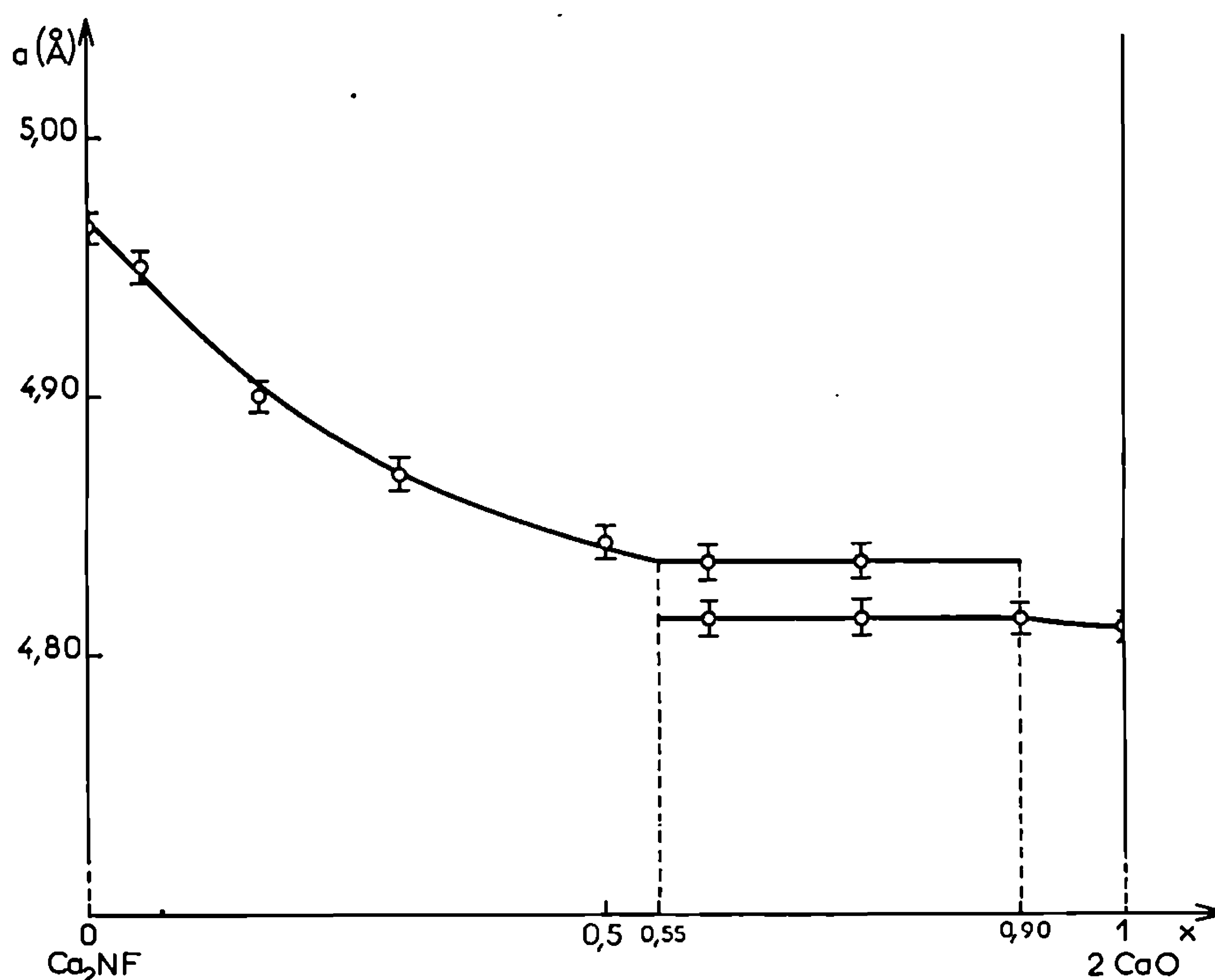
Deux traitements thermiques de 24 h séparés par un broyage étaient effectués à 900°C. Le nitrofluorure Ca_2NF se présente sous forme d'une poudre de couleur jaune citron. Ca_2NF s'hydrolyse à l'air humide :



$$2\,Ca_2NF + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca(OH)_2 + CaF_2 + 2\,NH_3\nearrow$$

L'analyse radiocristallographique montre que Ca_2NF cristallise dans le système cubique avec la structure Na Cl. Le paramètre de la maille est $a = 4{,}965 \pm 0{,}007$ Å.

Le densité observée ($d_{exp} = 2{,}97 \pm 0{,}05$) implique deux motifs Ca_2NF par maille. Dans nos conditions opératoires le spectre de poudre ne présente aucune raie supplémentaire caractérisant un ordre anionique ou une distorsion du réseau.



Les solutions solides oxynitrofluorées $Ca_2O_{2x}N_{1-x}F_{1-x}$. — Le nitrofluorure Ca_2NF et l'oxyde Ca O comportent l'un et l'autre une structure de type Na Cl. On pouvait donc espérer obtenir une solution solide entre ces deux composés. Celle-ci a effectivement été mise en évidence par voie radiocristallographique après interaction de Ca_2NF et Ca O à 1000°C suivie d'une trempe.

L'équation de réaction s'écrit :



$$2x\,CaO + (1-x)\,Ca_2NF \rightarrow Ca_2O_{2x}N_{1-x}F_{1-x}.$$

Comme le montre la figure, le paramètre a décroît lorsque x augmente. Une lacune de miscibilité correspondant à $0{,}55 < x < 0{,}90$ apparaît cependant.

Sur la base des rayons ioniques attribués au calcium et au fluor par Ahrens ([3]), $r_{Ca^{2+}} = 0{,}99$ Å et $r_{F^-} = 1{,}33$ Å, on peut proposer une valeur du

rayon ionique de l'ion N^{3-}. Le paramètre a de la maille de Ca_2NF peut en effet être raisonnablement calculé d'après la relation

$$a_{Ca_2NF} = 2\left(r_{Ca^{2+}} + \frac{r_{N^{3-}} + r_{F^-}}{2}\right).$$

Sa valeur, intégrée dans la classification d'Ahrens, est $r_{N^{3-}} = 1{,}66$ Å, nettement supérieure par conséquent à celle proposée pour l'oxygène ($r_{O^{2-}} = 1{,}40$ Å).

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) S. ANDERSSON, *Arkiv. Kemi.*, 26, 1967, p. 521.
(2) S. ANDERSSON, *J. Sol. Stale Chem.*, 1, 1970, p. 306.
(3) L. H. AHRENS, *Geochim. and Cosm c im. A* 2, 1952, p. 155.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde*
et *Insiitute of Technology,*
Chemical Centre
Department of Inorganic Chemistry,
Box 740, S-220-07,
Lund 7, *Suède.*)

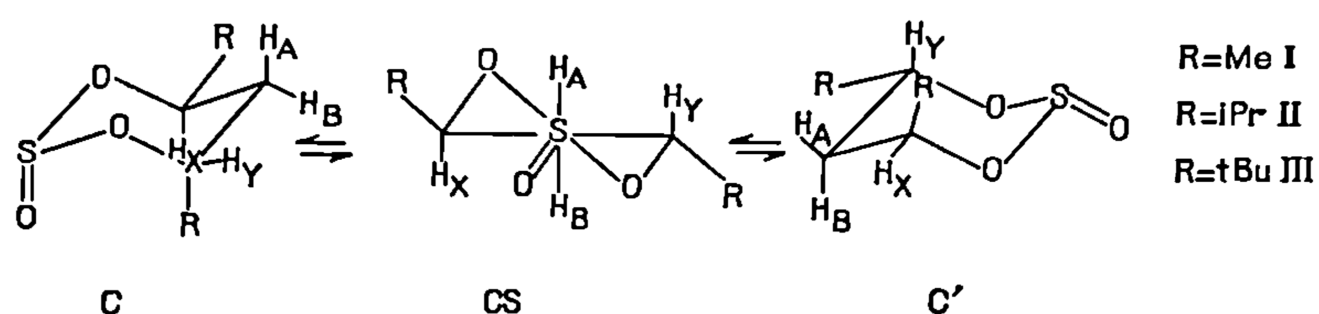
CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle des sulfites cycliques* ([0]). *Diméthyl, diisopropyl et ditertiobutyl-4.6 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2* trans. Note (*) de MM. **Pierre Maroni** et **Louis Cazaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence d'équilibres conformationnels à forme prédominante chaise à $SO_{(a)}$ [diméthyl (I)] et croisée [diisopropyl (II) et ditertiobutyl (III)] par étude infrarouge et RMN dans différents solvants et à température variable.

L'analyse conformationnelle des sulfites cycliques dérivés du triméthylène sulfite a fait l'objet de nombreuses publications ([1]) souvent contradictoires. Des composés envisagés ici, seul le diméthylé (I) a déjà été étudié. Overberger et coll. ([2]) observent les premiers une variation des paramètres RMN et infrarouge avec la température et postulent un équilibre d'inversion chaise $SO_{(a)} \rightleftharpoons$ chaise $SO_{(e)}$. Par la suite Wood et Miskow ([3]) mettent en doute cette variation et déduisent du calcul de moments dipolaires l'existence d'une forme croisée unique. Récemment Wucherpfennig ([4]) indique que les résultats obtenus à partir des moments dipolaires et des effets de solvant en infrarouge et RMN se recoupent pour impliquer la participation d'une forme croisée non pas unique mais coexistant avec une forme chaise prédominante.

Une étude concomitante en infrarouge et RMN, dans différents solvants et à température variable, ainsi que la comparaison avec les sulfites correspondants diisopropylés (II) et ditertiobutylés (III) nous apporte des arguments nouveaux en faveur de la forme croisée et de l'équilibre conformationnel tout en nous permettant d'apprécier la position de l'équilibre dans les trois cas considérés.

Parmi l'ensemble des conformations possibles, nous considérons comme les plus stables les deux chaises inverses C et C′ et la forme croisée CS :



Cependant nous devons attendre une faible proportion, en solvant non polaire, de forme à SO équatorial compte tenu de l'énergie conformationnelle défavorable de ce groupement dans cette orientation ([5]). Un solvant

polaire (acétonitrile par exemple) favorisera au contraire un déplacement de l'équilibre vers cette conformation et vers la forme croisée à groupement SO intermédiaire.

ÉTUDE EN INFRAROUGE. — Le massif des bandes de vibrations d'élongation $\nu_{S=O}$ est décomposé dans le cas général en trois composantes que nous avons noté $\nu_{SO_{(a)}}$, $\nu_{SO_{(i)}}$ et $\nu_{SO_{(e)}}$ (tableau I).

TABLEAU I

Sulfites	Solvants	Concentration (M)	T°C	$\nu_{SO_{(a)}}$	$\nu_{SO_{(i)}}$	$\nu_{SO_{(e)}}$	Sa% (*)	Si% (*)	Se% (*)
(I)	C_2Cl_4	0,2	+110	–	–	–	60	26	14
	CS_2	0,2	— 94	–	–	–	80	14	6
	Néant	–	+ 30	1191	1214	1231	66	24	10
	CCl_4	0,05	+ 30	1197,5	1223	1245	76	17	7
	CH_3CN	0,05	+ 30	1190,5	1210,5	1225,5	58	31	11
(II)	CCl_4	0,05	+ 30	1195	1223	1246	48	48	4
	CH_3CN	0,05	+ 30	1186	1208,5	1222	30	59	11
(III)	CCl_4	0,05	+ 30	1193 1207,5	1221	–	6 15	79	0
	CH_3CN	0,05	+ 30	–	1208	1222,5	0	90	10

(*) Rapports des intensités d'absorption intégrées des trois bandes calculées par la méthode d'intégration directe de Ramsay :

$$S = \frac{\pi}{2}\,\frac{1}{Cl}\,\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu_{max}} \Delta\nu_{\frac{1}{2}}.$$

Nous avons déjà attribué $\nu_{SO_{(i)}}$ à la fréquence de vibration du groupement SO sur la forme croisée CS [6]. C'est, en effet, la seule bande importante du diméthyl-5.5 diisopropyl-4.6 oxo-2 dioxathianne-1.3.2 *trans* de structure bien expliquée en RMN située dans ce composé à 1223 cm^{-1} (CCl_4) et 1210 cm^{-1} (CH_3CN). Par comparaison le *composé tertiobutylé* (III) présente, pour sa bande principale, une identité de fréquence tant dans CCl_4 que dans CH_3CN. Or une forme croisée à 80 % (CCl_4) [7] et même 90 % (CH_3CN) est conforme à ce qu'on peut attendre en raison de l'encombrement des substituants et de l'effet de solvant. A côté, une forme chaise dont Allinger a démontré l'existence en très faible quantité dans le ditertiobutyl-1.3 cyclohexane *trans* [8] pourrait être responsable de la petite bande à 1193 cm^{-1} (CCl_4); de même les formes bateau et croisée à $SO_{(a)}$ pourraient expliquer celle plus importante à 1207,5 cm^{-1} (CCl_4) : on sait en effet par l'exemple des sulfites des dihydroxy-1.3 cholestanones [9] que les $\nu_{SO_{(a)}}$ (bateau-S-proue) se situent vers 1200-1203 cm^{-1}.

Pour le dérivé méthylé (I) on observe les trois types de bandes dans les rapports respectifs indiqués dans le tableau I. La prédominance du $SO_{(a)}$ recoupe le résultat de Wucherpfenning [4], et bien que cet auteur ne signale que deux bandes à 1194 et 1241 cm^{-1} dans CCl_4 la présence indubitable

sur notre spectre de la bande à 1222,5 cm^{-1} confirme sans ambiguïté la participation de la forme croisée à l'équilibre à côté des deux chaises inverses. Cet équilibre est mis en évidence en soumettant l'échantillon à une variation de température de 204°. En allant de +110 à — 94° on observe en effet une augmentation de 20 % de l'aire de la bande d'absorption $\nu_{SO_{(a)}}$ au détriment des deux autres. Il est à remarquer également qu'un solvant associant (CH_3CN) modifie les fréquences des vibrations considérées en fonction de l'accessibilité du groupement SO [$\Delta\nu_{CH_3CN}^{CCl_4} = 7$, 12,5 et 19,5 cm^{-1} respectivement pour $SO_{(a)}$, $SO_{(i)}$ et $SO_{(e)}$] et agit sur la position de l'équilibre en faveur des formes de plus grande énergie d'association. Un effet analogue dû à l'autoassociation est constaté lorsqu'on passe de CCl_4 au liquide pur.

Les deux bandes intenses $\nu_{SO_{(a)}}$ et $\nu_{SO_{(i)}}$ du *sulfite isopropylé* (II) prouvent l'existence d'un équilibre conformationnel dont la position est comprise entre celles des composés (I) et (III) : si on considère que l'isopropyle, dans un de ses isomères de rotation, n'est pas plus encombrant qu'un méthyle il nous est en effet possible d'envisager une quantité importante de forme chaise (C) à côté de la forme croisée. L'effet de CH_3CN est ici encore en accord avec les prévisions.

Étude en RMN. — Après découplage graphique des groupements R (Me ou *i*-Pr) le système des protons du cycle se réduit à un ABXY simplifié car le couplage XY est négligeable. Son analyse détaillée effectuée à l'aide du programme LAOCN III nous a fourni les constantes de couplages groupées dans le tableau II.

Tableau II

Sulfites	Solvants (*)	T°C	J_{AX}	J_{AY}	J_{BX}	J_{BY}	C %	CS %	C' %
(I)	C_2Cl_6......	+150	8,0	5,1	4,8	7,3	45	25	30
	CF_2Cl_2.....	—100	10,9	6,0	2,9	2,8	95	5	0
	CCl_4.......	+ 30	9,5	5,4	4,0	5,5	70	20	10
	CD_3CN....	+ 30	8,0	4,7	4,3	6,9	50	25	25
(II)	CCl_4.......	+ 30	9,7	5,5	4,9	7,8	40	50	10
	CD_3CN....	+ 30	9,0	5,4	5,3	8,3	35	50	15
(III)	CCl_4.......	+ 30	10,1	5,8	6,4	11,2	–	–	–
	CD_3CN....	+ 30	10,3	6,1	6,3	10,9	–	–	–

(*) Concentrations molaires.

On relève pour le *sulfite* (III) deux paires de constantes de couplages : $J_{AX} \sim J_{BY} \sim 10$ Hz et $J_{AY} \sim J_{BX} \sim 6$ Hz peu modifiées dans CD_3CN et que seule la forme croisée peut expliquer.

Pour les deux autres sulfites un calcul approché effectué avec 11, 6, 3, 2,5 et 9,5, 5,5, 6,5, 11,5 comme constantes respectivement des formes chaise et croisée fournit les pourcentages indiqués dans le tableau ci-dessus.

Les résultats relatifs au *composé méthylé* (I) impliquent un équilibre entre C, CS et C′ variable en fonction de la température. Nous constatons son évolution :

2° par refroidissement, vers la forme la plus stable chaise à $SO_{(a)}$, les valeurs de J à — 100° étant comparables à celles (11,6; 6,5; 2,9 et 1,2) trouvées pour l'acétal cyclique correspondant en conformation chaise bloquée ([10]);

1° par chauffage ou en solvant CD_3CN, vers les formes les moins stables : croisée et chaise à $SO_{(e)}$.

Enfin pour l'ensemble des sulfites les résultats de RMN sont en bon accord avec ceux déduits de l'infrarouge compte tenu des approximations et des différences de concentration.

(*) Séance du 19 avril 1971.

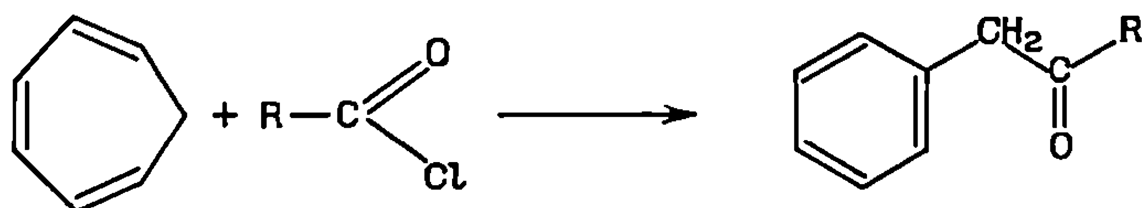
(1) J. G. Tillett, *Quarterly Reports on sulfur chemistry*, 2, 1967, p. 227.
(2) C. G. Overberger, T. Kurtz et S. Yaroslavsky, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4363.
(3) G. Wood et M. H. Miskow, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1109.
(4) Von W. Wucherpfennig, *Liebigs Ann. Chem.*, 737, 1970, p. 144.
(5) H. F. Van Woerden et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 353.
(6) L. Cazaux et P. Maroni, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3667.
(7) Les proportions de conformères sont prises égales aux rapports des intensités d'absorption intégrées rassemblés dans le tableau I, les coefficients d'absorption intégrés correspondant à chaque type de vibration étant identiques aux erreurs de mesures près.
(8) N. L. Allinger, S. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tymenski et F. A. Van Catledge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1199.
(9) A. T. Rowland, T. B. Adams, H. W. Atland, W. S. Creasy, S. A. Dressner et T. M. Dyott, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4405.
(10) P. Maroni et J. P. Gorrichon, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire*
de Synthèse et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse des benzylalkylcétones.* Note (*) de Mme **Raymonde B. Dran** †, M. **Patrick Decock** et Mme **Brigitte Decock-Le Reverend**, présentée par M. Henri Normant.

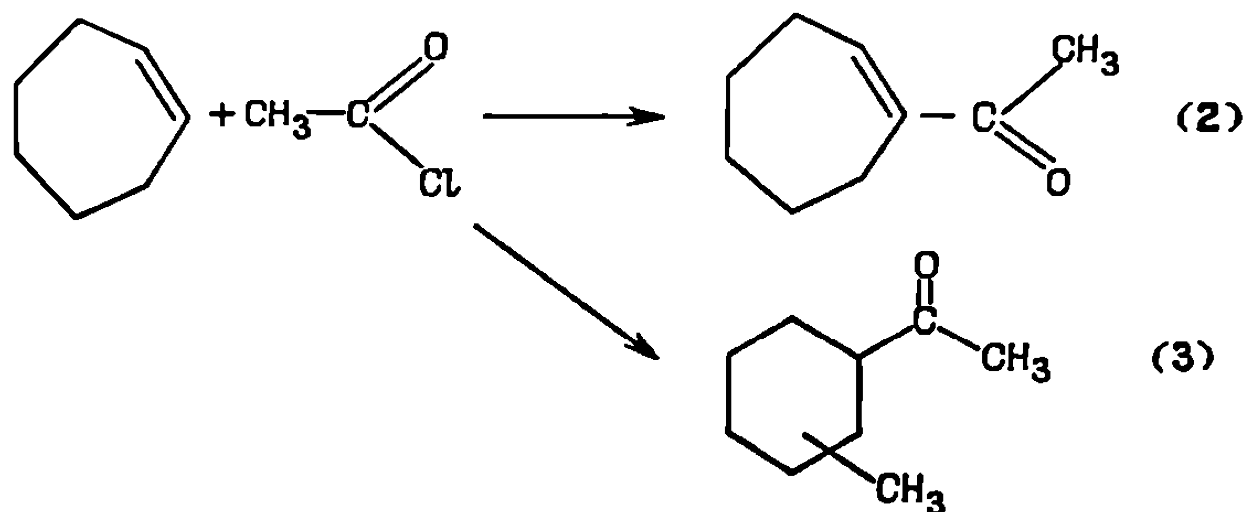
L'acylation du cycloheptatriène-1.3.5 par les chlorures d'acides en présence de catalyseurs de Lewis conduit par régression de cycle à la formation de benzylalkylcétones.

Nous décrivons une méthode efficace et rapide de synthèse de benzylalkylcétones en une seule étape mettant en jeu la transposition du système cycloheptatriénique 1, 3, 5. La méthode d'acylation de Friedel et Crafts, dans les conditions expérimentales préconisées par Elbs ([1]) nous donne les meilleurs résultats. Nos essais ont porté sur le cycloheptatriène-1.3.5 et divers chlorures d'acides, sous différentes conditions. Nous avons utilisé comme acide de Lewis le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium, le chlorure stannique et comme solvant le benzène, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone.

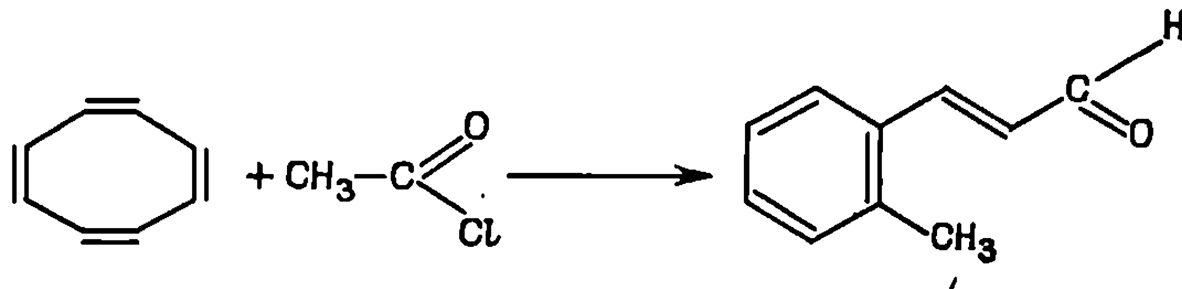


Dans tous les cas, la régression de cycle est observée, les meilleurs rendements sont obtenus dans les conditions les plus douces, chlorure stannique et sulfure de carbone, car plus le milieu est acide plus le cycloheptatriène-1.3.5 se polymérise.

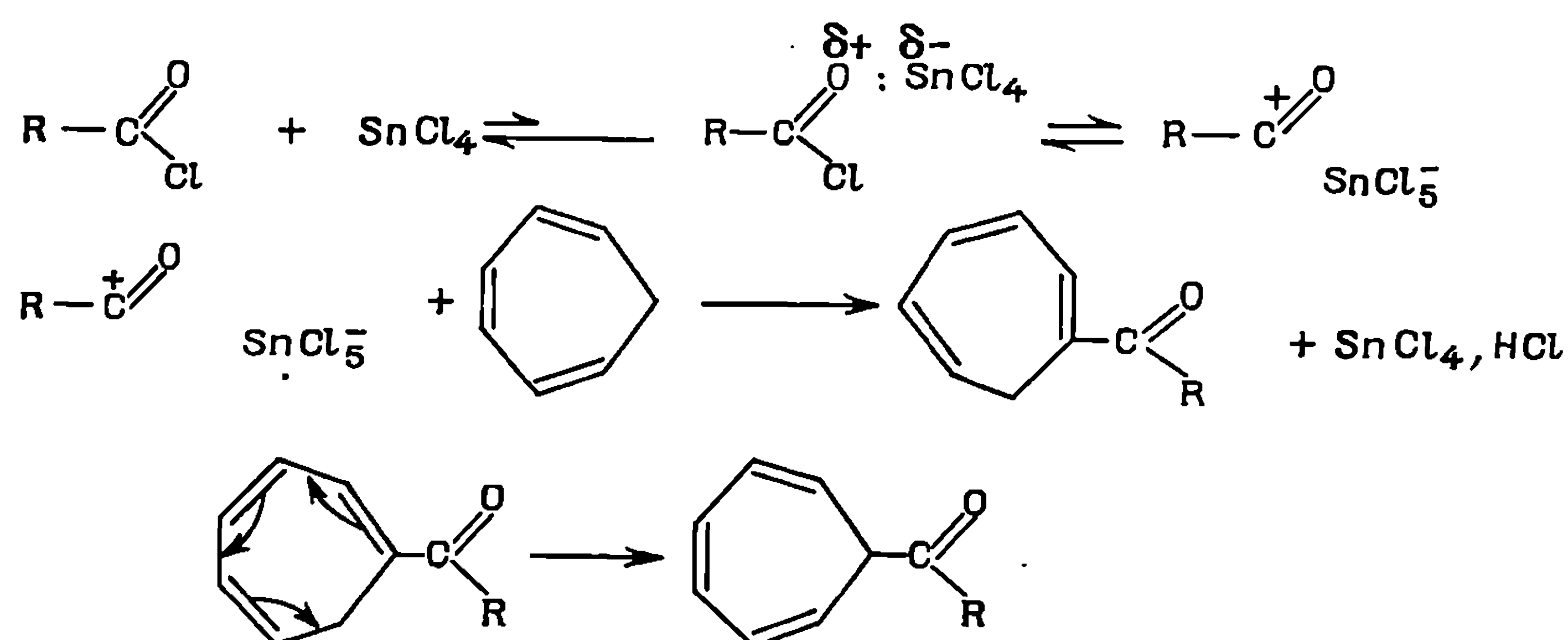
De nombreux exemples de substitution des oléfines sont décrites dans la littérature, les résultats diffèrent selon les conditions opératoires.



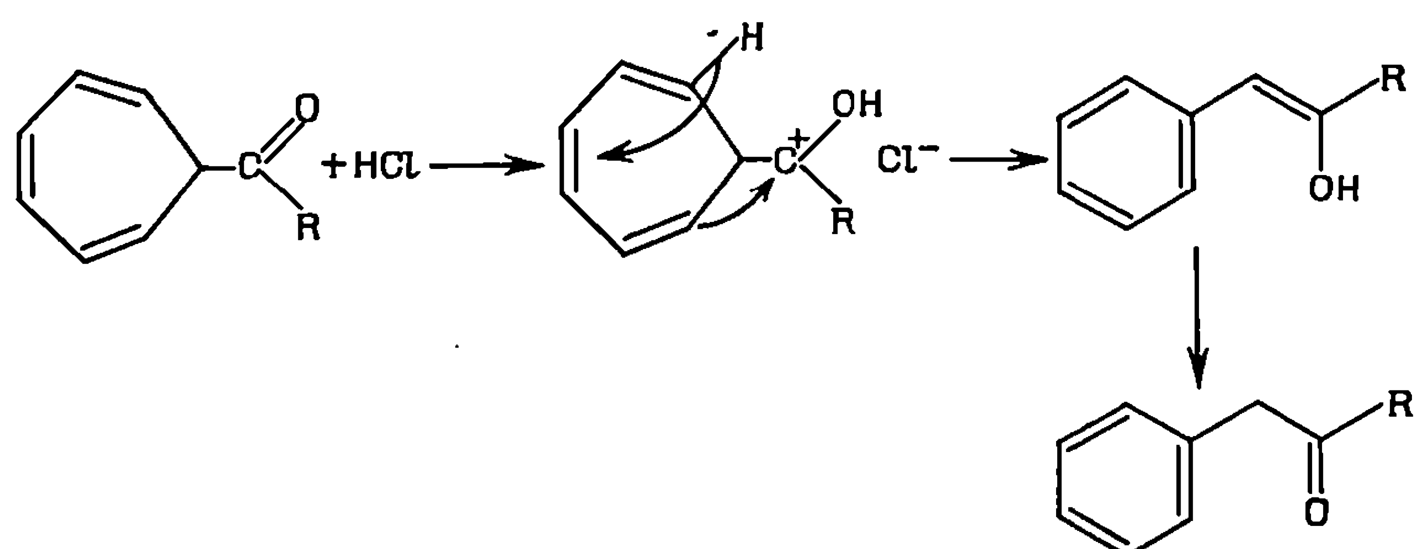
Notre réaction est à comparer avec celle de Cope, Less et Smith qui obtiennent le réarrangement du système cyclooctatétraénique ([4]).



Deux mécanismes sont envisageables pour décrire la régression de cycle : attaque initiale soit sur un carbone sp_2 soit sur le carbone sp_3. Le premier nous semble le plus probable.



La réaction se termine par une transposition de l'acétyl-1 cycloheptatriène-1.3.5 car nous sommes en milieu acide ([5]).



Les composés suivants sont obtenus :

	É (°C/mm Hg)	Rdt %	F de la semi-carbazone (°C)
—CH_2—CO-Méthyl	113–115/$_{35}$	65	181,5–182,5
Éthyl	109–112/$_{35}$	55	113–114
Propyl	67–69/$_{0,9}$	60	122,3–123,6
Isopropyl	49–50/$_{0,08}$	55	138,7–139,3
Butyl	57–59/$_{0,1}$	60	112,1–113,2
Isobutyl	53–55/$_{0,06}$	55	84–84
Secbutyl	50–53/$_{0,07}$	60	....
Terbutyl	74–76/$_{15}$	60	141–142
Pentyl	60–62/$_{0,05}$	50	122,5–123,5
Hexyl	90–91/$_{0,1}$	55	121–122
Heptyl	100–104/$_{0,3}$	55	110–111
Octyl	113–115/$_{0,5}$	60	106,5–107,5
Nonyl	128–131/$_{0,6}$	65	102–103

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, infrarouge, ultraviolet et les microanalyses sont en excellent accord avec les structures proposées.

Nous avons effectué dans les mêmes conditions la réaction de l'anhydride acétique sur le cycloheptatriène-1.3.5 mais nous avons constaté une baisse de rendement de 25 %.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) K. J. ELBS, *Prakt Chem.*, n° 2, 35, 1887, p. 503.
(2) W. TAUB et J. SZMUSHOVICZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2117.
(3) FRIESS et PINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1951, p. 3512.
(4) A. COPE, T. A. LESS et O. S. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 240.
(5) C. R. GANELLIN et R. PETIT, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 576.

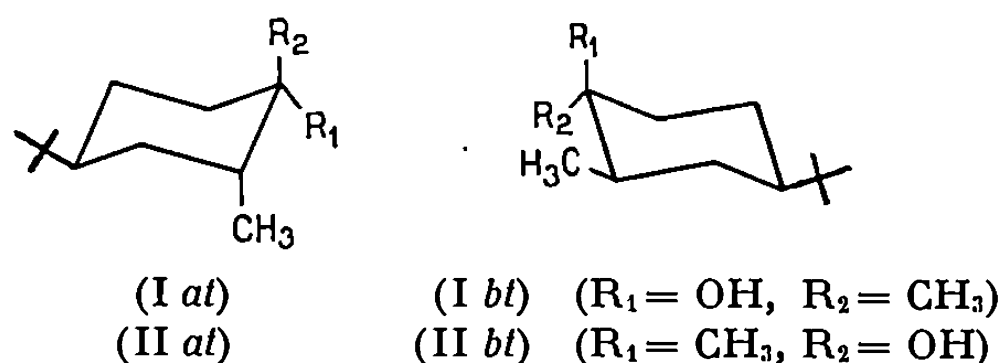
(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Université des Sciences
et Techniques,
59-*Lille-Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et conformation de diméthyl-*1.2 *cyclohexanols.* Note (*) de Mlle **Marielle Wuilmet**, MM. **Alain Maujean** et **Josselin Chuche**, présentée par M. Henri Normant.

La structure et les conformations privilégiées de diméthyl-1.2 cyclohexanols ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire (RMN). L'étude, basée sur le déplacement chimique des protons hydroxyliques et du méthyle-1, a été effectuée dans le tétrachlorure de carbone (déplacements chimiques extrapolés à dilution infinie) et dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) à faible concentration. Les ΔG^o expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs calculées.

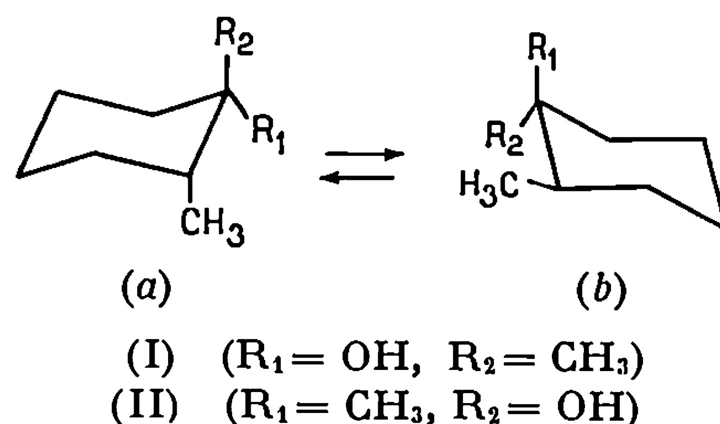
La RMN a été très utilisée ces dernières années pour déterminer la configuration et la préférence conformationnelle d'alcools cyclohexaniques [(1), (2)]. Les cyclohexanols secondaires, en particulier, ont fait l'objet de nombreux travaux basés, soit sur le déplacement chimique de l'hydrogène-1 [(3), (4), (5)], soit sur celui du proton hydroxylique [(3), (6), (7), (8)], ou encore sur la constante de couplage vicinale J (CHOH) (3); par contre, il faut noter que peu d'études ont été consacrées aux cyclohexanols tertiaires [(6), (8)]. Différents auteurs [(8), (9)] ont montré récemment que les ΔG^o_x (différence d'enthalpie libre entre conformères cyclohexaniques substitués par x) des substituants méthyle et hydroxyle ne sont pas additifs pour le méthyl-1 cyclohexanol-1. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les diméthyl-1.2 cyclohexanols-1 préparés par l'un de nous [(10), (11)].

Les cyclohexanols de conformation homogène (I *at*), (II *at*) d'une part, (I *bt*), (II *bt*) d'autre part sont obtenus par action du magnésien d'iodure de méthyle sur les tertiobutyl-4 méthyl-2 cyclohexanones respectivement *trans* et *cis*.



(I *at*) (I *bt*) ($R_1 = OH$, $R_2 = CH_3$)
(II *at*) (II *bt*) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = OH$)

Ce même magnésien condensé sur la méthyl-2 cyclohexanone-1 conduit aux cyclohexanols épimères (I) et (II) pouvant exister sous les deux conformations *a* et *b*.



(*a*) (*b*)

(I) ($R_1 = OH$, $R_2 = CH_3$)
(II) ($R_1 = CH_3$, $R_2 = OH$)

Une première étude de ces cyclohexanols a été réalisée dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) à une concentration inférieure à 0,01 en fraction molaire de soluté. On sait, en effet, que le déplacement chimique du proton hydroxylique dans ce solvant et dans ce domaine, est indépendant de la concentration ([12]). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

		(I *at*)	(I)	(I *bt*)	(II *at*)	(II)	(II *bt*)
DMSO ([a]).	OH.........	233,8	216,6	213,7	225,1	234,0	234,3
	CH_3 ([c])......	69,3	63,1	62,6	60,7	56	53,8
CCl_4 ([a]).	OH ([b])......	([e])	40,2	36,2	([e])	42,8	42,9
	CH_3 ([c])......	73,2	67,3	66,9	65,2	61,3	59
	Pente ([d]).....	([e])	346	356	([e])	708	530

([a]) Déplacement chimique en c/s par rapport au TMS.
([b]) Déplacement du proton hydroxylique à dilution infinie.
([c]) Déplacement du groupement méthyle-1.
([d]) Exprimée en c/s/N_{ROH}.
([e]) Ne peut être déterminé (*voir* texte).

A l'aide de ces résultats, il est possible d'attribuer immédiatement la structure des alcools terbutyliques : en effet, le proton hydroxylique à direction axiale résonne à champ plus fort que le proton à direction équatoriale [([12]), ([18]), ([10])]. Il faut cependant noter que la différence de déplacement chimique entre les épimères (I *at*) et (I *bt*) qui atteint 20,1 c/s, n'est que de 9,2 c/s pour le couple (II *at*)-(II *bt*). Ce faible écart est dû à l'anisotropie du groupement méthyle-2; par comparaison de ces déplacements chimiques avec ceux des tertiobutyl-4 méthyl-1 cyclohexanol-1 ([13]), on peut estimer l'effet d'anisotropie de ce méthyle qui déplace de —10 à —12 c/s l'hydroxyle-1 gauche et de + 2 c. p. s. l'hydroxyle-1 *trans* (déplacement positif vers les champs faibles).

Ces conclusions ont été partiellement confirmées par une étude en solution dans le tétrachlorure de carbone dans un domaine de concentration inférieure à 0,02 en fraction molaire de soluté. On sait [([6]), ([7])] que la pente de la droite obtenue en portant le déplacement chimique du proton hydroxylique en fonction de la concentration et son déplacement chimique extrapolé à dilution infinie dépendent de la stéréochimie et de la conformation de la molécule. D'après Huggins, Pimentel et Shoolery ([14]) les pentes de ces droites sont proportionnelles à la constante d'équilibre et à la différence de déplacement chimique monomère-dimère. Ainsi, les protons hydroxyliques équatoriaux des cyclohexanols sont plus associés intermoléculairement que les protons axiaux et présentent une droite de dilution de pente plus forte. L'examen des pentes (tableau I) permet de confirmer les stéréochimies proposées pour (I *bt*) et (II *bt*). Si nous les comparons à celles déterminées dans les mêmes conditions pour les tertiobutyl-4 méthyl-1

cyclohexanols-1 *cis* (OH équatorial : 1840 c/s/N_{ROH}) et *trans* (OH axial : 640 c/s/N_{ROH}) [13], nous constatons que la présence d'un méthyl-2 équatorial diminue considérablement la pente. Ce résultat peut s'interpréter par l'encombrement stérique de ce substituant qui gêne la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. Il n'a pas été possible, malheureusement, d'étudier un certain nombre d'alcools (*voir* tableau I) pour lesquels le signal du proton hydroxylique apparaît dans la région de résonance des méthyles.

Les cyclohexanols (I) et (II) peuvent exister sous deux conformations « chaise » *a* et *b* en équilibre. Nous avons calculé les constantes d'équilibre par la méthode d'Eliel [[15], [16]] en utilisant le déplacement chimique du méthyle que nous avons pu déterminer dans tous les cas, contrairement à celui du proton hydroxylique. Cette méthode nécessite la détermination des déplacements chimiques δ du système mobile, δa et δe des conformères axial et équatorial. Nous avons admis conformément à l'approximation classique ([4], [16]) que les valeurs de δa et δe sont identiques à celles des composés terbutylés conformationnellement homogènes correspondants. Les résultats (tableau II) montrent que le composé (I) existe essentiellement dans la conformation *b* et que, par contre, pour le composé (II), la population du conformère *a* n'est pas négligeable.

TABLEAU II

	K	N %	— ΔG° (kcal/mole) (exp.)	— ΔG° (kcal/mole) (th.)
Composé (I) :				
utilisant δ_{CH_3} ([a])	12,4	93 (I *b*)	1,57	1,92
» δ_{CH_3} ([b])	14,7	92 (I *b*)	1,68	1,72
Composé (II) :				
utilisant δ_{CH_3} ([a])	2,14	68 (II *b*)	0,47	0,52
» δ_{CH_3} ([b])	1,65	62 (II *b*)	0,33	0,32

([a]) Déplacement chimique dans le DMSO en c/s par rapport au TMS.
([b]) Déplacement chimique dans le CCl_4 en c/s par rapport au TMS.
([c]) Pourcentage du conformère favorisé entre parenthèses.

Nous avons par ailleurs, déterminé les ΔG° expérimentaux à partir de la constante d'équilibre et les ΔG° théoriques en utilisant les données de la littérature. Nous avons calculé l'enthalpie libre théorique en sommant les — ΔG^0_x des substituants et les interactions gauches. Les valeurs utilisées sont les suivantes : 1,7 kcal/mole pour le méthyle [2], 0,9 kcal/mole pour l'hydroxyle dans le DMSO [8] et 0,7 kcal/mole dans le CCl_4 [6] 0,85 kcal/mole pour l'interaction gauche méthyle-méthyle [2] et les résultats de Sicher [17] pour les interactions gauches méthyle-hydroxyle.

L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est bon, ce qui nous permet d'attribuer sans ambiguïté les stéréochimies de (I) et de (II).

Partie expérimentale. — Tous les déplacements chimiques ont été mesurés à 40°C par rapport au tétraméthylsilane utilisé en référence interne, avec une précision de 0,1 à 0,2 Hz. Les résultats consignés dans le tableau I sont la moyenne de six enregistrements; le calibrage a été vérifié par la technique des bandes latérales au moyen d'un générateur de basse fréquence. L'appareil utilisé est un « Varian » A 60 A.

(*) Séance du 5 avril 1971.

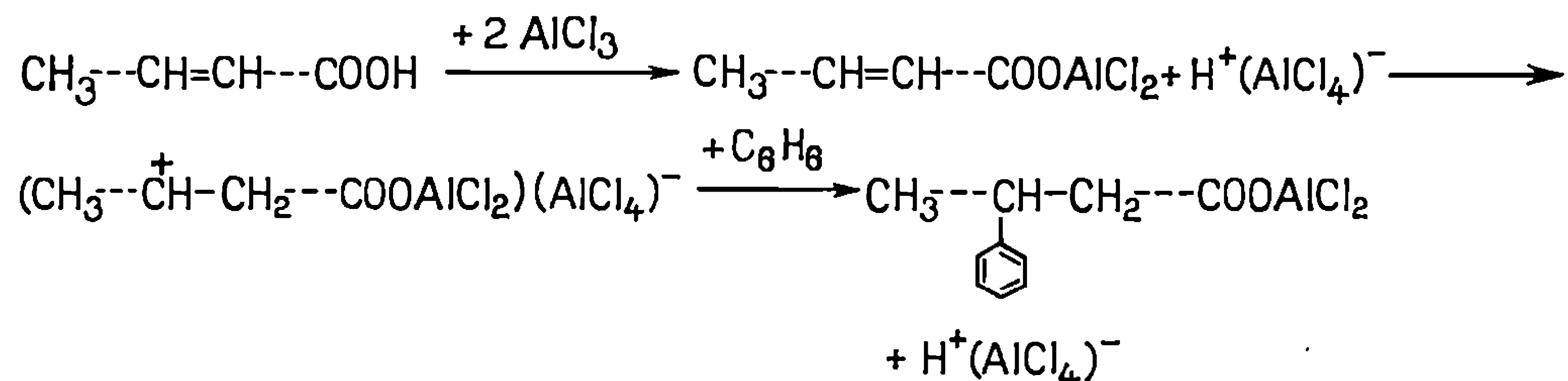
(1) Hanack, *Conformation theory*.
(2) Eliel, Allinger, Angyal et Morrison, *Conformational Analysis*.
(3) J. J. Uebel et H. W. Goddwin, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2040.
(4) E. L. Eliel et M. H. Gianni, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 97.
(5) A. H. Lewin et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2464.
(6) R. J. Ouellette, *J. Org. Chem.*, 86, 1964, p. 3089.
(7) R. J. Ouellette, *J. Org. Chem.*, 86, 1964, p. 4378.
(8) J. J. Uebel et H. W. Goodwin, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3317.
(9) N. L. Allinger et C. D. Liang, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3319.
(10) A. Maujean, *Thèse*, Faculté des Sciences de Reims, 1971.
(11) J. Ficini et A. Maujean, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 219.
(12) P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1713.
(13) Résultats non publiés.
(14) C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1311.
(15) E. L. Eliel, *Chem. Ind.*, 1959, p. 568.
(16) E. L. Eliel, *J. Chem. Educ.*, 37, 1960, p. 126.
(17) J. Sicher et M. Tichy, *Collect. Czech. Chem. Com.*, 32, 1967, p. 3687.
(18) R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein et W. G. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1005.
(19) O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.

(*Faculté des Sciences de Reims,*
Laboratoire
de Chimie organique physique,
Moulin de la Housse,
51-*Reims,*
Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative de la fixation de benzène sur des acides et nitriles éthyléniques par réaction de Friedel-Crafts.* Note (*) de M. Pierre Four, présentée par M. Henri Normant.

La fixation de benzène sur des acides ou des nitriles éthyléniques en présence de $AlCl_3$ conduit à un mélange d'isomères phénylés dont le nombre et la proportion dépendent à la fois de la position de la double liaison par rapport au groupement fonctionnel et de la nature de ce groupement.

En présence de chlorure d'aluminium, le benzène se fixe sur les acides éthyléniques aliphatiques par une réaction du type général suivant :



pour donner des acides phényl-alcanoïques isomères [(1) à (5)]. La réaction procède par protonation (6) de la double liaison, puis migration intramoléculaire d'ion hydrure et attaque nucléophile par le benzène des différents carbocations isomères ainsi formés (7).

Lorsqu'on fait réagir dans ce type de réaction des hydrocarbures éthyléniques, le benzène se fixe sur tous les carbones de la chaîne excepté sur les deux carbones terminaux et ceci quelle que soit la position de la double liaison [(3), (8)]. Il n'en est pas de même pour les acides éthyléniques pour lesquels nous avons mis en évidence l'influence de la position de la double liaison sur le nombre des acides phényl-alcanoïques isomères formés (5). En particulier, il est apparu que lorsque la double liaison est située au-delà du carbone 5 vers l'extrémité hydrocarbonée de la chaîne, le phényle ne se fixe pratiquement pas sur les carbones plus proches du groupement fonctionnel que le carbone 5. Nous avons attribué (5) ce phénomène au fait que l'isomérisation du carbocation est alors bloquée par formation d'un pseudo-cycle δ-lactonique (schéma A) qui empêche la migration d'ion hydrure du carbone 4 sur le carbocation en 5 et par suite l'apparition de carbocation en 4.

Avec les nitriles éthyléniques, les seuls résultats que nous connaissons, mettant en évidence la formation d'isomères phénylés, ont été obtenus avec le nitrile oléïque (9). Il nous a donc paru intéressant de comparer pour

différentes positions de la double liaison le comportement des acides et des nitriles éthyléniques correspondants. En effet, l'ensemble $C_2—C_1\equiv N|$ est linéaire et par suite le doublet libre de l'azote ne peut *a priori*, en tout cas au niveau d'un carbocation en 5 ou même en 6, participer à une stabilisation pseudo-cyclique (schéma B) du même type que celle que nous avons observée pour les acides (schéma A).

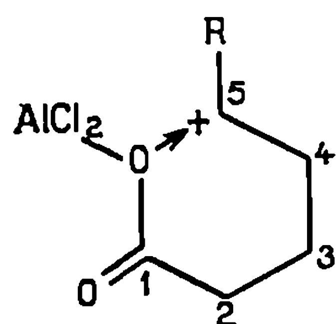


Schéma A

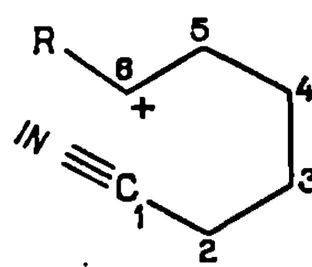


Schéma B

Nous avons opéré en mettant en présence 1,25 mole de $AlCl_3$, 10 moles de C_6H_6 et 1 mole d'acide ou de nitrile; $t = 35°$; durée : 30 mn. On n'obtient pratiquement que des acides ou nitriles phényl-alcanoïques : Rdt $\geqq$ 90 %. Tous les isomères formés sont résolus en chromatographie en phase gazeuse et leurs pourcentages sont directement évalués à partir des pics correspondants : précision $\pm$ 0,5 %.

Nous avons vérifié que les résultats que nous avons obtenus et dont les plus significatifs sont résumés dans le tableau ci-dessous correspondent bien à la répartition cinétique du mélange des isomères. En effet, la rééquilibration thermodynamique des composés phénylés formés est beaucoup plus lente que la réaction initiale d'arylation.

TABLEAU

	Acides et nitriles éthyléniques	% des divers isomères phénylés formés. — Carbone porteur du phényle C_4	C_5	C_6	C_7
1.	(*a*) $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—COOH$	4	31,0	65,0	–
	(*b*) $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—C\equiv N$	0	12,5	87,5	–
2.	(*a*) $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$	0	8,5	91,5	–
	(*b*) $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—C\equiv N$	0	2	98	–
3.	(*a*) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH$	9,0	18,0	26,5	46,5
	(*b*) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—C\equiv N$	6,5	8,5	30,5	54,5

On constate tout d'abord que dans tous les cas étudiés dans les deux séries, l'isomère phénylé prédominant est toujours celui pour lequel le phényle est fixé sur l'avant-dernier atome de carbone de la chaîne. Ceci

est en accord avec le fait que le carbocation correspondant est stabilisé par hyperconjugaison avec les hydrogènes du groupement méthyle terminal. On remarque en outre que le nombre d'isomères phénylés formés est, pour les nitriles comme pour les acides, fonction de la position de la double liaison dans le composé éthylénique de départ mais que la répartition des isomères phénylés pour des acides et des nitriles éthyléniques correspondants est généralement différente.

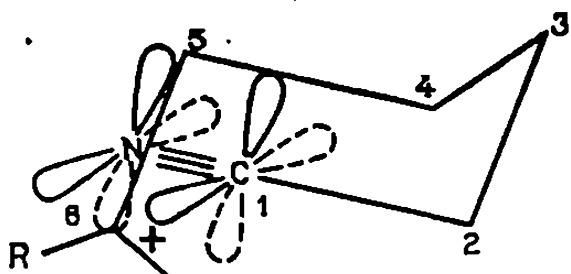


Fig. A

Certains des résultats que nous observons avec les nitriles sont parfaitement explicables par l'effet inductif électroattracteur des groupements C≡N| ou C≡N → $AlCl_3$. Celui-ci est notamment responsable de l'absence de fixation de phényle sur les carbones 2 ou 3 dans le cas où la double liaison est en 3-4 (exemple 3 *b*). Cependant, il est connu que l'effet inductif décroît très rapidement à travers les simples liaisons [10]. Or, avec l'heptène-6 nitrile (exemple 2 *b*), on constate que le benzène ne se fixe que sur les carbones 5 et 6 et que la quantité de phényl-5 heptanenitrile formé ne représente que 2 %. Il n'y a donc pratiquement pas de migration d'ion hydrure du carbone 5 sur le carbocation en 6 et, à une telle distance, il est peu vraisemblable que ce fait soit dû à l'effet électroattracteur du groupement fonctionnel. Nous avons donc été conduit à rechercher l'explication de ces résultats dans une stabilisation du carbocation en 6. Or, lorsqu'on examine un modèle moléculaire, on constate que si le doublet libre de l'azote ne peut intervenir au niveau du carbocation en 6 (schéma B), par contre, l'ensemble du groupement C≡N| peut se trouver, par suite du repliement de la chaîne, dans une position extrêmement favorable pour que les électrons π de cette triple liaison stabilisent ce carbocation (*fig.* A).

Cette stabilité particulière du carbocation en 6 apparaît d'ailleurs également dans le cas de l'octène-3 nitrile (exemple 3 *b*). On remarque en effet que l'on obtient alors 3,5 fois plus de phényl-6 que de phényl-5 octanenitrile alors qu'il se forme seulement 1,3 fois plus de phényl-5 que de phényl-4 octanenitrile.

Il est possible que par un processus analogue à celui que nous venons d'indiquer pour rendre compte de la stabilité du carbocation en 6, le groupement C≡N| intervienne, mais alors beaucoup plus faiblement, au niveau du carbone 5, ce qui expliquerait, conjointement avec l'effet inductif, l'absence de carbocation en 4, lors de l'ionisation de la double liaison de l'heptène-4 nitrile (exemple 1 *b*).

En résumé, la comparaison du comportement des acides éthyléniques et des nitriles correspondants montre donc que non seulement la position du groupement fonctionnel par rapport à la double liaison mais aussi la nature de ce groupement exerce une influence notable sur le nombre et la proportion des isomères résultant de la condensation de ces composés éthyléniques avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

(*) Séance du 5 avril 1971.

[1] F. D. SMITH, H. E. KENNEY et A. J. STIRTON, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 885.

[2] A. GLATZ, A. RAZUS et C. NENITZESCO, *Rev. roumaine Chim.*, 11, 1966, p. 555.

[3] P. FOUR et D. LEFORT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 786.

[4] M. F. ANSELL et G. F. WHITFIELD, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3075.

[5] P. FOUR et D. LEFORT, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6143.

[6] On peut penser qu'en l'absence de protons, l'ionisation de la double liaison est amorcée par $AlCl_3$, acide de Lewis très puissant.

[7] Il est probable que le stade lent de la réaction est la protonation. Cette question sera résolue ultérieurement.

[8] R. D. SWISHER, E. F. KAELBLE et S. K. LIU, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4066.

[9] F. D. SMITH, A. J. STIRTON et C. J. DOOLEY, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 45, 1968, p. 747.

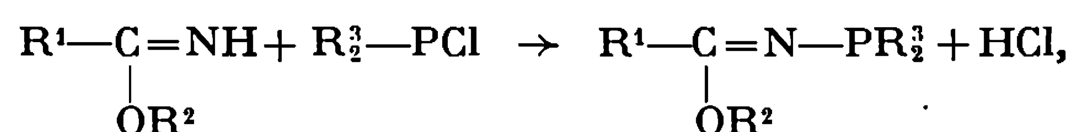
[10] M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, II, 1963, p. 592 et table 12, p. 619.

(*Groupe de Recherches du C. N. R. S. n° 12,*
2 *à* 8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais,*
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés d'un nouvel hétérocycle : le triazaphosphol*-1.3.4.2 *ène*-4. Note (*) de MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

Les dichlorophosphines réagissent sur les imidates d'alkyle puis sur la méthylhydrazine pour donner des méthyl-3 triazaphosphol-1.3.4.2 ène-4 substitués dont la structure a été déterminée par spectrométrie d'absorption infrarouge et de RMN de ^1H et de ^{31}P.

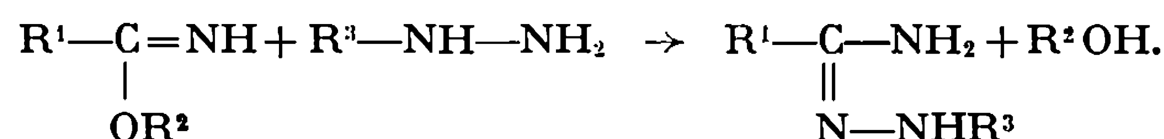
Dans une précédente publication (1) nous avons montré que les imidates d'alkyle réagissent sur les chlorophosphines suivant :



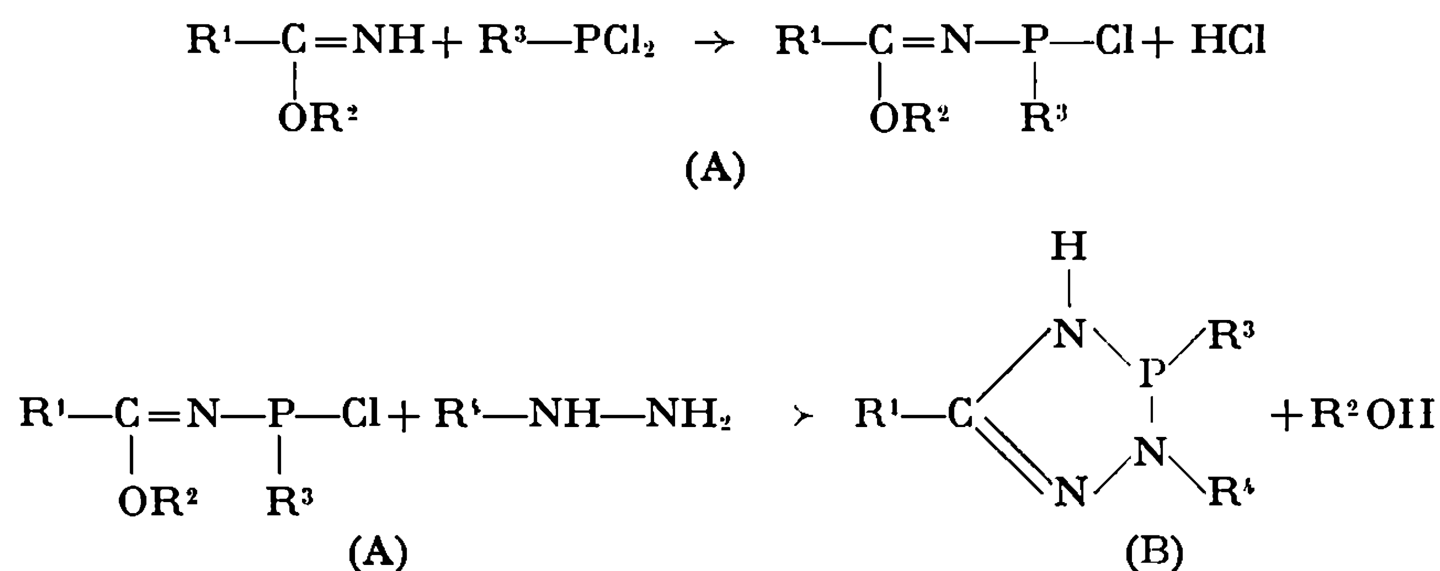
comparable à la réaction des hydrazines sur les chlorophosphines (2) :



Mais les imidates d'alkyle réagissent aussi sur les hydrazines monosubstituées d'après le schéma (3) :



Ces réactions permettent d'envisager la formation d'hétérocycles contenant à la fois de l'azote et du phosphore par les réactions successives d'un imidate d'alkyle et d'une hydrazine sur une dichlorophosphine suivant le schéma

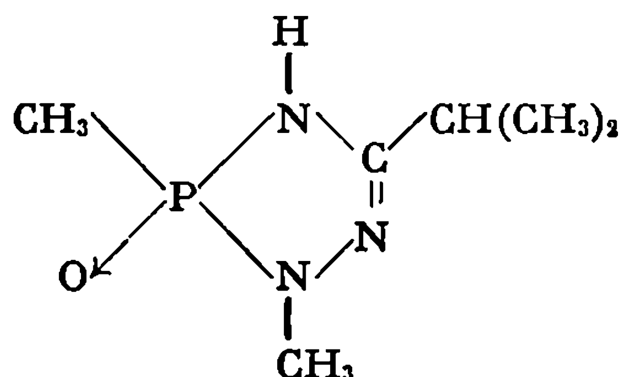


Les rendements de cette réaction ne dépassent pas 30 %, la formation d'alcool provoquant sans doute la rupture de certaines liaisons P—N. Les intermédiaires (A) n'ont pas été isolés.

TABLEAU

R^1	R^2	É (°C) (10^{-2} mmHg)	n_D^{22}	^{31}P (par rapport à H_3PO_4 85 %)	Infrarouge : liquides entre lames de NaCl — ν (NH) (cm^{-1})	δ(NH) (cm^{-1}) ν(C=N) (cm^{-1})	$J_{P-N-C-H}$ (Hz)	J_{P-N-H} (Hz)	J (divers) (Hz)
C_6H_5	CH_3	107-109	1,615₉	—97,4	3 328 (associée) 3 415 (libre)	1668 (f) 1623 (F)	14	34	J_{CH_3P} : 6,7
$CH(CH_3)_2$	CH_3	69-72	1,510₇	—94,6	3 205 (associée) 3 420 (libre)	1650 (f) 1598 (F)	15	30	J_{CH_3P} : 7 J_{CHCH_3} : 6,7
$CH(CH_3)_2$	C_6H_5	114-116	1,572₀	—76,4	3 218 (associée) 3 400 (libre)	1640 (F) 1600 (F)	– 15	– 32	– J_{CHCH_3} : 6,6
		F 131		—36,6	Solution dans CH_2Cl_2 3 426 (libre) –	 1632 (f) 1609 (F)	– 8,5	– 18	J_{CHCH_3} : 6,6 J_{CH_3P} : 16,2

L'analyse centésimale et les spectres d'absorption en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire de ^{1}H et de ^{31}P montrent que l'on obtient effectivement des composés répondant à la structure (B). Ces composés sont très hygroscopiques; ils sont aussi très oxydables à l'air, ce qui nous a permis de préparer l'oxyde



Partie expérimentale. — Dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome à équilibrage on introduit, après avoir purgé à l'azote sec, 0,1 mole de dichlorophosphine et 100 ml de benzène. On verse, en 15 mn, 0,1 mole d'imidate et 0,1 mole de triéthylamine dans 50 ml de benzène. Après avoir agité 30 mn à température ambiante on introduit, en 15 mn, un mélange de 0,1 mole de méthylhydrazine, 0,1 mole de triéthylamine et 50 ml de benzène. Le mélange réactionnel est ensuite filtré, la phase liquide concentrée puis distillée deux fois sous 10^{-2} mm de mercure.

(*) Séance du 14 avril 1971.

(1) Y. Charbonnel, J. Barrans et R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1970, p. 1363.
(2) R. Nielsen et H. Sisler, *J. Inorg. Chem.*, n° 4, 1963, p. 753.
(3) A. Pinner, *Die Imidoather und ihre Derivate*, Oppenheimer, Berlin,

(*Laboratoire de Chimie M. P. C. IV,*
118, route de Narbonne,
31-Toulouse,
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture des photooxydes 1-4 en série anthracénique. Le cas du photooxyde de méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9.10 anthracène.* Note (*) de MM. JEAN RIGAUDY, RÉGIS DUPONT et NGUYEN KIM CUONG, présentée par M. Henri Normant.

La photooxygénation du méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9.10 anthracène s'effectue intégralement en 1-4 et fournit le photooxyde **1** *d* qui peut subir en solution une ouverture spontanée en céto-aldéhyde **4** *d*. Ce dernier est très probablement issu de la scission du dioxétanne **3** *d* formé par réarrangement allylique de **1** *d* car la formation transitoire de **3** *d* au cours du processus d'ouverture est suggérée par l'obtention du diol *cis* **9** lorsqu'on opère en présence de réducteurs.

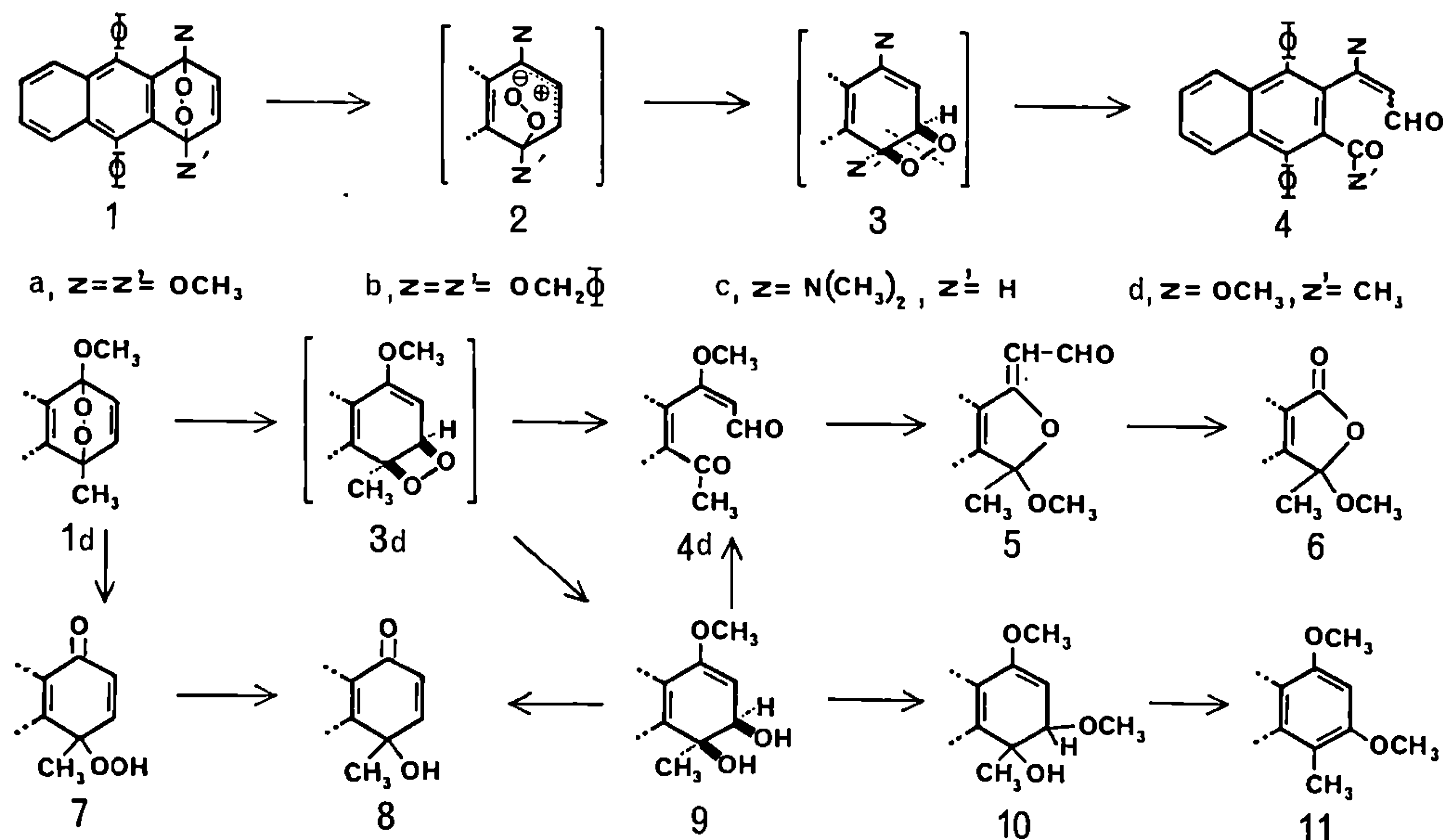
Sous l'action des acides minéraux en milieu anhydre les photooxydes 1-4 des naphtalènes ou des anthracènes dialcoxylés en 1-4, **1** (*a* ou *b*), subissent une ouverture en isomères dicarbonylés **4** (*a* ou *b*) [([1]), ([2]), ([3])]. Nous avons en outre constaté que cette ouverture se produit de manière apparemment spontanée par simple abandon à température ambiante des photooxydes en solution dans divers solvants (benzène, méthanol) [([2]), ([3])] et qu'il en est de même pour le dérivé diméthylaminé **1** *c* qui conduit transitoirement à l'amino-dialdéhyde **4** *c* ([4]). L'ouverture spontanée n'est pas observée par contre dans ces dernières conditions avec les photooxydes analogues diméthylés en 1-4 tels que **1** ($Z = Z' = CH_3$) ([5]).

L'hypothèse a été formulée à diverses reprises [([1]), ([3]), ([4]), ([6])] que cette transformation impliquait une migration allylique du pont peroxyde fournissant un dioxétanne 1-2 instable **3** qui donnerait par scission thermique immédiate le dérivé ouvert **4**.

L'étude du photooxyde du méthoxy-1 méthyl-4 diphényl-9.10 anthracène nous permet maintenant d'apporter des preuves en faveur d'un tel mécanisme. Contrairement à ce qui avait été initialement supposé par M. T. Mellier ([7]), la photooxygénation *directe* dans l'éther de ce dérivé anthracénique fournit intégralement le photooxyde 1-4, **1** *d*, $C_{28}H_{22}O_3$ (Rdt 96 %), F_{inst} 210-220° (décomp.), dont la constitution se trouve établie comme dans les cas précédents par le caractère diphénylnaphtalénique du spectre ultra-violet [en éther, λ_{max} (log ε) : 244 (4,56), 273 (4,04), 284 (4,10), 294 (3,98), 316 (2,99), 331 (2,96)] et par l'hydrolyse acide (HCl 0,1 N dans le tétrahydrofuranne) qui livre le céto-hydroperoxyde **7**, $C_{27}H_{20}O_3$, F_{inst} 234-235° (acétonitrile) (Rdt 92 %). On vérifie en outre que ce dernier est facilement réduit à froid en cétol **8**, $C_{27}H_{20}O_2$, F_{inst} 244-245° (acétonitrile),

par la triphénylphosphine dans le benzène ou par la thio-urée dans le méthanol.

A l'état solide ou en solution, le photooxyde 1 *d* est beaucoup plus stable que ses congénères diméthoxylé 1 *a* et même dibenzyloxylé 1 *b* ([3]). En solution benzénique à la température ordinaire, la dissociation en dérivé anthracéniquè et oxygène demeure négligeable et la réaction d'ouverture spontanée en céto-aldéhyde 4 *d* n'atteint le taux de 70 à 80 % qu'après



un mois environ. Il est à noter que le céto-aldéhyde 4 *d*, $C_{28}H_{22}O_3$, F_{inst} 197-198° (acétonitrile) est toujours accompagné d'une faible proportion (5 à 6 %) d'un second produit, F_{inst} 270°, qui semble être un isomère non carbonylé du photooxyde mais dont nous n'avons pas précisé, pour l'instant, la constitution. Dans le méthanol, l'ouverture est un peu plus rapide qu'en benzène, mais se complique, du fait de l'attaque du céto-aldéhyde 4 *d* par le méthanol, de la formation d'un nouvel isomère, l'aldéhyde cyclique 5, $C_{28}H_{22}O_3$, F_{inst} 238-240° (cyclohexane), que le permanganate de potassium en pyridine oxyde en le pseudo-ester 6 que nous avions précédemment décrit ([2]). L'isomérisation de 4 *d* en 5, très lente dans les conditions précédentes, peut évidemment être accélérée par l'adjonction de traces d'acides tels que l'acide *p*-nitrobenzoïque.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'isoler le dioxétanne 3 *d*, ni même de le mettre en évidence par RMN à basse température, sa formation transitoire au cours de l'ouverture semble très probable car le traitement du photooxyde 1 *d* par l'iodure de magnésium dans le benzène ou par un gros

excès de thio-urée (30 moles) dans le méthanol ne conduit plus au céto-aldéhyde 4 *d*, ni à son satellite, mais fournit en rendement élevé (∼ 80%) un composé qui doit provenir de la réduction de 3 *d*, le diol *cis* 9, $C_{28}H_{24}O_3$, F_{inst} 214° (décomp.), [spectre ultra-violet en éther, λ_{max} (log ε) : 240 (4,58), 265 (4,28), 278 (4,25), 297 (4,22), 311 (4,16), 346 (2,76)]. Ce diol, que les acides minéraux dilués transforment instantanément en cétol 8, est aisément oxydé à froid en céto-aldéhyde 4 *d* par le tétraacétate de plomb dans le benzène. La disposition stérique *cis* des deux hydroxyles est démontrée par la formation, avec l'acide phénylboronique dans le benzène anhydre, d'un phénylboronate cyclique, $C_{34}H_{27}O_3B$ (solvaté par 1 mole de cyclohexane), F_{inst} 150-155° (cyclohexane) ([8]). Ainsi que le laisse prévoir sa nature allylique, le diol 9 se transforme facilement dans le méthanol pur en un mono-éther, 10, $C_{29}H_{26}O_3$, F_{inst} 210° (méthanol), de stéréochimie indéterminée. Ce dernier apparaît en proportions croissantes lors de la réduction isomérisante du photooxyde en méthanol si l'on diminue la quantité de thio-urée utilisée. L'action du chlorure de thionyle en pyridine le déshydrate aisément en diéther anthracénique 11, $C_{29}H_{24}O_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 136-138° (*n*.hexane).

L'isomérisation des photooxydes 1 en dioxétannes 3, qui s'affirme comme l'étape initiale de l'ouverture, se justifie sans doute par l'effet dominant de l'accroissement de conjugaison qui en résulte; elle est à rapprocher de la transposition allylique très facile de certains dihydro-1.4 naphtalénols-1 en dihydro-3.4 naphtalénols-3 ([9]).

Il est clair que cette isomérisation est nettement favorisée par l'adjonction au milieu d'agents connus pour provoquer l'ionisation des liaisons du type R→X tels que les acides de Lewis ou les réactifs et solvants protiques ([10]). Ainsi, l'addition de chlorure de zinc à une solution benzénique de photooxyde 1 *d* rend pratiquement totale et instantanée l'ouverture en céto-aldéhyde 4 *d*. Par ailleurs, en suivant la régénération du dérivé anthracénique d'origine à partir du photooxyde 1 *d* en solution dans le toluène à 75°, après addition de divers solvants en proportions moléculaires identiques, on a constaté que les réactifs ou solvants protiques suppriment (acide acétique, *p*-crésol) ou réduisent notablement (méthanol) cette régénération au profit de l'ouverture, alors que les solvants aprotiques de polarité comparable (DMSO, DMF, nitrométhane) n'affectent que très peu les pourcentages respectifs de dissociation et d'ouverture.

Il est très probable que ces résultats qualitatifs reflètent l'aptitude des solvants protiques à solvater l'anion hydroperoxyde et par suite à faciliter la formation d'une paire d'ions délocalisée du type 2, intermédiaire probable de la migration.

On peut remarquer que ces conclusions rejoignent celles qui ont été tirées de l'étude du réarrangement du photooxyde de pentaphénylfulvène

en dioxétanne-1.2 correspondant ([11]). Elles suggèrent l'intervention de mécanismes analogues dans les deux cas.

(*) Séance du 26 avril 1971.

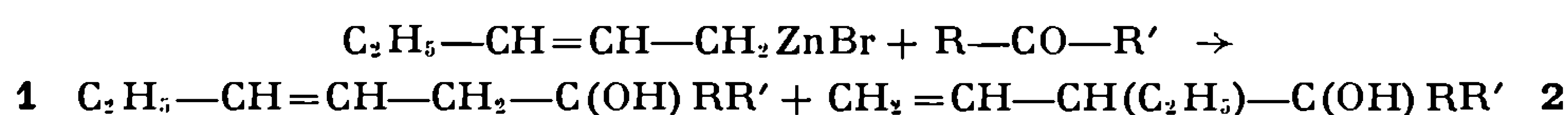
([1]) J. E. BALDWIN, H. H. BASSON et H. KRAUSS Jr, *Chem. Communications*, 1968, p. 984.
([2]) J. RIGAUDY, C. DELETANG, D. SPARFEL et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.
([3]) J. RIGAUDY, R. DUPONT et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 416.
([4]) J. RIGAUDY, A. DEFOIN et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1258.
([5]) J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et D. MAURETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 144.
([6]) M. T. WILSON, *Photochem. and Photobiol.*, 10, 1969, p. 441.
([7]) M. T. MELLIER, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 666.
([8]) J. M. SUGIHARA et C. BOWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2443. *Voir* aussi FIESER and FIESER, dans *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, 2, 1969, p. 317.
([9]) N. H. CROMWELL, H. H. EBY et D. B. CAPPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1224.
([10]) B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.
([11]) J. P. LE ROUX et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 461.

(E. R. A.,
Oxydation chimique et photochimique,
Laboratoire de Chimie organique,
de l'E.S.P.C.I.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'organométalliques α-éthyléniques substitués sur les cétones : application de la réversibilité de la réaction en série organozincique à la préparation d'alcools β-éthyléniques du type* $R-CH=CH-CH_2-C(OH)R'R''$. Note (*) de M. **Francis Barbot** et M. **Philippe Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

En faisant subir un traitement essentiellement thermique aux alcoolates qui résultent de la condensation de certaines cétones sur le dérivé zincique du bromo-1 pentène-2, il est possible d'obtenir avec un assez bon rendement l'alcool « linéaire » pur de type **1**.

Dans un travail précédent ([1]), il a été montré que lors de l'action sur une cétone du dérivé zincique du bromo-1 pentène-2, préparé au sein du THF selon Gaudemar ([2]), on obtenait après hydrolyse un mélange de deux alcools β-éthyléniques **1** et **2** dont la composition varie avec la température et la durée de contact des réactifs :



$$C_2H_5-CH=CH-CH_2ZnBr + R-CO-R' \rightarrow$$
$$\mathbf{1}\quad C_2H_5-CH=CH-CH_2-C(OH)RR' + CH_2=CH-CH(C_2H_5)-C(OH)RR'\quad \mathbf{2}$$

La séparation par distillation des deux alcools isomères **1** et **2** est délicate; de plus, les alcools tertiaires du type **1** sont difficiles à préparer de façon univoque. Mettant à profit la réversibilité de la réaction de condensation qui se manifeste surtout en série organozincique, il semblait possible, partant d'un mélange essentiellement « cinétique » d'alcoolates, d'obtenir un mélange purement « thermodynamique » de ces mêmes alcoolates. Dans la mesure où l'alcoolate correspondant à l'alcool **1** est nettement plus stable que l'alcoolate correspondant à l'alcool **2**, on pouvait espérer obtenir ainsi l'alcool « linéaire » **1** pur. Nous décrivons ici les premiers résultats que nous avons obtenus dans ce sens avec la diméthyl-2.4 pentanone-3, la pentanone-3, la nonanone-5 et l'heptanone-4. A titre de comparaison nous avons fait figurer les résultats que nous avons observés en utilisant le dérivé magnésien du bromo 1 pentène-2, préparé dans l'éther, et son dérivé aluminique, préparé dans le THF d'après ([3]). Dans certaines expériences les alcoolates magnésiens, préparés dans l'éther, ont été additionnés d'un solvant puis l'éther a été distillé : le milieu a ensuite été chauffé durant un certain temps avant d'être hydrolysé.

Cas de la diméthyl-2.4 pentanone-3 (tableau I). — *En série magnésienne*, le chauffage des alcoolates durant 48 h à 33° conduit au même mélange qu'une hydrolyse immédiate : ce résultat semble montrer que les produits cinétiques correspondent à une attaque de la cétone à la fois par le pôle primaire et par le pôle secondaire de l'organomagnésien. L'alcool **1** n'a pu être obtenu pur qu'en opérant en milieu THF et en

TABLEAU I

Métal	Hydrolyse après	1 (*) (%)	2 (**) (%)
Mg	Immédiate/Éther	25	75
	3 h à temp. amb./Éther	24	76
	48 h à 33°/Éther	25	75
	48 h à 33°/Éther + 1 équiv $MgBr_2$	24	76
	4 h à 100 °/HMPT	30	70
	48 h à 60°/HMPT	40	60
	48 h à 60°/DME	82	18
	48 h à 60°/THF + 1 équiv $ZnBr_2$	100	–
Al	6 h à temp. ambiante	–	100
Zn	Immédiate/THF	94	6
	3 h à temp. amb./THF	99	1
	15 h à temp. amb./THF	>99	<1
	4 h à 100°/HMPT	100	–

(*) R=R'=iso-C_3H_7; (**) R=R' =iso-C_3H_7.

présence d'un équivalent de bromure de zinc, ainsi qu'il avait déjà été observé [1].

En série aluminique on obtient l'alcool « ramifié » **2** pur avec un rendement de 60 %.

En série zincique l'alcool « linéaire » **1** obtenu en opérant dans les conditions usuelles renferme environ 1 % d'alcool « ramifié » **2**. L'alcool **1** est obtenu pur avec un rendement de 60 % en remplaçant, après condensation, l'éther par du HMPT puis en maintenant 4 h à 100°.

CAS DE LA PENTANONE-3 (tableau II). — *En série magnésienne* on obtient surtout l'alcool « ramifié » **2**. Contrairement à ce qui a été observé avec la diméthyl-2.4 pentanone-3, le chauffage des alcoolates magnésiens en milieu THF et en présence de bromure de zinc n'amène pas de modification sensible.

En série aluminique on obtient l'alcool « ramifié » **2** pur avec un rendement de 50 %.

En série zincique on obtient, en opérant dans les conditions usuelles, un mélange d'alcools **1** et **2**. Ce n'est qu'en maintenant durant 4 à 9 jours les alcoolates à 60° qu'on obtient, avec un rendement d'ailleurs assez faible, un alcool « linéaire » ne renfermant plus que 2 à 3 % de l'alcool « ramifié » isomère. Notons que pour 48 h de chauffage à 60°, l'addition de 1 ou 3 équiv de bromure de zinc ne favorise pas, au contraire, la formation de l'alcool 1. Par contre, un chauffage de 4 h à 100° en milieu HMPT permet d'obtenir l'alcool **1** pur avec un rendement de 56 %. Ce résultat est vraisemblablement dû à l'intervention d'un facteur thermique prépon-

TABLEAU II

Métal	Hydrolyse après	1 (*) (%)	2 (**) (%)
Mg	3 h à temp. amb./Éther	3	97
	48 h à 60°/THF	2	98
	48 h à 60°/THF + 1 équiv $ZnBr_2$	4	96
Al	6 h à temp. à ambiante	–	100
Zn	Immédiate/THF	17	83
	3 h à temp. amb./THF	19	81
	48 h à 60°/THF	77	23
	48 h à 60°/THF + 1 équiv $ZnBr_2$	61	39
	48 h à 60°/THF + 3 équiv $ZnBr_2$	65	35
	96 h à 60°/THF	97	3
	216 h à 60°/THF	98	2
	4 h à 100°/HMPT	100	–
	4 h à 100°/$(n\ C_4H_9)_2O$	100	–
	4 h à 100°/Toluène	100	–

(*) $R=R'=C_2H_5$; (**) $R=R'=C_2H_5$.

dérant : on obtient en effet un résultat analogue en utilisant non plus du HMPT mais de l'éther-oxyde de butyle ou même du toluène.

CAS DE L'HEPTANONE-4. — Nous avons obtenu les résultats suivants :

Métal	Hydrolyse après	1 (*) (%)	2 (**) (%)
Mg	3 h à temp. amb./Éther	–	100
Al	3 h à temp. amb./THF	–	100
Zn	3 h à temp. amb./THF	17	83
	4 h à 100°/HMPT	100	–

(*) $R=R'=n\ C_3H_7$; (**) $R=R'=n\ C_3H_7$.

Avec le magnésien et l'aluminique on obtient uniquement l'alcool « ramifié » **2** avec respectivement un rendement de 55 et 50 %. Par chauffage des alcoolates zinciques en milieu HMPT on atteint l'alcool « linéaire » **1** pur avec un rendement de 70 %.

CAS DE LA NONANONE-5. — Nous avons obtenu les résultats suivants :

Métal	Hydrolyse après	1 (*) (%)	2 (**) (%)
Mg	3 h à temp. ambiante	–	100
Al	5 h à temp. ambiante	–	100
Zn	3 h à temp. ambiante	16	84
	4 h à 100°/HMPT	100	–

(*) $R=R'=n\ C_4H_9$; (**) $R=R'=n\ C_4H_9$.

Avec le magnésien et l'aluminique on obtient l'alcool **2** avec des rendements de 60 et 45 %. Par chauffage des alcoolates zinciques en milieu HMPT on obtient l'alcool **1** pur avec un rendement de 75 %.

Notons que les quatre alcools « linéaires » que nous avons obtenus dans cette étude, soit purs, soit en mélange avec leurs isomères « ramifiés », sont des mélanges d'isomères *cis* et *trans* : le rapport *cis/trans* varie d'ailleurs suivant les traitements préalablement subis par les alcoolates; cet aspect du problème est en cours d'étude.

En résumé, nous voyons qu'en faisant subir un traitement essentiellement thermique aux alcoolates qui résultent de la condensation de certaines cétones sur le dérivé zincique du bromo-1 pentène-2, il est possible d'obtenir avec un assez bon rendement l'alcool « linéaire » pur **1**. Nous généralisons actuellement cette étude en considérant l'action de divers organométalliques α-éthyléniques sur des dérivés carbonylés (cétones, esters, etc.) afin de préciser le rôle de l'encombrement stérique au niveau des sites réactifs.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) Ph. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1077.
(2) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(3) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1475.

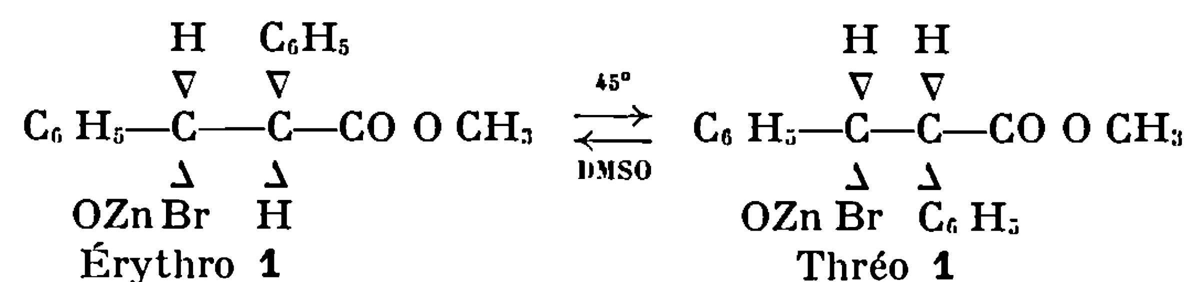
(Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Reformatsky : équilibration thréo-érythro des alcoolates bromozinciques.* Note (*) de MM. **Moncef Bellassoued**, **René Couffignal** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

A — 5°, au sein du méthylal ou du diméthylsulfoxyde, la condensation du benzaldéhyde ou de l'acétophénone avec le zincique issu de l'α-bromobutyrate de propyle ou d'éthyle est sous contrôle cinétique.
A + 45°, dans le diméthylsulfoxyde, aucune équilibration sensible n'a été observée au bout de plusieurs heures lorsque l'alcoolate est secondaire; par contre, si ce dernier est tertiaire, une lente équilibration intervient.

Au cours d'un travail précédent, l'un de nous [1] a montré qu'au sein de plusieurs solvants, la réaction du benzaldéhyde ou de l'acétophénone avec les zinciques issus de divers α-bromobutyrates est sous contrôle cinétique; ce résultat n'était évidemment acquis que pour les conditions opératoires mises en œuvre (durée de condensation : 30 mn à — 5° ou 48 h à — 80°). Néanmoins, il a été signalé [2] que, dans des conditions plus brutales (benzène à l'ébullition), les dérivés bromozinciques des β-hydroxy-esters tertiaires sont susceptibles de s'équilibrer, alors que les secondaires paraissent stables.

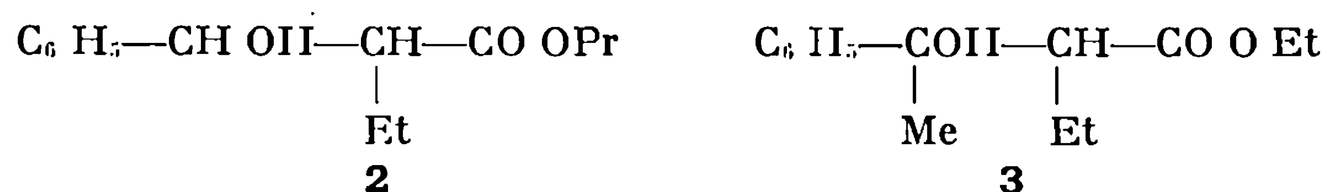
Or, Blagoev et coll. [3] viennent de démontrer qu'un hydroxyester secondaire, le diphényl-2.3 hydroxy-3 propanoate de méthyle, subit rapidement, au stade alcoolate bromozincique, l'équilibration thréo-érythro, ceci à 45° dans le DMSO; à l'équilibre, le mélange contient 35 % de forme érythro.



Ce résultat est-il particulier à l'exemple choisi par Blagoev et coll., ou est-il généralisable ? C'est la raison pour laquelle nous avons repris nos expériences à partir des α-bromobutyrates.

Nos différents essais sont basés sur les considérations générales suivantes : nous partons d'un seul mélange lorsque les pourcentages des alcoolates thréo-érythro à l'équilibre sont connus et suffisamment différents, pour que l'interprétation des résultats ne soit pas ambiguë. C'est le cas de l'hydroxyester **1**. Au contraire, si les pourcentages à l'équilibre sont inconnus, nous utilisons pour chaque exemple deux mélanges bien

distincts. C'est ce que nous avons fait au cours de l'étude des hydroxyesters **2** et **3** :



Cette façon de procéder permet d'éviter la séparation, parfois laborieuse, des diastéréoisomères.

Nos essais d'équilibration ont été effectués suivant deux méthodes :

a. Les alcoolates bromozinciques sont préparés selon la technique de Blagoev et coll., en introduisant les hydroxyesters dans un équivalent de l'organozincique du bromacétate d'éthyle. Après apport de DMSO, le milieu est porté à 45° pendant un temps variable.

b. Les alcoolates sont obtenus par synthèse de Reformatsky en un ou deux temps, les pourcentages thréo-érythro ayant été déterminés aux cours d'expériences préalables. La réaction est ensuite terminée comme précédemment.

Nous avons vérifié la validité de notre façon de procéder sur l'hydroxyester **1** que l'on sait s'équilibrer; les méthodes *a* et *b* permettent facilement de passer, sans ambiguïté, d'un mélange 50/50 à un mélange renfermant à l'équilibre 35 % de forme érythro. Cependant, un mélange 50/50, au sein du DMSO, reste inaltéré si la température est maintenue inférieure à — 5°. Ceci montre que, même dans un solvant très polaire et dans un cas où l'équilibration est particulièrement facile, une réaction de Reformatsky conduite à basse température demeure sous contrôle cinétique.

Les résultats concernant les hydroxyesters **2** et **3** sont groupés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Hydroxyester **2**

Alcoolate (E %)	Méthode	Solvant	Température (°C)	Durée	Hydroxyester (E %)	Rdt (%)
53..........	*b*	MTL (*)	— 5	30 mn	53	67
53..........	*b*	MTL	45	6 h	52	67
53..........	*b*	DMSO (**)	45	6	53	65
53..........	*a*	DMSO	45	1	53	–
70..........	*b*	DMSO	— 5	30 mn	70	67
70..........	*b*	DMSO	45	6 h	70	63

(*) MTL : sigle proposé pour méthylal.

(**) En réalité, 50 % MTL, 50 % DMSO.

TABLEAU II

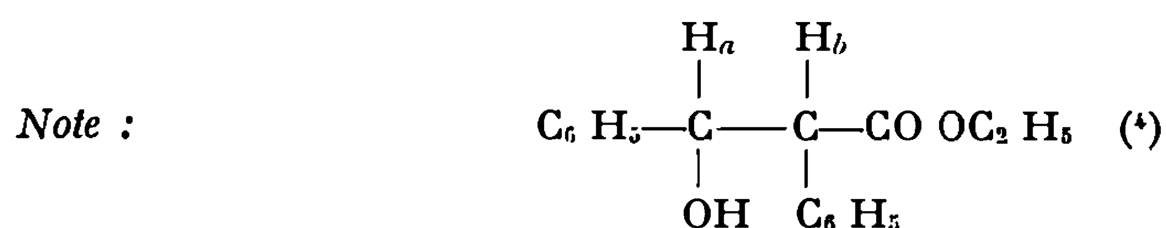
Hydroxyester **3**

Alcoolate (E %)	Méthode	Solvant	Température (°C)	Durée	Hydroxyester (E %)	Rdt (%)
18..........	*a*	DMSO	45	1 h	25	78
18..........	*a*	DMSO	45	5	30	80
59..........	*a*	DMSO	45	1	49	73
59 (*).......	*a*	DMSO	—10	30 mn	61 (*)	79

(*) Compte tenu de la précision du dosage, il s'agit du même pourcentage.

Il est évident qu'il n'y a pas d'équilibration dans le cas de l'hydroxy-ester secondaire **2**, même à 45°. Par contre, l'hydroxyester tertiaire **3** évolue lentement à 45°, mais pas à — 10°. Ceci confirme que la réaction à basse température est bien sous contrôle cinétique.

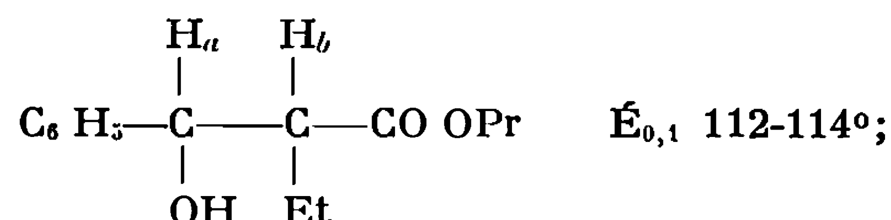
Note :



les dosages ont été faits par RMN sur les deux doublets H_a;
$\delta H_{a_{\text{érythro}}} > \delta H_{a_{\text{thréo}}}$; les signaux apparaissent vers 5.10^{-6}.

$$J\ H_a H_{b_{\text{érythro}}} = 8{,}5\ \text{Hz}; \quad J\ H_a H_{b_{\text{thréo}}} = 9{,}4\ \text{Hz}.$$

(Solvant : CCl_4; référence interne : TMS.)

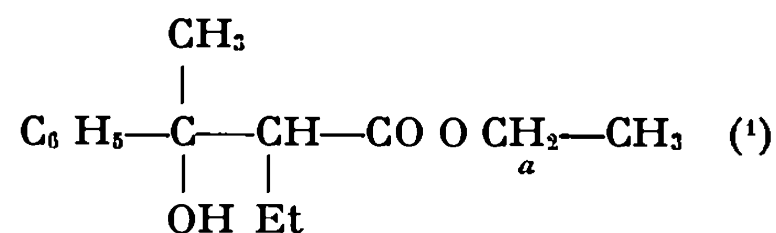


les mêmes signaux de RMN ont été utilisés pour le dosage; les signaux ont été attribués par corrélation avec les acides connus [5];

$$\delta H_{a_{\text{érythro}}} > \delta H_{a_{\text{thréo}}} \quad \text{vers } 4{,}7.10^{-6};$$

$$J\ H_a H_{b_{\text{érythro}}} = 5{,}6\ \text{Hz}; \quad J\ H_a H_{b_{\text{thréo}}} = 7{,}6\ \text{Hz}.$$

(Solvant : CCl_4; référence interne : TMS.)



les spectres de RMN sont connus; les dosages ont été faits sur les quadruplets *a*.

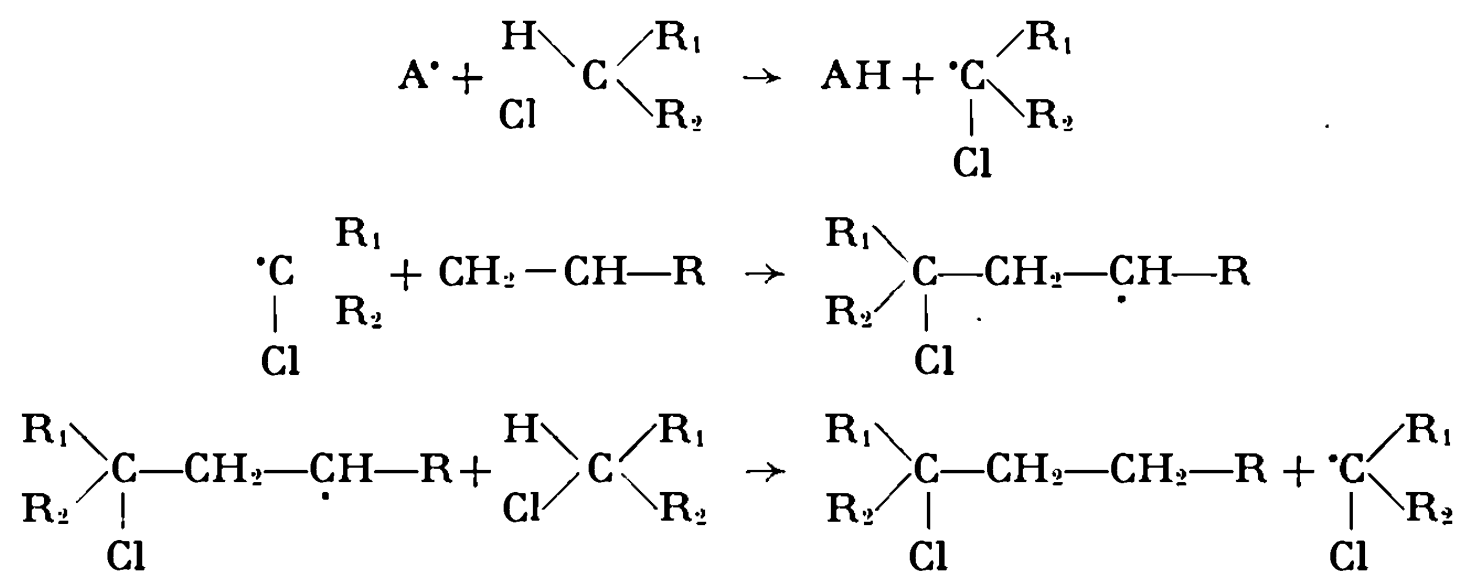
(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2088.
(2) J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 231.
(3) B. Kurtev, M. Mladenova et B. Blagoev, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970. p. 871.
(4) J. Canceill, J. J. Basselier et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1024.
(5) J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2653.

(*Université de Paris VI,*
Laboratoire de Synthèse Organométallique,
Bâtiment F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de dichloroacétate de méthyle sur des doubles liaisons.* Note (*) de Mmes **Pierrette Guerrini**, **Janine Sorba** et M. **Daniel Lefort**, présentée par M. Henri Normant.

On sait depuis longtemps que l'addition radicalaire de chloroforme (1), de chloroacétate d'éthyle (2), de dichloracétate d'éthyle (3) ou de chloroalcane (4), sur des doubles liaisons éthyléniques, se fait par rupture de la liaison C—H selon le mécanisme en chaîne suivant :

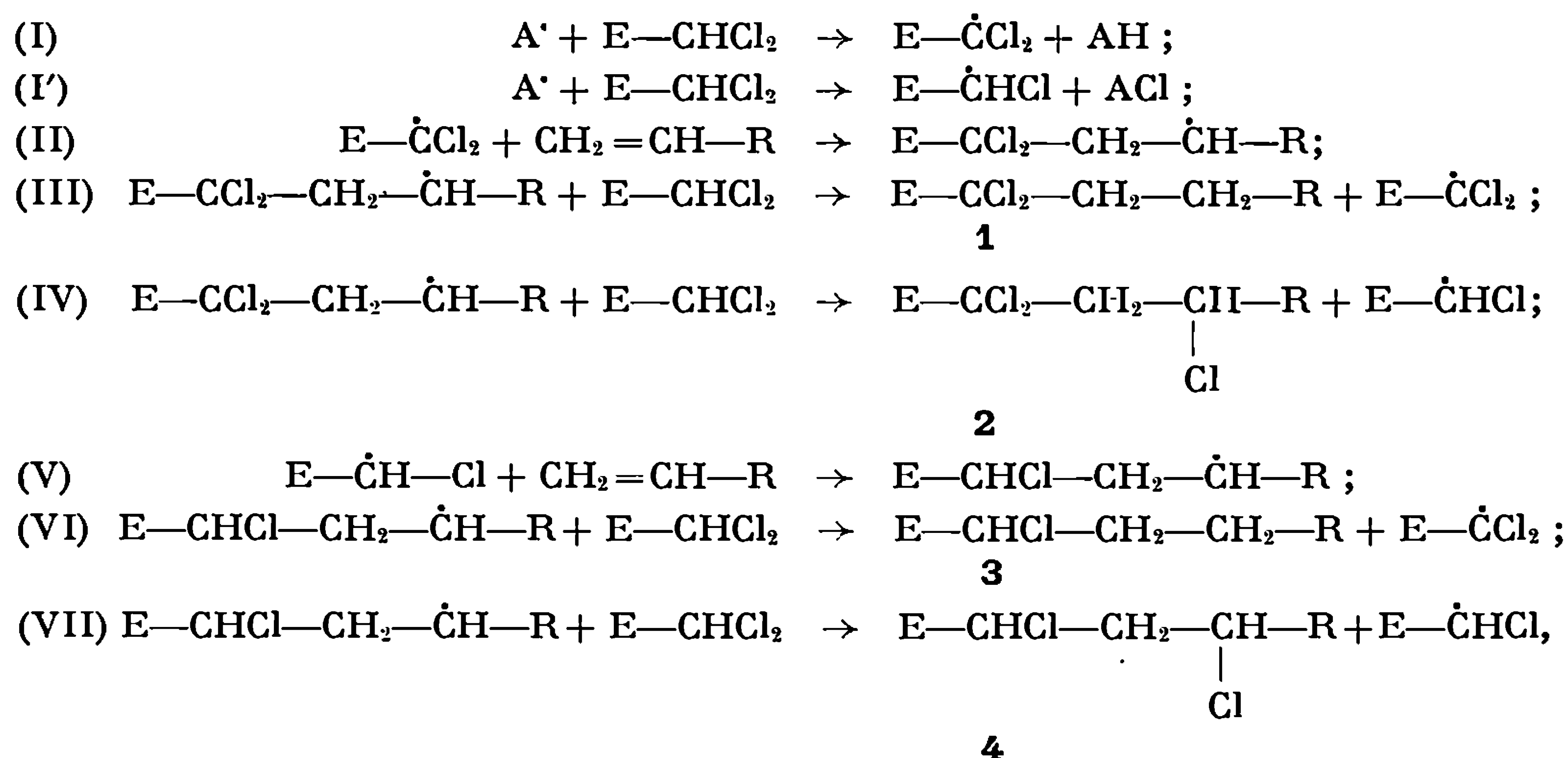


A• est un radical obtenu à partir d'un amorceur chimique tel que le peroxyde de *t*-butyle ou le peroxyde de benzoyle. Cet arrachement préférentiel de l'hydrogène, malgré une énergie de dissociation D (C—H) supérieure d'environ 16 à 20 kcal/mole à D (C—Cl), s'explique en général par la stabilisation apportée par l'atome de Cl au radical ainsi formé.

Toutefois certains auteurs [(5), (6), (7)] ont signalé la possibilité de rupture C—Cl quand on opère à température relativement élevée. Cette rupture de la liaison C—Cl a lieu d'ailleurs d'une façon prépondérante quand la réaction radicalaire est effectuée par un système redox [(6), (8), (9)], mais alors le mécanisme n'est pas une simple réaction homolytique de transfert où un atome est arraché par un radical libre.

Dans le cadre général d'une étude des réactions d'addition des halogénoesters sur des doubles liaisons en présence d'amorceurs chimiques [(2), *c*] nous avons examiné plus particulièrement les produits formés par addition du dichloroacétate de méthyle sur le décène-1; une première analyse a montré la présence de tétrachlorosuccinate de méthyle provenant de la dimérisation du radical $^{\bullet}CCl_2COOCH_3$ et de dichloro-2.2 dodécanoate de méthyle **1** mais aussi de chloro-2 dodécanoate de méthyle **3** prouvant ainsi qu'il y a rupture homolytique des liaisons C—H et C—Cl. En utilisant le peroxyde de *t*-butyle comme amorceur, à 140°, le décène-1 est entièrement consommé en 4 h; le rendement global en adduits **1** + **3** est de 40 à 50 % avec un rapport pondéral **1/3** de 4; ce rapport augmente d'ailleurs quand la température diminue : 2,9 à 180°, 3,15 à 150°, 4,85

à 110° et 5 à 90°. Cette variation paraît *a priori* normale, la sélectivité du radical responsable de l'arrachement de H ou de Cl diminuant quand on augmente la température. Ces résultats suggèrent le mécanisme de la réaction en chaîne suivant :



(I) $A^{\bullet} + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}\dot{C}Cl_2 + AH$;

(I′) $A^{\bullet} + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}\dot{C}HCl + ACl$;

(II) $E{-}\dot{C}Cl_2 + CH_2{=}CH{-}R \rightarrow E{-}CCl_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R$;

(III) $E{-}CCl_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}CCl_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R + E{-}\dot{C}Cl_2$; **1**

(IV) $E{-}CCl_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}CCl_2{-}CH_2{-}CH(Cl){-}R + E{-}\dot{C}HCl$; **2**

(V) $E{-}\dot{C}H{-}Cl + CH_2{=}CH{-}R \rightarrow E{-}CHCl{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R$;

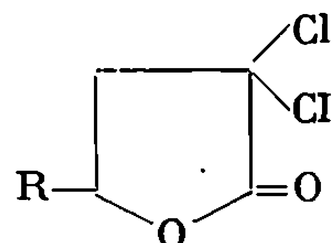
(VI) $E{-}CHCl{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_2{-}R + E{-}\dot{C}Cl_2$; **3**

(VII) $E{-}CHCl{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R + E{-}CHCl_2 \rightarrow E{-}CHCl{-}CH_2{-}CH(Cl){-}R + E{-}\dot{C}HCl$, **4**

où $A^{\bullet}$ = radical amorceur, $E = {-}C({=}O){-}O{-}CH_3$, $R = {-}(CH_2)_7{-}CH_3$.

S'il en est ainsi on doit trouver dans le mélange réactionnel les composés **2** et **4**.

Effectivement, l'ester **2** et les deux diastéréoisomères de l'ester **4** ont été isolés par CPG préparative et identifiés par les méthodes habituelles (analyse centésimale, infrarouge, RMN). En outre, la lactone **2′**



a été obtenue par saponification (KOH éthanolique) de **2**.

Si le rapport **1/3** est égal à 4 on devrait trouver, toutes choses égales par ailleurs, la même valeur pour le rapport **2/4** mais la détermination quantitative de l'ester **4** est particulièrement difficile étant donné sa concentration relativement faible, puisqu'il résulte de deux ruptures homolytiques C—Cl [(I′) et (VII)] moins favorisées que les ruptures C—H.

Par ailleurs, l'analyse qualitative et quantitative des produits légers provenant de l'amorceur a montré la présence, dans le cas du peroxyde de *t*-butyle, de quantités importantes d'alcool *t*-butylique, d'acétone, de méthane, d'éthane et seulement de traces de chlorure de méthyle. Ceci prouve que l'arrachement de chlore ne se fait pas (ou très peu) au cours de l'étape d'amorçage mais a bien lieu lors de réactions de transfert telles que celles écrites plus haut.

L'étude de la rupture sélective des liaisons C—H et C—Cl sur les divers dérivés halogénés est poursuivie.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Dans une ampoule que l'on scelle ensuite sous vide on met environ 15 g d'un mélange de dichloracétate de méthyle, décène-1 et peroxyde de *t*-butyle ou peroxyde de benzoyle dans le rapport molaire 10/1/0,1; l'ampoule est plongée dans un bain thermostaté à la température désirée (90 à 180°); le mélange réactionnel est analysé par CPG en utilisant des échantillons authentiques pour l'identification des composants. Le dichloro-2.2 dodécanoate de méthyle ainsi que le tétrachlorosuccinate ont été isolés, après élimination de l'excès de dichloroacétate de méthyle, par chromatographie sur colonne de silice et identifiés par les méthodes habituelles (analyse centésimale, infrarouge, RMN).

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) C. WALLING, *Free radicals in solution*, Wiley, New-York, 1957.
(2) *a.* J. ALLEN, J. CADOGAN et D. HEY, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1918; *b.* G. NIKISHIN, R. MUSTAFAEV et A. PETROV, *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1963, p. 359; *c.* D. LEFORT, G. NIKISHIN, G. NEE et J. SORBA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4613.
(3) M. KHARASCH, W. URRY et E. JENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1626.
(4) D. TRECKER et J. HENRY, *Chem. Comm.*, 1966, p. 258.
(5) K. KING et E. SWINBOURNE, *Austr. J. Chem.*, 18, 1965, p. 121.
(6) M. ASSCHER et D. VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3921.
(7) R. FREIDLINA, E. CHUKOVSKAYA et A. TERENT'EV, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 1967, n° 11, p. 2474.
(8) M. ASSCHER et D. VOFSI, *Chem. Ind.* (London), 1962, p. 209.
(9) D. BURTON et L. KEHOE, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1339.

(*Groupe de Recherche n° 12,*
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation stérique de l'oxymercuration-démercuration d'hydrocarbures éthyléniques en série cyclohexanique.* Note (*)

de MM. **Daniel Jasserand**, **Robert Granger**, **Jean-Pierre Girard** et **Jean-Pierre Chapat**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxymercuration-démercuration de cyclènes endocycliques conformationnellement homogènes conduit à la formation exclusive d'alcools à hydroxyle axial et se présente donc comme une méthode de synthèse de très grand intérêt. Avec les cyclènes juxtacycliques, la réaction est moins sélective : un groupement alkyle en position 3 permet d'atteindre, de manière préférentielle, des alcools tertiaires à hydroxyle axial, alors qu'un groupe alkyle en position 2 fournira préférentiellement les alcools à hydroxyle équatorial. Ces résultats mettent en évidence l'influence importante de l'encombrement stérique sur le mécanisme de la réaction.

L'oxymercuration des alcènes ([1]) par l'acétate mercurique en milieu eau-THF 50-50 suivie d'une démercuration réductive par $NaBH_4$ dans la soude 3 M ([2]) conduit aux alcools correspondant à une hydratation de la double liaison suivant la règle de Markownikov [([2b]), ([2c]), ([2d]), ([2h])].

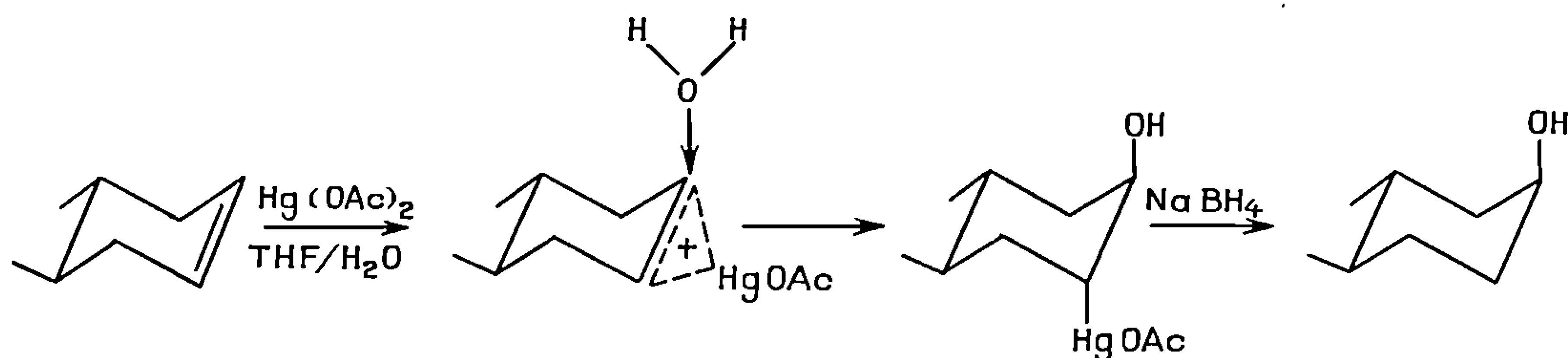


Fig. 1

Nous avons été amenés à effectuer cette réaction sur le diméthyl-3.4 méthylène cyclohexane-*trans* 1 (tableau) afin de comparer ses résultats avec ceux de l'addition de CH_3MgI sur la diméthyl-3.4 cyclohexanone-*trans*. Dans ces deux réactions nous avons obtenu des mélanges d'alcools tertiaires de composition sensiblement voisine. Ces données sont en opposition avec les seuls exemples décrits dans la littérature [([2c]), ([2d]), ([3])]. C'est ainsi que dans le cas du tertiobutyl-2 méthylène cyclohexane ([3]) et du méthylène-2 norbornane [([2c]), ([2d])], l'oxymercuration-démercuration conduit préférentiellement aux alcools tertiaires à hydroxyle équatorial ou *exo* alors que la réaction de Grignard sur les cétones correspondantes fournit leur épimère à hydroxyle axial ou *endo*.

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude générale de l'orientation stérique de l'oxymercuration-démercuration d'hydrocarbures éthyléniques en série cyclohexanique ([4]).

TABLEAU

Alcène (*)	% Alcool axial (*)	% Alcool équatorial (*)	T_r (**)
2	>99	<1	80
3	>99	<1	90
4	>99	<1	90
5	>99 60 % en position 3 40 % en position 4	<1	90
6	97	3	60
7	98	2	60
8	95	5	60
1	62 (64) (***)	38 (36)	20
9	75 (50)	25 (50)	25
10	58 (62)	42 (38)	25
11	56 (60)	44 (40)	25
12	34 (77)	66 (23)	25
13	26 (80)	74 (20)	25

(*) Les cyclènes endocycliques 2, 3, 4 et 5 sont connus. Les alkylcyclènes endocycliques 6, 7 et 8 ont été préparés par déshydratation des alcools tertiaires correspondants avec une pureté supérieure à 95 %, les cyclènes juxtacycliques 1, 9, 10, 11, 12 et 13 par réaction de Wittig sur les cétones correspondantes.

Les alcools secondaires sont tous connus. Les alcools tertiaires inconnus ont été isolés par CPPV et identifiés par infrarouge et RMN (dans le DMSO-d_6) [6].

(**) Temps (en secondes) au bout duquel, après addition du cyclène, le mélange eau-THF, acétate mercurique orangé au départ, devient incolore, ce qui correspond à un avancement de la réaction de 60 % pour H. C. Brown [[26], [28]].

(***) Les chiffres entre parenthèses correspondent aux pourcentages d'alcool obtenu par réaction de Grignard sur la cétone correspondante.

1. Cyclènes endocycliques. — L'oxymercuration-démercuration des cyclènes endocycliques, 2, 3, 4 et 5 (tableau) conduit à la formation quasi exclusive des alcools correspondants à hydroxyle axial. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [([2c]), ([2h]), ([2i])].

Le rendement quantitatif de la réaction ainsi que sa rapidité en font une méthode de synthèse stéréospécifique d'alcools axiaux.

L'obtention générale d'alcools à hydroxyle axial, pour les cyclènes endocycliques conformationnellement homogènes, confirme le mécanisme ionique supposant un intermédiaire de type complexe π (ion mercurinium) et son ouverture *trans* diaxiale par le solvant [([2e]), ([2b]), ([2h]), ([2i]), ([5])].

2. Cyclènes endocycliques présentant un groupe alkyle sur la double liaison. — Dans le cas de cyclènes endocycliques tels que 6, 7 et 8 (tableau) on observe également la formation très préférentielle des alcools tertiaires à hydroxyle axial, le groupement alkyle porté par la double liaison n'intervenant pas dans la stéréochimie des produits formés.

3. Cyclènes juxtacycliques. — Ces cyclènes présentent deux comportements différents :

— Si le méthylène cyclane est substitué en position 3 par un groupement alkyle ou une chaîne méthylénique équatoriale (1, 9, 10 et 11), l'oxymercuration-démercuration conduit à des résultats voisins de ceux de l'attaque de CH_3MgI sur la cétone correspondante.

— S'il est substitué en position 2 par un groupement alkyle équatorial (12 et 13) l'oxymercuration et la réaction de Grignard fournissent des résultats opposés.

Il semblerait donc que, contrairement avec organomagnésiens, la réaction d'oxymercuration puisse procéder selon deux mécanisme d'attaque du réactif nucléophile sur chacun des deux complexes π (I) et (II) susceptibles de se former.

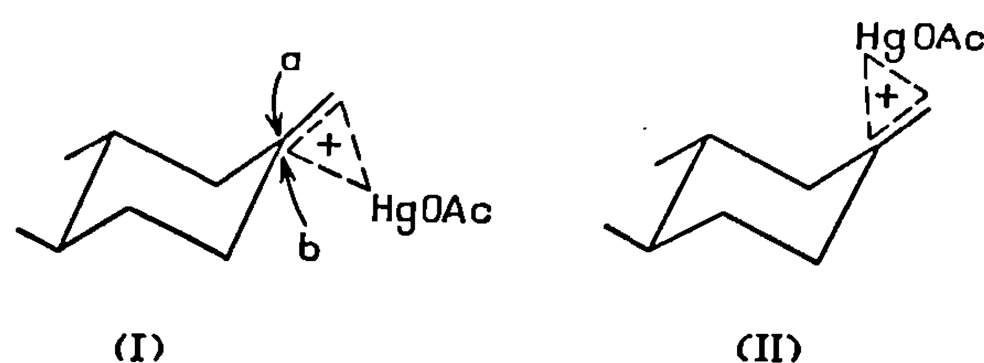


Fig. 2

En fait, des deux complexes π, on peut penser que, quelle que soit la position de la substitution, c'est le complexe (I) qui prédomine par analogie avec le complexe cétone-organomagnésien qui se forme toujours du côté stériquement le moins encombré, c'est-à-dire du côté équatorial.

L'encombrement stérique interviendrait alors au niveau du mécanisme d'attaque du solvant et expliquerait le comportement différent des cyclènes juxtacycliques suivant la position de leur substituant :

— Une attaque préférentielle du solvant suivant la voie *a* (mécanisme d'entrée *trans*) dans le cas de cyclènes substitués en position 3 peu encombrée.

— Une attaque préférentielle suivant la voie *b* (mécanisme *cis*) dans le cas de cyclènes substitués en position 2 plus encombrée.

En conclusion, si l'hypothèse de H. C. Brown [([2c]), ([2d])] qui suppose une entrée du solvant du côté le moins encombré est applicable au cas des cyclènes juxtacycliques substitués en position 2, elle est à rejeter pour les cyclènes juxtacycliques substitués en position 3.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) Pour une revue générale de l'oxymercuration, *voir* : (*a*) J. Chatt, *Chem. Rev.*, 48, 1951, p. 7; (*b*) N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.*, 34, 1965, p. 527.

(2) (*a*) F. G. Bordwell et M. L. Douglass, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 993; (*b*) H. C. Brown et P. J. Geoghegan Jr, *Ibid.*, 89, 1967, p. 1522; (*c*) H. C. Brown et W. J. Hamar, *Ibid.*, 89, 1967, p. 1524; (*d*) H. C. Brown, J. H. Kawakami et S. Ikegami, *Ibid.*, 89, 1967, p. 1525; (*e*) J. E. Herz et E. Gonzalez, *Ciencia* (Mexico), 26, 1968, p. 29; (*f*) D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 719; (*g*) H. C. Brown et P. J. Geoghegan Jr, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1844; (*h*) D. J. Pasto et J. A. Gontarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7480; (*i*) S. Bentham, P. Chamberlain et G. H. Whitham, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1528.

(3) Y. H. Suen et H. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2270.

(4) D. Jasserand, R. Granger, J.-P. Girard et J.-P. Chapat, Communication orale, Société chimique de France, Montpellier, 5 mars 1971.

(5) H. J. Lucas, F. R. Hepner et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3102.

(6) Les produits décrits ont des données analytiques conformes qui seront publiées prochainement.

(Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique, Groupe de Chimie structurale cyclanique, U. E. R. Sciences pharmaceutiques, Université de Montpellier, 15, avenue Charles-Flahault, 34-Montpellier, Hérault.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude radiocristallographique de la phase α du système lutétium-hydrogène entre* 25 *et* 540°C. *Coefficients moyens d'expansion thermique.* Note (*) de MM. **Jacques Bonnet** et **Joseph N. Daou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par diffraction des rayons X confirme l'existence d'une transition pour la phase α du système Lu-H au voisinage de 170°C. Les coefficients de l'expansion due à l'insertion de l'hydrogène, à température constante, et les coefficients d'expansion thermique de $LuH_{0,19}$ sont déterminés. De part et d'autre de 170°C ces coefficients présentent des caractéristiques différentes. Une interprétation est proposée sur la base de considérations relatives à la contrainte introduite par l'interstitiel réparti soit dans les interstices tétraédriques, soit dans les interstices octaédriques du réseau compact des atomes Lu.

La phase α du système Lu-H, solution solide interstitielle d'hydrogène, manifeste des particularités qui n'ont pas été observées dans le cas des autres lanthanides (1). La présente étude a pour objet de préciser certaines caractéristiques précédemment signalées (2).

Les échantillons polycristallins de lutétium, généralement massifs, utilisés dans nos expériences contiennent moins de 0,4 % d'impuretés métalliques; le contrôle par rayons X révèle seulement la présence de traces d'oxyde. Le rayonnement K_α du cuivre est utilisé pour cette étude et sur les clichés Debye-Scherrer les raies présentes ont pu être identifiées. Les paramètres étudiés sont calculés à partir de raies de retour puis par extrapolation à $\theta = 90°$; la précision est ainsi meilleure que 4.109^{-4} Å.

La phase α possède une structure hexagonale compacte analogue à celle du métal mais plus dilatée. La figure 1 montre la variation des paramètres cristallins du réseau des ions Lu à 25°C en fonction de la teneur en hydrogène. L'expansion, linéaire de 0 à 0,17 at. H/at. Lu, atteint une valeur limite à 0,2 at. H/at. Lu correspondant à la saturation. Les paramètres de la solution saturée à 25°C sont $c = 5{,}6050$ Å, $a = 3{,}5240$ Å avec $c/a = 1{,}5905$, et le volume atomique est 30,14 Å^3 en augmentation d'environ 2 % par rapport au métal. Avec l'hydrogène absorbé au delà de 0,2 at. H/at. Lu il se forme une nouvelle phase : le dihydrure LuH_2 où les ions Lu constituent un réseau c. f. c. dans lequel l'hydrogène occupe les interstices tétraédriques (3). Il n'existe donc qu'une seule phase homogène à 25°C, de composition comprise entre 0 et 0,2 at. H/at. Lu.

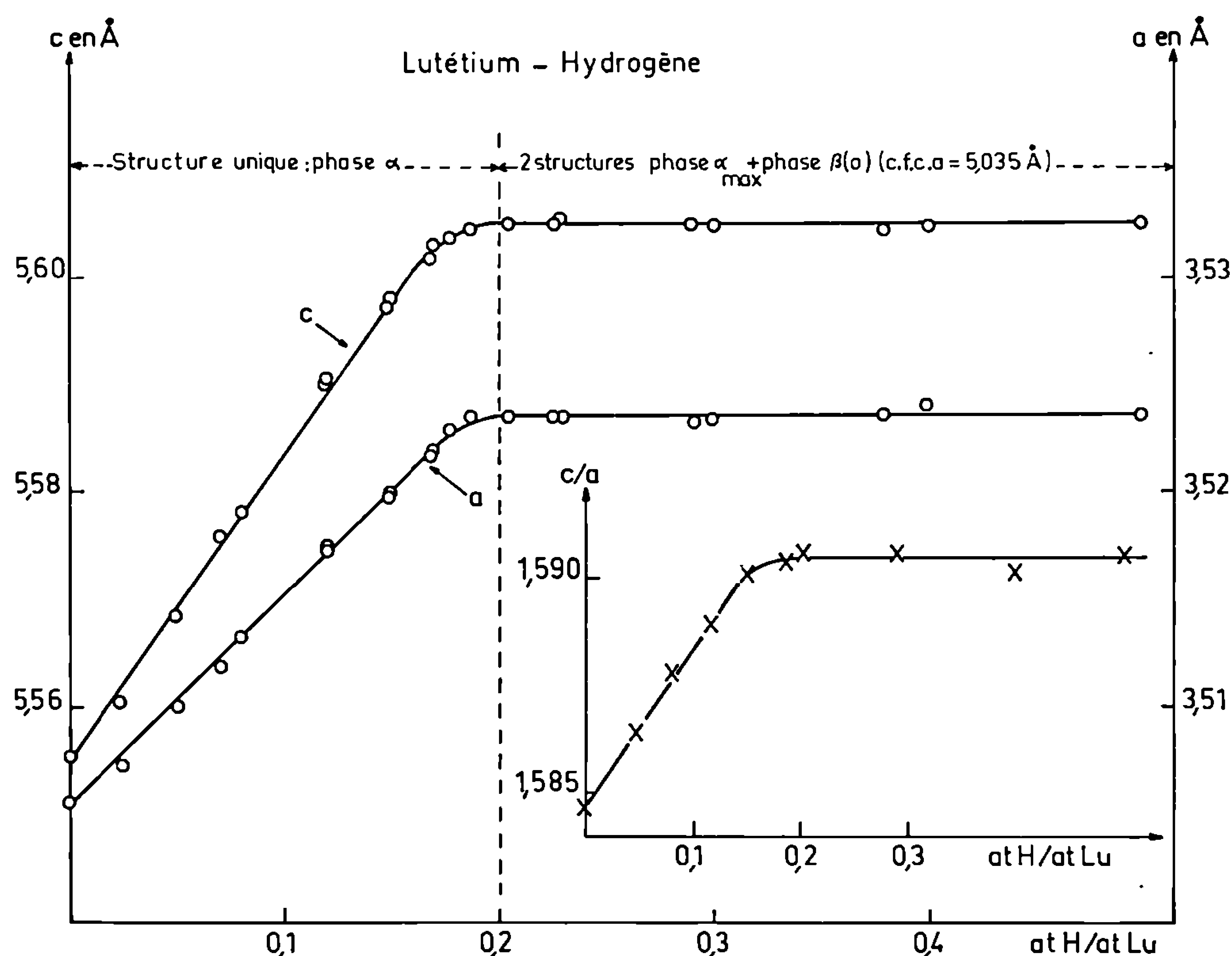


Fig. 1

Le tableau I permet de comparer l'expansion du réseau, déterminée pour la partie linéaire des courbes, à 25 et à 500°C.

Le caractère anisotrope de l'expansion à 25°C est mis en évidence par la variation du rapport c/a avec la teneur en hydrogène (*fig.* 1) : l'expansion suivant c est environ le double de celle suivant a alors qu'à 500°C l'expansion est isotrope (tableau I).

TABLEAU I

Expansion relative à température constante pour 1 % *d'hydrogène en phase* α

	25°C	500°C
$\parallel c$	$5,18.10^{-4}$	$2,78.10^{-4}$
$\perp c$	2,71 »	2,73 »
Volumique	10,68 »	8,28 »

Sur la figure 2 sont représentées les variations thermiques des paramètres cristallins de Lu $H_{0,19}$ dont la concentration en hydrogène est proche de celle de la saturation à 25°C. Les courbes possèdent une partie linéaire entre 25 et 170°C, puis s'infléchissent, présentant une seconde partie linéaire entre 170 et 540°C. Le changement de pente est encore

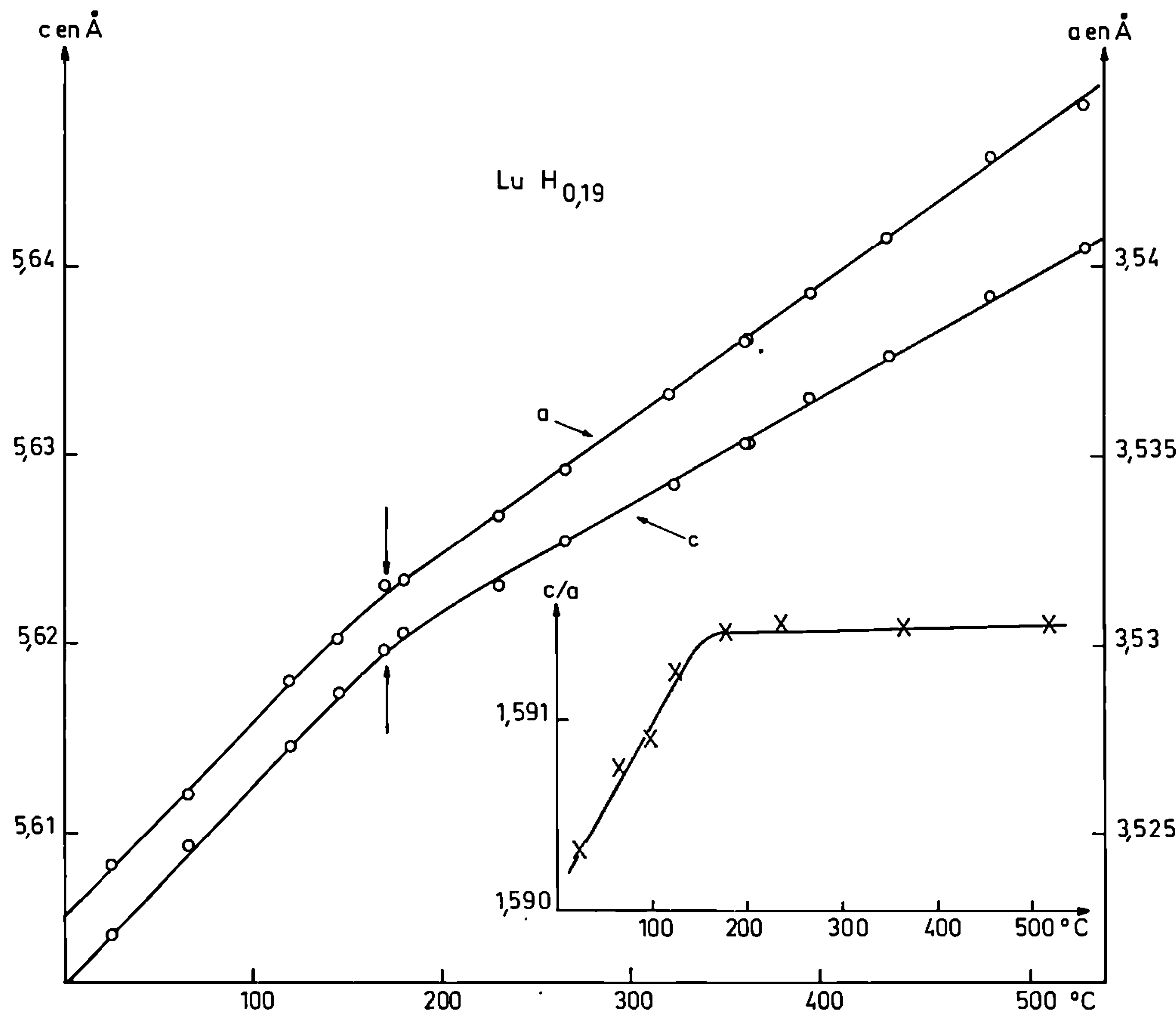


Fig. 2

plus apparent pour le rapport *c*/*a* qui devient pratiquement constant au-delà de 170°C; la variation de *c*/*a* montre que l'expansion thermique est anisotrope en deçà de 170°C et isotrope au-delà.

TABLEAU II

	Lu (25-540°C)	α^* (¹) (25-170°C)	α (170-540°C)
$\alpha_{\parallel c}$ en 10^{-6}/°C.........	21,7	19,5	10,1
$\alpha_{\perp c}$ »	11,7	14,7	9,9
α_V »	45,5	49,5	30,2

Deux domaines de température se trouvent ainsi délimités pour la phase α, on appellera phase α* la phase α des températures inférieures à la température caractéristique de 170°C déjà déterminée avec une meilleure précision par l'étude de la résistivité (²).

Sur le tableau II figurent les coefficients moyens d'expansion thermique de $LuH_{0.19}$ calculés sur les parties linéaires des courbes ainsi que ceux du métal.

L'une et l'autre phases sont cristallographiquement homogènes et il y a lieu de supposer que la distribution de l'hydrogène est statistique. Les sites occupés par l'hydrogène peuvent être, soit les interstices octaédriques soit les interstices tétraédriques du réseau. On peut tenter alors de relier la transition à un changement de la localisation de l'hydrogène dont dépendent à la fois la symétrie de la contrainte exercée par l'atome interstitiel et la dynamique du réseau perturbé.

L'interstitiel en site octaédrique exerce sur les six atomes adjacents une contrainte distribuée selon trois axes dont la disposition par rapport aux axes principaux de cristal entraîne l'anisotropie observée tant en ce qui concerne la variation des paramètres de la phase α^* avec la composition que leurs variations thermiques. Une telle localisation a déjà permis de rendre compte de la valeur du second moment de la résonance protonique de Lu $H_{0,17}$ pour les conditions dites du réseau rigide ($T \leqq -8^oC$) (4).

L'isotropie propre à la localisation de l'interstitiel en site tétraédrique permet d'interpréter les différentes particularités mises en évidence pour la phase α par le présent travail : expansion isotrope à 500°C et variation thermique isotrope des paramètres. Cette même localisation caractérise la phase dihydrure. Des observations analogues ont été faites pour d'autres systèmes métal de transition-hydrogène dont les phases ont des structures compactes [(5), (6)].

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) J. N. Daou et J. Bonnet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 16975; H. Barrère, J. N. Daou et R. Viallard, dans *Les éléments des Terres rares*, Editions du C. N. R. S., Paris, 1970, I, p. 419-428.

(2) J. Bonnet, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1968; J. N. Daou et J. Bonnet, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 368.

(3) C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.

(4) H. Barrère, *Thèse*, Paris, 1970; H. Barrère et K. M. Tran Thi (à paraître).

(5) K. Sköld et G. Nelin, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 2369.

(6) C. Korn et D. Zamir, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 489.

C. N. R. S., Équipe de Recherche de Physicochimie isotopique, Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le magnétisme du bore pur.*
Note (*) de M. **Clément Courty**, transmise par M. Louis Néel.

Quatre échantillons de bore pulvérulent de même origine et de très haute pureté ont été analysés et soumis à la balance magnétique. Les quatre valeurs — 0,700, — 0,708 et — $0,712.10^{-6}$ de leur coefficient d'aimantation sont concordantes.

On connaît le difficile problème de la purification du bore. L'industrie livre du bore solide à 99,5 % de pureté mais, en raison de son extrême dureté, sa pulvérisation introduit d'inévitables souillures. Un échantillon qui, solide, était garanti à 99,5 % de pureté, livré pulvérisé, accusait plus de 14 % de poudre attirable à l'aimant, constitué de grains irréguliers de 60 μ de longueur en moyenne qui, par abrasion, avaient superficiellement fixé du fer. Cette poudre longuement traitée à l'acide chlorhydrique pur, puis lavée à l'eau également très pure, possédait encore un paramagnétisme mesurable à coefficient d'aimantation de l'ordre de 1.10^{-6} C. G. S. Elle n'était pourtant pas entièrement soluble dans l'acide nitrique fumant. Elle contenait donc des borures difficilement attaquables. De plus, la solution nitrique examinée au spectre atomique de flamme, contenait du fer, du chrome et du nickel à l'état de chlorures au degré d'oxydation 2, à côté d'autres impuretés indosables, en traces infimes. Le premier lavage à l'acide chlorhydrique n'avait donc pas totalement éliminé les souillures.

Quatre échantillons de la poudre initiale lavée à l'aide chlorhydrique furent soumis aux mesures magnétiques par la méthode de Faraday dans un champ de l'ordre de 300 Gs avec un fil de torsion en platine recuit de 0,1 mm de diamètre à la température de + 20°C. Les quatre coefficients d'aimantation furent 0,8913, 1,0558, 0,9112 et $1,1991.10^{-6}$; le pour-cent d'insoluble dans l'acide nitrique de 6,55, 5,988, 8,080, 5,760 et cet insoluble fortement paramagnétique donnait les quatre coefficients d'aimantation très différents, 6,28, 8,11, 5,17 et $11,53.10^{-6}$.

Les dosages au spectre de flamme des chlorures, dans les solutions nitriques de bore supposé pur, donnaient pourtant des valeurs très voisines, égales, même, pour les échantillons 1 et 3.

	1	2	3	4
$FeCl_2$ (%)..........	0,817	0,885	0,817	0,862
$CrCl_2$ (%)..........	0,201	0,215	0,201	0,210
$NiCl_2$ (%)..........	0,143	0,154	0,143	0,150

Comme les coefficients d'aimantation de ces trois chlorures sont bien connus $10^6 \chi = 116,368$, 58,827 et 47,409 respectivement pour $FeCl_2$,

$Cr\,Cl_2$, $Ni\,Cl_2$, on pouvait espérer trouver une valeur moyenne pour le diamagnétisme du bore pur. Voici le résultat obtenu.

La seconde ligne du tableau donne le coefficient d'aimantation multiplié par 100 de chaque échantillon après lavage à l'acide chlorhydrique, la troisième la somme des coefficients des chlorures ferreux, chromeux, nickeleux, multipliés par leur pour-cent; la quatrième la même grandeur pour les quatre insolubles multipliés par leur pour-cent; la cinquième le diamagnétisme total des quatre échantillons de bore pur déduit par additivité des précédentes valeurs; la sixième le pour-cent en bore pur de chaque échantillon; la septième, enfin, le coefficient d'aimantation pour 1 g de bore pur.

1. N°	1	2	3	4
2. Param. total	89,13	105,58	91,12	119,91
3. Param. des sems	113,76	122,93	113,67	119,77
4. Param. des insol.	41,13	48,56	41,77	66,41
5. Diam. correspondant	— 65,67	— 65,90	— 64,32	— 66,27
6. % en bore pur	93,679	92,758	90,759	93,018
7. $10^6\chi$ (B)	— 0,700	— 0,710	— 0,708	— 0,712

Le bore aurait donc un coefficient d'aimantation de $-0{,}707.10^{-6}$, l'écart entre les valeurs extrêmes étant de 1,7 %, on ne peut guère espérer mieux pour une poudre.

Cette valeur est très voisine de $-0{,}70.10^{-6}$ donnée à la fois par K. Honda (1) et M. Owen (2) mais diffère de la valeur de Von Li Klemm (3) généralement admise, soit $-0{,}62$ à $-0{,}63.10^{-6}$ de plus de 10 %. Klemm dans son Mémoire ne donne aucun renseignement sur la pureté du bore sur lequel il a travaillé et prétend que la valeur de $-0{,}70.10^{-6}$ des auteurs qui l'ont précédé concerne un borure d'aluminium de formule $Al\,B_{12}$.

De toute manière, nos quatre échantillons expérimentés étaient spectroscopiquement exempts d'aluminium.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) K. Honda, *Ann. Physik*, (4), 32, 1910, p. 1033-1063.
(2) M. Owen, *Ann. Physik*, (4), 37, 1912, p. 57.
(3) Von Li Klemm, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 354-357.

(Laboratoire de la Chaire de Chimie physique, Université Claude Bernard, Lyon I,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination exacte des propriétés thermodynamiques des constituants de systèmes hétérogènes pouvant contenir des solutions et des composés non stœchiométriques, à l'aide de mesures d'équilibres chimiques. Application aux oxydes mixtes et oxycarbures.* Note (*) de MM. **Daniel Balesdent** et **Louis Schuffenecker**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce travail expose une méthode originale permettant de déterminer, sans faire d'approximations, les propriétés thermodynamiques totales et partielles de phases condensées quelconques à partir des mesures expérimentales isothermes du potentiel chimique d'un seul constituant ou d'un seul composé en fonction de la quantité de celui-ci, présente dans l'ensemble de ces phases condensées. La méthode est valable quel que soit le nombre de phases que l'on ait pu rencontrer dans l'étude expérimentale. Quelques exemples d'applications sont donnés.

Introduction. — Les mesures d'équilibres chimiques entre des composés définis et des gaz fournissent, grâce à la loi d'action des masses, les variations ΔG^0 d'enthalpie libre standard au cours des réactions envisagées. Appliquant ce principe à des réactions de formation des corps à partir des éléments, on obtient les enthalpies libres standard ΔG_f^0 de formation des différents composés de la chimie.

Lorsqu'un composé n'est pas stœchiométrique, ou lorsque des solutions solides ou liquides interviennent dans l'équilibre chimique, les mesures en phase gazeuse ne conduisent plus de façon simple à ces déterminations car l'expression de la loi d'action des masses comprend alors les activités des corps en solution. Or, dans un système complexe, il est difficile de connaître ces activités avec exactitude, si bien que les méthodes classiques ne permettent plus d'utiliser ces réactions pour déterminer de manière rigoureuse les propriétés thermodynamiques des corps.

Nous proposons une solution exacte à ce problème chimique.

Principe. — Considérons un réacteur chimique contenant c constituants indépendants et φ phases condensées (solides ou liquides) maintenues à température T et pression P constantes. Le système formé par ces phases condensées a une enthalpie libre G. Désignons par n_{ij} le nombre de moles du constituant i $(1 \leqq i \leqq c)$ dans la phase j $(1 \leqq j \leqq \varphi)$. A P et T constants, les seules variables définissant le système sont les n_{ij}, si bien que les variations de toute fonction et en particulier de G ne dépendent que des variations dn_{ij} des $c\varphi$ nombres n_{ij}. Les $c\varphi$ dérivées partielles de G sont les $c\varphi$ potentiels chimiques des constituants i dans les phases j :

$$(1) \qquad g_{ij} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{ij}}\right)_{T, P, n_{\alpha\beta} \neq n_i},$$

d'où les variations de G :

(2) $$dG = \sum_{i=1}^{c} \sum_{j=1}^{\varphi} g_{ij}\, dn_{ij}.$$

Si les constituants sont en équilibre entre eux dans les diverses phases et avec une phase gazeuse où le potentiel chimique du constituant i vaut g_i, l'égalité de ces potentiels chimiques dans toutes ces phases s'écrit $g_{ij} = g_i$ pour tout j et quel que soit i; si de plus, l'on désigne par n_i la somme des n_{ij} dans toute les phases condensées j, la relation (2) devient

(3) $$dG = \sum_{i=1}^{c} g_i\, dn_i.$$

La relation (3), bien connue pour les systèmes homogènes, est donc valable aussi pour les systèmes hérérogènes. Dès lors, la méthode de Darken [1] permettant d'obtenir le potentiel chimique de n'importe quel constituant à l'aide de la mesure de celui d'un autre est généralisable aux systèmes hétérogènes et permet de résoudre le problème précédemment énoncé.

Réalisation. — Envisageons un système hétérogène condensé où l'on n'introduise, par l'intermédiaire d'une phase gazeuse, qu'un seul constituant auquel nous attribuons le n° 1. La seule variable est le nombre n_1 de mole de 1, d'où $dG = g_1\, dn_1$.

La mesure de g_1 en fonction de n_1 permet d'obtenir, par intégration, la valeur de G pour le système, en fonction de n_1 :

(4) $$G = G(n_1^0) + \int_{n_1^0}^{n_1} g_1\, dn_1.$$

Si la phase gazeuse est constituée de molécules de 1 dont le degré de polymérisation est b fois celui de l'espèce 1 choisie comme constituant, le potentiel chimique g_1 s'exprime en fonction de la pression P de la phase gazeuse et du potentiel chimique standard g_1^0 selon $g_1 = g_1^0 + (RT/b) \ln P$, d'où

$$G = G(n_1^0) + (n_1 - n_1^0)\, g_1^0 + \frac{RT}{b} \int_{n_1^0}^{n_1} \ln P\, dn_1;$$

soustrayant les potentiels chimiques des éléments affectés de leurs coefficients molaires dans le système, on trouve une relation entre les grandeurs de formation

(5) $$\Delta G_f^0(n_1, n_2, \ldots, n_c) = \Delta G_f^0(n_1^0, n_2, \ldots, n_c) + \frac{RT}{b} \int_{n_1^0}^{n_1} \ln P\, dn_1.$$

L'intégrale s'évalue graphiquement à partir des mesures expérimentales de P en fonction de n_1. Des mesures effectuées pour diverses valeurs des

$n_i \neq n_1$ fournissent ΔG_f^0 en fonction de toutes les variables, ce qui permet d'atteindre les potentiels chimiques de tous les constituants par

$$g_i = g_i^0 + \left(\frac{\Delta G_f^0}{\partial n_i}\right)_{\mathrm{TP}\, n_{j\neq i}}.$$

Cette relation est aussi valable en domaine hétérogène qu'homogène.

Application aux oxydes binaires. — Partant d'une mole de métal pur qui fixe x mole d'atomes d'oxygène à une pression d'équilibre P, la relation (5) donne

$$\Delta G^0_{f(\mathrm{MO}_x)} = \frac{\mathrm{RT}}{2}\int_0^x \ln \mathrm{P}\, dx.$$

Une relation de ce type a déjà été préconisée pour résoudre ce problème dans les zones d'homogénéité des oxydes non stœchiométriques [(2), (3)]. Nous l'établissons ici pour toutes les zones d'homogénéité ou d'hétérogénéité rencontrées lors de l'intégration.

On vérifie évidemment que si l'oxyde était formé selon la stœchiométrie $\mathrm{M} + x/2\ \mathrm{O}_2 \Rightarrow \mathrm{MO}_x$, ce qui entraînerait que P soit indépendant de x dans l'intervalle $(0, x)$, on aurait $\Delta G^0_{f(\mathrm{MO}_x)} = (x/2)\ \mathrm{RT} \ln \mathrm{P}$ comme l'établit la thermodynamique des composés définis.

Application aux oxydes ternaires. — Si l'on oxyde un alliage formé de y mole de M pour $1 - y$ mole de N avec x mole d'atomes d'oxygène, on a

$$\Delta G^0_{f(\mathrm{M}_y\mathrm{N}_{1-y}\mathrm{O}_x)} = \Delta G^0_{f(\mathrm{M}_y\mathrm{N}_{1-y})} + \frac{\mathrm{RT}}{2}\int_0^x \ln \mathrm{P}\, dx.$$

Il faut ici connaître les propriétés thermodynamiques de l'alliage.

Si l'on oxyde un mélange formé de y mole de métal pur M en présence de $1 - y$ mole d'un oxyde pur NO, le tout fixant x mole d'atomes d'oxygène on a

$$\Delta G^0_{f(\mathrm{M}_y\mathrm{N}_{1-y}\mathrm{O}_{1-y+x})} = (1 - y)\ \Delta G^0_{f(\mathrm{NO})} + \frac{\mathrm{RT}}{2}\int_0^x \ln \mathrm{P}\, dx.$$

Il faut ici connaître les propriétés thermodynamiques de NO.

Application a la réductuon d'oxydes par un métal volatil. — En ajoutant progressivement un métal volatil V dans un réacteur contenant initialement 1 mole d'oxyde MO_y, on peut déterminer la pression P du métal vapeur V en fonction du nombre x de moles de V fixé. Si l'on va jusqu'à ce que l'oxygène de MO_y soit entièrement passé en y/z mole de VO_z et qu'alors le métal M forme un alliage de composition $\mathrm{MV}_{x-y/z}$, la relation (5) donne

$$\frac{y}{z}\,\Delta G^0_{f(\mathrm{VO}_z)} + \Delta G^0_{f(\mathrm{MV}_{x-y/z})} = \Delta G^0_{f(\mathrm{MO}_y)} + \mathrm{RT}\int_0^x \ln \mathrm{P}\, dx.$$

Ceci permet de déterminer les propriétés de MO_y connaissant celles de VO_z et de l'alliage M, V.

APPLICATION AUX OXYCARBURES. — En prélevant progressivement un nombre de moles z d'oxyde de carbone d'un mélange formé d'une mole d'oxyde MO_2 et de y moles de C et en mesurant la pression P de CO en fonction de z, on obtient, en désignant par G l'enthalpie libre de la phase condensée :

$$dG = g_O \, dn_O + g_C \, dn_C,$$

mais comme les variations des nombres n_O et n_C respectivement d'oxygène O et de carbone C sont liées à celles de z par $dn_O = dn_C = - dz$ et que l'équilibre chimique de CO avec ses éléments impose : $g_{CO} = g_O + g_C$, la relation précédente devient $dG = - g_{CO} \, dz$.

En remplaçant g_{CO} par $g^0_{CO} + RT \ln P$ puis en intégrant et en retranchant les potentiels chimiques standard des éléments, il vient

$$\Delta G^0_{f(MC_{y-z}O_{2-z})} = \Delta G^0_{f(MO_2)} - z \, \Delta G^0_{f(CO)} - RT \int_0^z \ln P \, dz.$$

Cette relation résoud tous les problèmes de détermination des fonctions thermodynamiques des oxycarbures et, lorsque $z = 2$, des carbures. On peut ici aussi déterminer les potentiels chimiques des éléments en dérivant la fonction de formation précédente par rapport à y.

CONCLUSION. — De très nombreux problèmes de détermination de propriétés thermodynamiques de phases complexes sont accessibles en considérant celles-ci comme des solutions et non pas comme des composés définis de la chimie stœchiométrique. Ce principe peut s'appliquer, d'une part à des mesures anciennes restées incomplètement exploitées et d'autre part, à des mesures nouvelles qui peuvent être entreprises dans le but de déterminations thermodynamiques rendues possibles par l'analyse précédente. Diverses applications ont été réalisées et donneront lieu à des publications détaillées.

La méthode précédente peut également s'appliquer aux solutions homogènes mais elle ne constitue alors qu'une variante de plus [(4), (5), (6)] de la méthode de Darken (1); celle que nous exposons a cependant l'avantage de ne pas être perturbée par une quelconque zone d'hétérogénéité plus ou moins connue, complexe ou étendue.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) L. S. DARKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2909-2914.
(2) J. SMILTENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4877-4880.
(3) T. KATSURA et M. HASEGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japàn*, 40, 1967, p. 561-569.
(4) C. WAGNER, *Thermodynamic of Alloys*, Addison-Wesley Publ. Co., 1952.
(5) R. SCHUHMANN, *Acta Metal.*, 3, 1955, p. 219-226.
(6) N. A. GOKCEN, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 401-406.

(*Laboratoire de Thermodynamique chimique et appliquée,*
École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
Institut National Polytechnique de Nancy,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Étude du module de cisaillement et de l'énergie de faute d'empilement d'alliages cuivre-aluminium-zinc.* Note (*) de

Mlle **Marie-Françoise Denanot**, MM. **Jean-Louis Besson**, **Philippe Boch** et **Jean-Pierre Villain**, présentée par M. Pierre Rouard.

Le module de cisaillement est déterminé par une méthode ultrasonore et l'énergie de faute d'empilement à partir des nœuds étendus de dislocations. On met en évidence une double influence de la concentration électronique totale et des proportions relatives d'aluminium et de zinc sur l'énergie de faute; une expression est proposée reliant celle-ci aux énergies des alliages binaires Cu-Al et Cu-Zn.

La composition des alliages a été choisie de manière à n'avoir que des solutions solides; le tableau I indique leurs concentrations atomiques en aluminium et en zinc, ainsi que le nombre d'électrons par atome e/a.

Tableau I

Alliage.......	1	2	3	4
Al (%)..........	11	12,1	10	11,3
Zn (%)..........	0	4,1	10,3	13,1
e/a..............	1,220	1,285	1,305	1,355

La méthode non destructive mise au point pour déterminer le module de cisaillement consiste à mesurer la vitesse de propagation de vibrations ultrasonores. Un transducteur émet des ondes de 6 ou 10 MHz et capte ensuite les signaux réfléchis; les échos, détectés et mis en forme, donnent des impulsions calibrées dont la fréquence est comparée à celle d'un oscillateur rectangulaire de référence. La vitesse de propagation, puis le module, sont ainsi mesurés avec des incertitudes respectives de 0,5 et 2,5 %. On observe sur la figure 1 une diminution progressive de G à mesure que la concentration atomique totale ($C_a = Al + Zn$) de la solution augmente; la courbe obtenue est tout à fait compatible avec les valeurs de G [1] relatives au cuivre (Cu) et au laiton 70-30 (L).

L'énergie de faute d'empilement intrinsèque γ a été déterminée grâce à l'étude par microscopie électronique des nœuds triples étendus de dislocations, seule méthode conduisant à une mesure absolue du rapport γ/G et par suite de γ. Les nœuds sont observés après un écrouissage du métal d'environ 1 %; leur analyse minutieuse permet de sélectionner, pour chaque alliage, 10 à 15 nœuds isolés qui présentent une symétrie satisfaisante au double point de vue de la configuration géométrique et du caractère des dislocations. Pour chaque nœud retenu le rapport sans dimension $\gamma/G\,b$ (b : vecteur de Burgers des partielles) a été calculé à partir des relations de Brown [(2), (3)]; nous avons choisi comme paramètre

géométrique principal la largeur du nœud dont la détermination, certes délicate, est nettement plus rigoureuse que celle du rayon de courbure des dislocations partielles. Le tableau II indique pour les quatre alliages les valeurs moyennes de $\gamma/G\,b$ et de γ; les incertitudes mentionnées correspondent au double de l'écart-type sur la moyenne.

TABLEAU II

Alliage.......	1	2	3	4
$\frac{\gamma}{Gb}$ (10^4)............	13 $\pm$ 1,2	9,3 $\pm$ 0,6	9,2 $\pm$ 0,6	12,7 $\pm$ 2
γ (erg/cm^2)..........	9,1 $\pm$ 0,8	6,4 $\pm$ 0,4	6,4 $\pm$ 0,4	8,2 $\pm$ 1,4

Nous avons représenté sur les figures 2 *a* et 2 *b*, en fonction des concentrations atomique totale (C_a) et électronique (*e*/*a*), les valeurs de γ relatives aux alliages 1, 2, 3 et 4, à une autre solution ternaire A (Al = 4,3 %

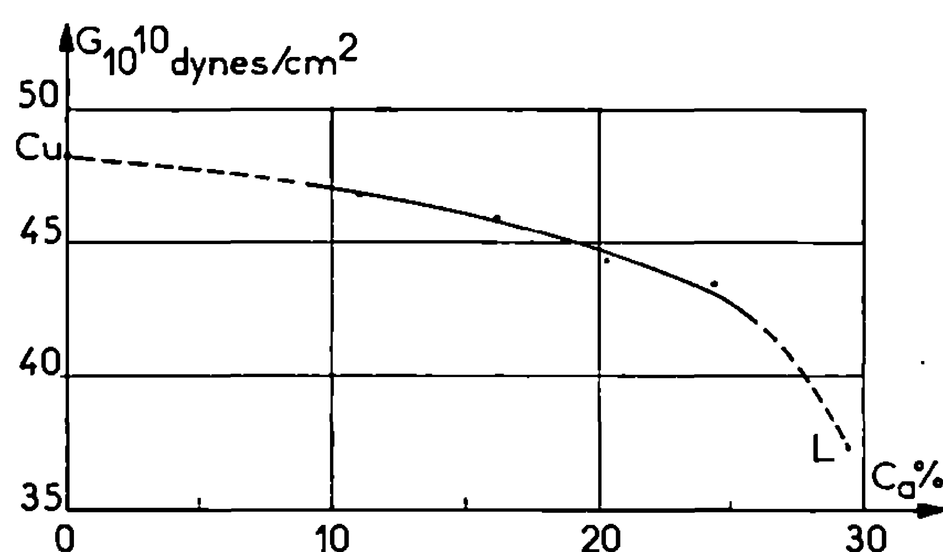


Fig. 1. — Variations du module de cisaillement en fonction de la concentration atomique totale.

et Zn = 22,8 %) étudiée antérieurement [4] et au laiton L [5]. Nous avons également tracé sur ces figures, à partir des résultats rassemblés par Gallagher [5], les variations de γ dans tout le domaine de solubilité des alliages Cu-Al et Cu-Zn. L'énergie de faute de l'alliage 1, binaire, est en très bon accord avec ces données bibliographiques. Les valeurs de γ relatives aux solutions ternaires sont situées entre les courbes correspondant à Cu-Al et à Cu-Zn. L'énergie diminue d'abord légèrement quand la teneur totale croît, puis augmente assez rapidement lorsque l'influence du zinc devient prépondérante (*fig.* 2 *a*). Les variations de γ en fonction de *e*/*a*, présentation qui permet de s'affranchir de l'influence des différences de valence entre les solutés, montre sans ambiguïté que l'énergie de faute des alliages Cu-Al-Zn dépend non seulement de l'apport global d'électrons libres par l'aluminium et par le zinc, mais aussi des proportions relatives des deux éléments (*fig.* 2 *b*). Ce résultat est en bon accord avec le modèle de Tisone, Sundahl et Chin [6] qui, outre le rôle des

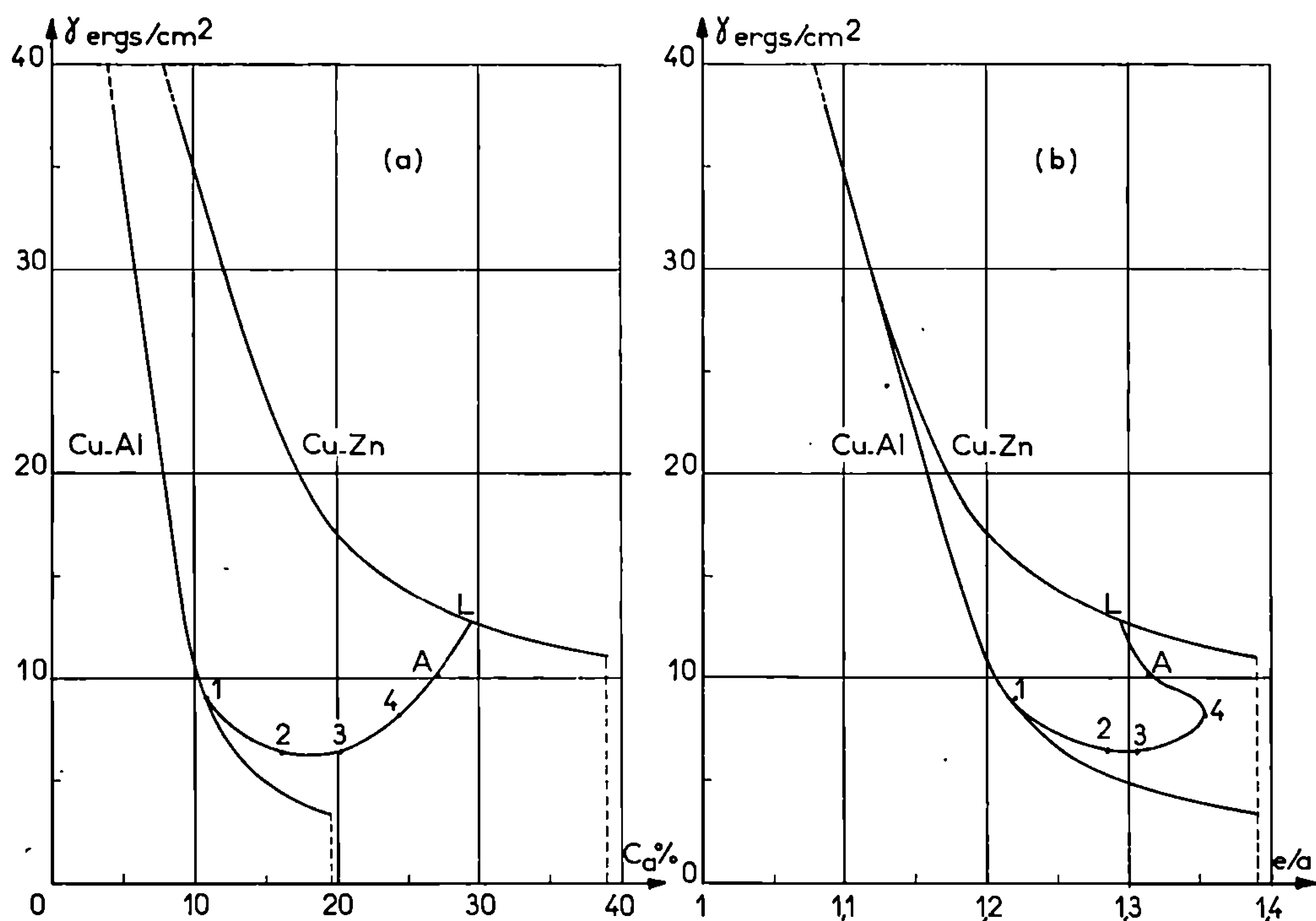


Fig. 2. — Variations de l'énergie de faute d'empilement en fonction des concentrations atomique et électronique.

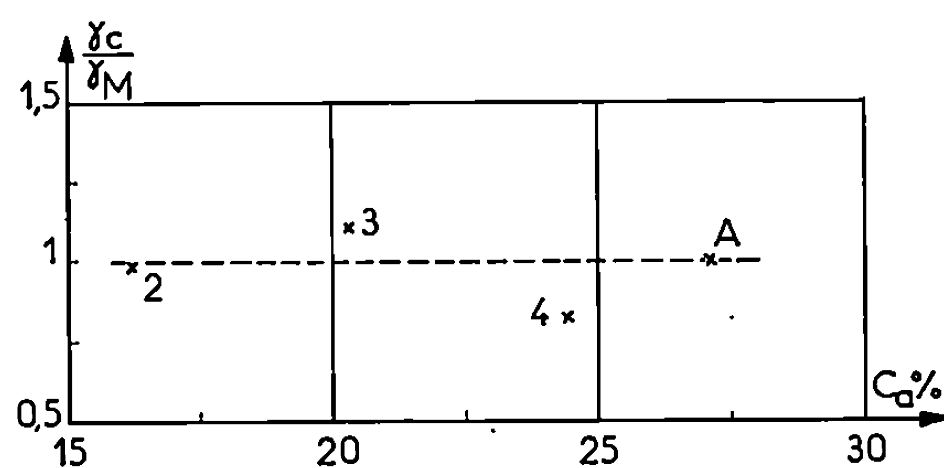


Fig. 3. — Comparaison des valeurs calculées et mesurées de l'énergie de faute d'empilement.

électrons de valence, souligne dans le cas des alliages à base de métaux nobles l'influence probable sur γ du niveau de remplissage de la bande *d* des atomes dissous; l'aluminium, qui possède une bande *d* vide, provoquerait une diminution plus importante de γ que le zinc dont la bande *d* est saturée.

En cherchant à relier l'énergie de faute des solutions ternaires Cu-Al-Zn aux énergies des alliages Cu-Al et Cu-Zn, nous avons été amenés à considérer une expression de la forme

$$\frac{\gamma - \gamma_{\text{Cu-Al}}}{\gamma_{\text{Cu-Zn}} - \gamma_{\text{Cu-Al}}} = \frac{C_a - (\text{Al})_E}{(\text{Zn})_E - (\text{Al})_E} = \frac{2\,C_a}{\frac{e}{a} - 1} - 1,$$

dans laquelle γ_{Cu-Al} et γ_{Cu-Zn} sont les énergies des alliages binaires de même concentration électronique que la solution ternaire et de concentrations atomiques respectives $(Al)_E$ et $(Zn)_E$. Le rapport γ_c/γ_M entre les énergies calculées et mesurées des alliages étudiés, représenté en fonction de C_a sur la figure 3, reste assez voisin de 1 et la relation proposée paraît satisfaisante, au moins en première approximation.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, Butterworths, 1967, p. 708.
(2) L. M. Brown, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 441.
(3) L. M. Brown et A. R. Thölen, *Disc. Faraday Soc.*, 38, 1964, p. 35.
(4) M. F. Denanot, S. K. Bose et J. Caisso, *Colloque de Microscopie électronique*, Lille, mai 1968.
(5) P. C. J. Gallagher, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 2429.
(6) T. C. Tisone, R. C. Sundahl et J. Y. Chin, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 1561.

(*Laboratoire de Métallurgie physique associé au C. N. R. S.,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne*
et
Laboratoire de Physique des vibrations,
123, *rue Albert-Thomas,*
87-*Limoges,*
Haute-Vienne.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Contribution à l'étude du diagramme de phases* Nb Al_3-Al. Note (*) de M. **Alain Wicker**, Mme **Colette Allibert** et M. **Jean Driole** présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs présentent un tracé du liquidus du diagramme binaire Nb Al dans la région Nb Al_3-Al, obtenu par séparation électromagnétique des phases en présence.

Nos études sur le système ternaire Nb Al Si se sont heurtées à la mauvaise connaissance du diagramme d'équilibre de phases binaires Nb Al. L'essentiel des travaux antérieurs concerne les phases solides. Par contre les lignes liquidus indiquées sont purement estimées. Ce sont surtout les

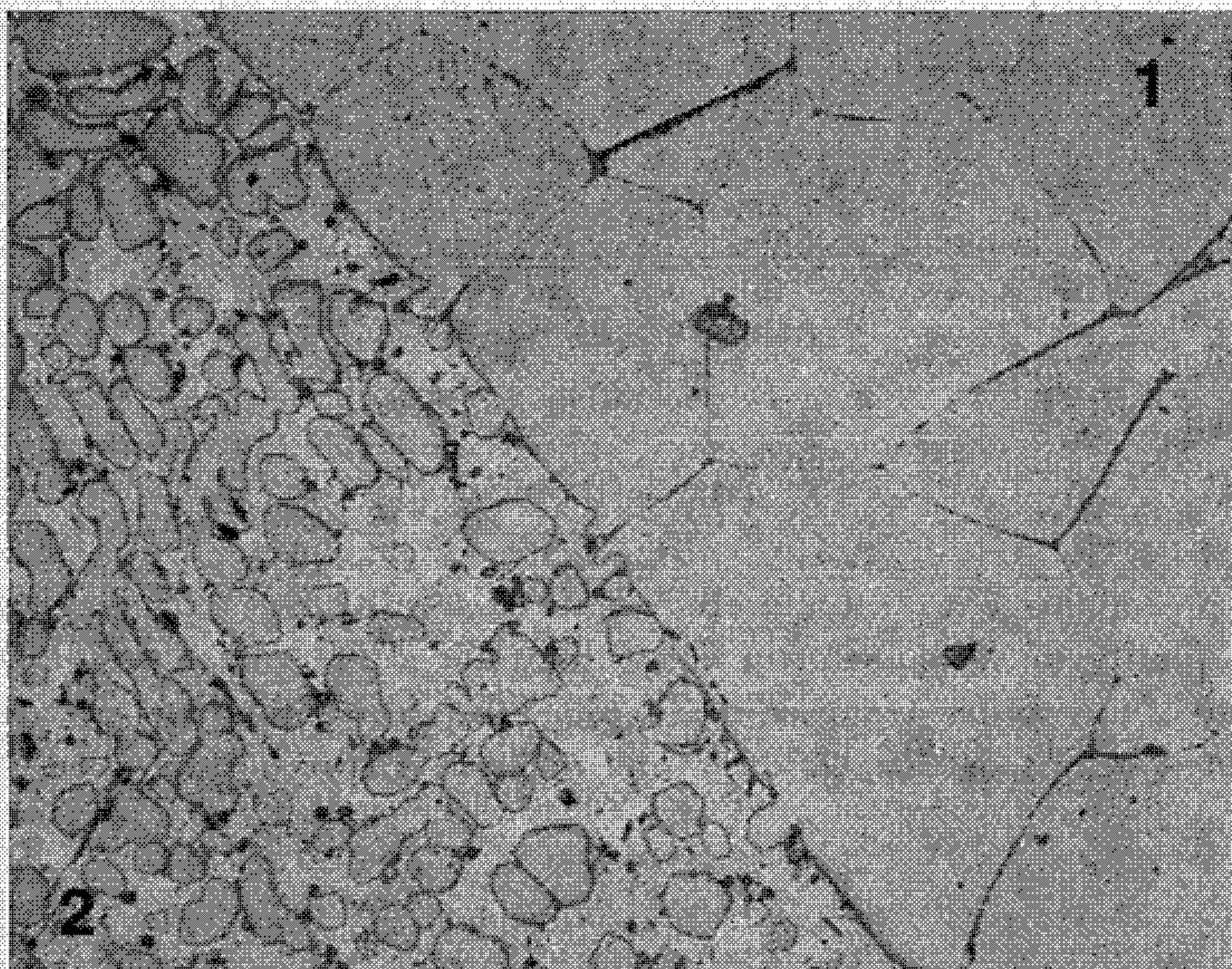


Fig. 1. — Alliage Nb-Al (84,5 at. %) trempé à 1500°C. Attaque HF 5 % (G × 150).

travaux de C. E. Lundin et coll. (1) complétés par G. N. Romani et coll. (2) qui fixent la nature et les domaines d'existence des phases intermédiaires ainsi que les températures des réactions invariantes.

Nous avons, pour notre part, entrepris la détermination de la ligne liquidus dans le domaine de concentration Nb Al_3-Al. Nous avons utilisé à cet effet la méthode de séparation électromagnétique suivie de trempe

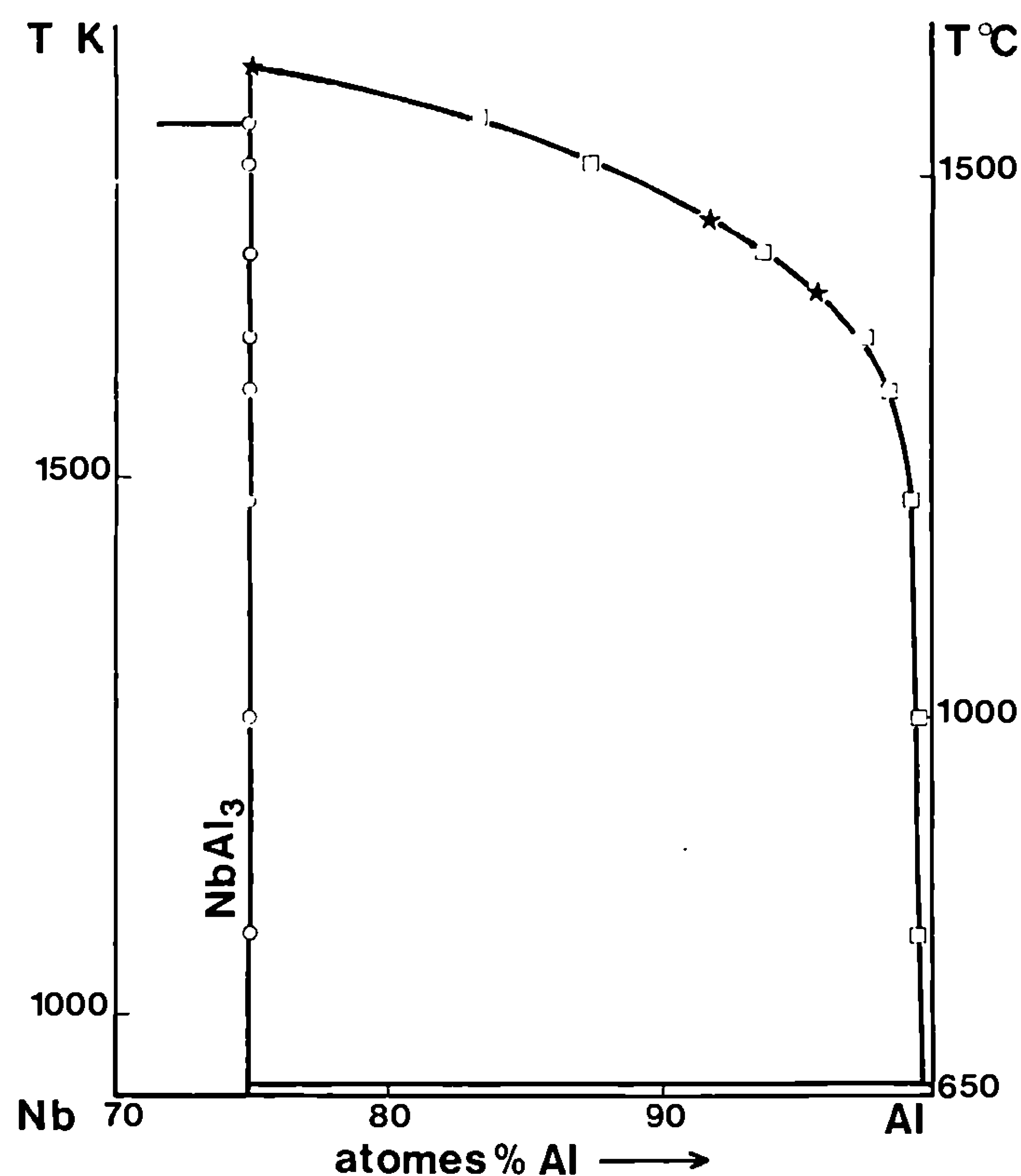


Fig. 2. — Séparation des phases.
○ Phase solide; □ Phase liquide.
★ Analyse thermique.

décrite précédemment [3]. La micrographie, ci-jointe (*fig.* 1), permet d'apprécier la qualité de la séparation des deux phases : 1, phase solide $NbAl_3$ trempée; 2, structure trempée de la phase liquide homogène en équilibre à 1500°C : grains de $NbAl_3$ dans une matrice d'aluminium.

TABLEAU

T (°K)	Phase liquide (atomes % Al)	Phase solide (atomes % Al)
1073	99,5	75,0
1273	99,5	75,0
1473	99,4	75,0
1573	98,5	75,0
1623	97,7	75,0
1663 (*)	95,8	—
1703	94,0	75,0
1728 (*)	91,8	—
1783	87,5	75,0
1823	83,5	75,0

(*) Points d'analyse thermique intégrale.

Quelques alliages, étudiés par analyse thermique intégrale, ont fourni des résultats en bon accord avec ceux qui sont issus de la méthode de séparation électromagnétique; l'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau. Le tracé du diagramme de la figure 2 met en évidence un liquidus de pente très importante du côté de l'aluminium; ceci est à rapprocher du comportement du molybdène vis-à-vis de l'aluminium ([4]).

Les analyses des phases solides ont été faites par diffraction des rayons X et à la microsonde électronique. Dans ce dernier cas l'application d'un nouveau programme de calcul des corrections a permis de vérifier que le composé intermétallique Nb Al_3 ne possède pas de domaine de non stœchiométrie détectable. L'analyse chimique des phases liquides trempées a été réalisée au laboratoire d'Analyses, de Recherches et d'Essais chimiques ([5]), par une méthode originale basée sur l'absorption atomique, travail indépendant qui fera l'objet d'une publication spécialisée.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) C. E. LUNDIN et A. S. YAMAMOTO, *Trans. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 863-872.

([2]) G. N. ROMANI, S. M. KUZNETSOVA, YA. N. KURANOV et N. S. VOROBEVA, *Vestn. Mosk. Univ., Fiz., Astion.*, 23, n° 6, 1968, p. 101-103.

([3]) C. ALLIBERT, A. WICKER, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Rev. Inter. Hautes Tempér. et Réfract.*, n° 1, 7, 1970, p. 45-50.

([4]) F. A. SHUNK, *Constitution of binary alloys*, 2nd supplement, Me Graw-Hill, Book Comp., New-York, 1969, p. 30.

([5]) E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble.

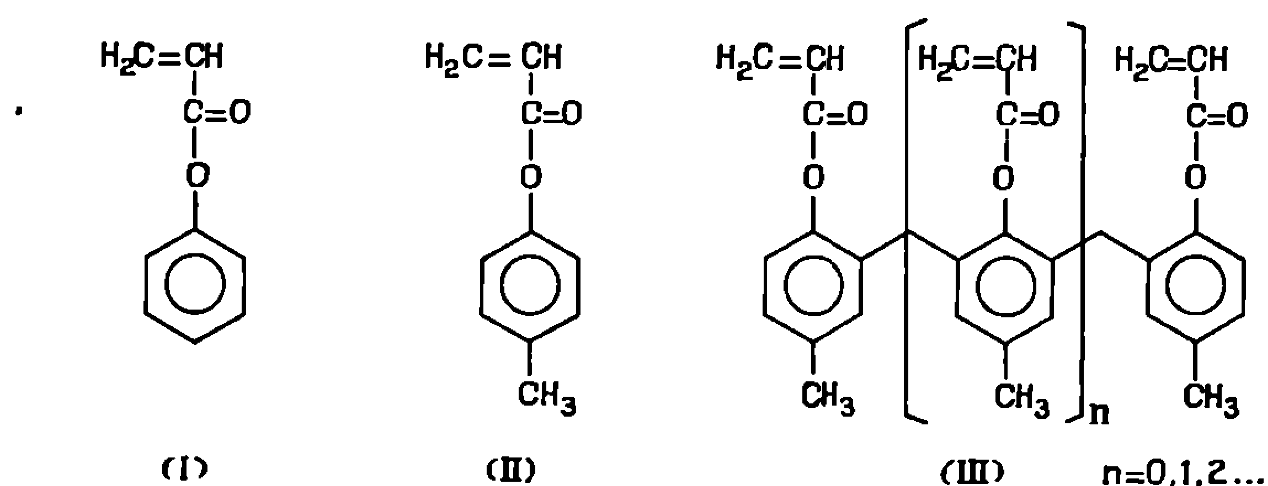
(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de l'acrylate de phényle et de l'acrylate de p-crésyle.* Note (*) de MM. **Hermann Kämmerer**, **Henri Gueniffey** et **Christian Pinazzi**, transmise par M. Georges Champetier.

Les acrylates de phényle et de *p*-crésyle ont été polymérisés en utilisant comme amorceur le butyllithium dans le toluène à — 50°C ou l'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans le benzène à 80°C. Les polymères obtenus sont hydrolysés en acides polyacryliques ou réduits par $LiAlH_4$ en alcools polyallyliques qui peuvent être totalement acétylés.

Les acrylates de phényle (I) et de *p*-crésyle (II) sont les premiers termes d'une série de matrices phénoliques à 2, 3, 4, ... noyaux de structure (III). En utilisant des solutions très diluées de ces acrylates (I) ou (II) dans le benzène à 80°C, en présence de AIBN en excès, il est possible d'éviter la polymérisation, un radical provenant de l'amorceur se fixant sur chaque carbone de la double liaison acrylique. Dans des conditions expérimentales identiques, il est possible de limiter strictement la polymérisation à la longueur de la matrice (III) [cyclooligomérisation [1], [2]] puis, par hydrolyse, d'obtenir des acides polyacryliques oligomères à bas poids moléculaire, de tacticité définie. La polymérisation vraie de ces dérivés acryliques n'a pas encore été réalisée, c'est pourquoi nous l'avons étudiée sur les acrylates de phényle (I) et de *p*-crésyle (II).

Tableau I



Les acrylates (I) et (II) sont obtenus par action du chlorure d'acryloyle sur le phénol correspondant, en solution dans le benzène, avec la quantité stœchiométrique de triéthylamine [3]. Après séparation du chlorhydrate d'amine, de l'excès de chlorure d'acide et du phénol n'ayant pas réagi, les esters sont distillés sous pression réduite; ils se présentent sous forme de liquides huileux, incolores. Leur caractérisation a été faite par spectrographie de RMN (60 MHz), en infrarouge et par microdétermination C,H. Les données spectrographiques et analytiques figurent au tableau II.

La polymérisation radicalaire des esters (I) et (II) — AIBN dans le benzène à 80°C pendant 18 h — donne des taux de conversion de 70 % pour

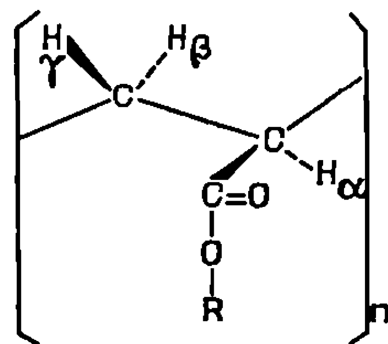
TABLEAU II

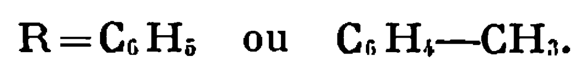
	(I)		(II)	
RMN (en τ) :				
Proton aryle	entre 2,5 et 3,05		doublet à 2,95	
» vinylique	entre 3,5 et 4,32		entre 3,55 et 4,3	
» méthyle	–		7,73	
Infrarouge :				
C=C	1640 cm^{-1}		1640 cm^{-1}	
C=O	1750 »		1750 »	
	C	H	C	H
Microdéterminations :				
Trouvé %	72,71	5,61	73,82	5,98
Calculé %	72,97	5,40	74,07	6,17

(II) et de 60 % pour (I). Les polymères obtenus sont des poudres blanches dont le point de fusion varie de 80 à 100°C, et dont les masses moléculaires moyennes en nombre atteignent 15 000. Ils sont solubles dans les hydrocarbures aromatiques, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans les alcools. Les microdéterminations C,H et la spectrographie de RMN (100 MHz) donnent les résultats groupés dans le tableau III.

TABLEAU III

	Trouvé %		Calculé %	
	C	H	C	H
Microdéterminations C, H :				
Polyacrylate de phényle	72,63	5,37	72,97	5,40
» de *p*-crésyle	73,78	5,96	74,07	6,17




$R = C_6H_5$ ou $C_6H_4—CH_3$.

	H_α	H_β	H_γ	CH_3
Données spectrographiques, RMN (en τ) :				
Polyacrylate de phényle	6,60 à 7,09	7,64 à 8,3	7,09 à 7,64	
» de *p*-crésyle	6,60 à 7,09	7,64 à 8,3	7,09 à 7,64	7,64 à 8,3

La spectrographie de RMN a été faite sur des échantillons en solution dans l'orthodichlorobenzène à 150°C. Les pics des protons CH et CH_2 de la chaîne permettant de déterminer la tacticité des polyacrylates obtenus [([4]), ([5]), ([6])].

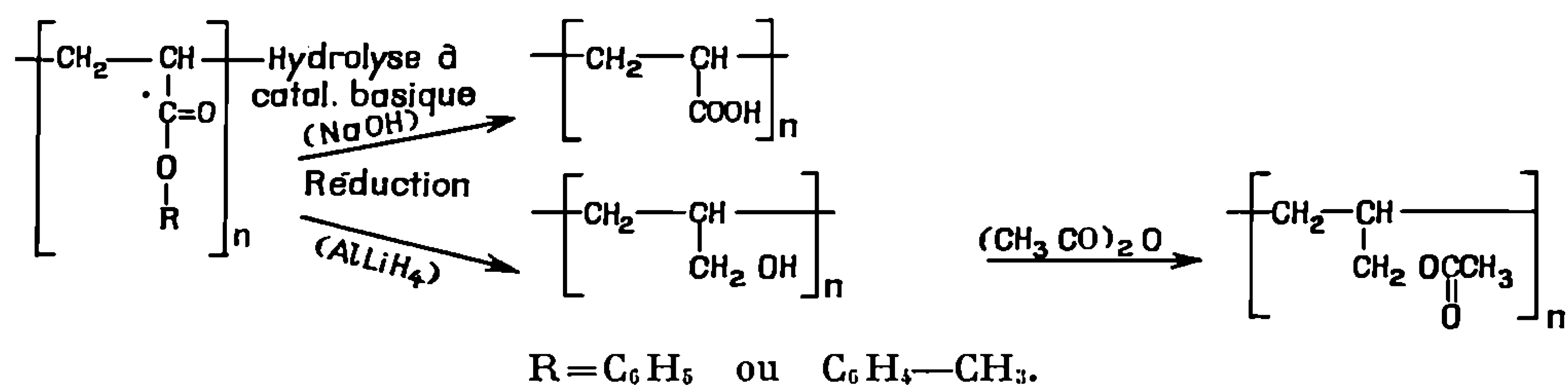
Dans un polymère isotactique, les aires déterminées par les pics des protons H_α, H_β et H_γ sont égales, ces trois protons étant soumis à des influences différentes de la part de la fonction ester. Si le polymère est atactique, une partie des protons H_γ est soumise aux mêmes couplages que H_β, d'où diminution de l'aire sous les pics H_γ.

D'après les résultats obtenus, la polymérisation radicalaire des acrylates de phényle et de *p*-crésyle donne donc des polymères atactiques.

La polymérisation anionique par le butyllithium dans le toluène à —50°C pendant 6 h est caractérisée par de faibles taux de conversion : 30 à 40 % pour l'acrylate de *p*-crésyle (II), 15 % pour l'acrylate de phényle (I). La spectrographie de RMN montre que dans le polyacrylate de *p*-crésyle, les aires sous les pics H_α et H_γ sont pratiquement égales et qu'il en est de même pour les aires sous les pics H_α, H_β, H_γ dans les polyacrylates de phényle. Ces polymères sont donc principalement isotactiques.

La spectrographie dans l'infrarouge ne permet pas de déterminer la tacticité de ces macromolécules, ceci a déjà été mentionné à propos des polyacrylates de méthyle par d'autres auteurs ([7]).

Les modifications chimiques réalisées sur ces polyacrylates portent sur la fonction ester qui est hydrolysée par la soude ou réduite par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne.



R=C_6H_5 ou C_6H_4—CH_3.

L'hydrolyse basique des polyacrylates (I) et (II) a été faite selon la technique utilisée par Furukawa ([8]) sur des acrylates de méthyle. Le sel de sodium n'a pas été isolé, mais traité directement par l'acide chlorhydrique concentré en excès qui précipite l'acide polyacrylique. Le spectre infrarouge montre la disparition des bandes d'absorptions dues à la fonction ester et la bande du carbonyle est déplacée de 1750 à 1720 cm^{-1}.

La réduction des polyacrylates de phényle et de *p*-crésyle par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne au reflux est réalisée en 2 h, selon la technique que nous avons déjà utilisée pour la réduction des polyméthacrylates de *p*-créyle ([9]). Les alcools polyallyliques obtenus sont insolubles dans le benzène et dans l'éther oxyde d'éthyle, solubles dans le méthanol

et la pyridine. Leur spectre infrarouge montre un pic à 3 300 cm^{-1} (oxhydryle) et une absorption importante à 1030 cm^{-1} (alcool primaire). L'étude de leur tacticité est en cours.

Ces polyalcools, en solution dans la pyridine, sont traités par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sec. Après plusieurs jours de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel est chauffé à 50°C pendant 4 h. Après refroidissement, l'acétate du polyalcool est précipité dans l'eau et purifié par dissolution dans le tétrahydrofuranne suivie de reprécipitation dans l'eau. Séché sous vide, il donne une poudre blanche : C % = 59,52; H = 7,85; calculé : C % = 59,98; H % = 8,05. Le spectre infrarouge montre la disparition des bandes OH et CH_2OH à 3 300 et 1 030 cm^{-1} et l'apparition d'une bande carbonyle à 1720 cm^{-1}.

La polymérisation des dérivés acryliques et méthacryliques (III) (cyclopolymérisation) est en cours. D'autre part, des transformations chimiques des alcools polyallyliques obtenus lors de la réduction des polyacrylates (I) et (II), sont étudiées.

(*) Séance du 5 avril 1971.

(1) H. Kämmerer et N. Önder, *Makromoleculare Chem.*, 111, 1968, p. 67.

(2) H. Kämmerer et A. Jung, *Makromoleculare Chem.*, 101, 1967, p. 284.

(3) H. Kämmerer, A. Jung et J. S. Shukla, *Makromolecular Chem.*, 107, 1967, p. 259.

(4) K. Matsuzaki, A. Ishida et N. Tateno, *J. Polymer Sc.*, C, 16, 1967, p. 2111.

(5) P. Monjol, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1021.

(6) K. Matsuzaki, T. Uryu et A. Ishida, *J. Polymer Se.*, C, 16, 1967, p. 2099.

(7) K. Matsuzaki, T. Uryu et A. Ishida, *J. Polymer Se.*, A I, 5, 1967, p. 2167.

(8) T. Makimoto, T. Tsuruta et J. Furukawa, *Makromoleculare Chem.*, 50, 1961, p. 116.

(9) H. Gueniffey, H. Kämmerer et C. Pinazzi, *Makromoleculare Chem.*, 136, 1970, p. 173.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Mainz,
et
Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire route de Laval, 72-Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul variationnel des constantes de couplage entre spins nucléaires.* Note (*) de MM. **Jacques Paviot** et **Jean Hoarau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On calcule, par la méthode des variations, le terme de contact de Fermi. Le procédé consiste à minimiser l'énergie de self-couplage. Les paramètres ainsi déterminés servent à l'évaluation de la constante de couplage. Cette méthode est appliquée au calcul de la constante de couplage de l'hydrogène deutérié.

Nous n'envisagerons ici que la contribution de l'opérateur de contact de Fermi [1] qui est de beaucoup la plus importante. Celle-ci s'écrit avec les notations habituelles :

(1) $$H_1 = \frac{2 e\hbar^2}{3 mc} \sum_N \sum_j \gamma_N A_{jN} \vec{S}_j . \vec{I}_N,$$

(2) $$A_{jN} = 4 \pi \delta (r_{jN}).$$

Les sommations sur N et j portent respectivement sur les noyaux de moment cinétique de spin $\vec{I}_N$ et sur les électrons de spin $\vec{S}_j$. $\delta(r_{jN})$ est la fonction de Dirac.

Compte tenu de cette perturbation, l'énergie d'un système moléculaire à couches complètes peut se mettre sous la forme

$$E = E_0 + \sum_N \sum_{N' \geq N} E_{NN'} \vec{I}_N . \vec{I}_{N'}$$

où E_0 est l'énergie du système non perturbé. Les coefficients E_{NN} et $E_{NN'}$ correspondent respectivement au self-couplage du noyau N et au couplage entre les noyaux N et N'.

Les termes de self-couplage calculés avec l'opérateur précédent sont infinis [2] et les différents auteurs ayant appliqué la méthode variationnelle à ce problème se sont contentés de minimiser l'énergie de couplage $E_{NN'}$. En réalité, les méthodes proposées, imposant pour chaque paramètre variationnel a_i la condition

$$\frac{\partial E_{NN'}}{\partial a_i} = 0,$$

ne conduisent pas à un minimum, mais à une énergie stationnaire. Il s'ensuit que l'on n'observe aucune convergence en ajoutant des termes supplémentaires à la fonction de variation et que ces calculs semblent sans signification.

Récemment Power et Pitzer [3] ont montré que les termes de self-couplage calculés étaient finis si on remplaçait dans (1), A_{jN} par l'opérateur

(3) $$A_{jN} = \frac{r_0}{r_{jN}^2 (r_{jN} + r_0)^2},$$

obtenu par Blinder [4] à partir de l'équation de Dirac.

Gregson, Hall et Rees ([5]) ont proposé de paramétrer cette dernière fonction en posant

(4) $$A_{jN} = \frac{1}{r_0\, r_{jN}^2}\, e^{-\frac{r_{jN}}{r_0}},$$

où r_0 est une constante de l'ordre de grandeur du diamètre nucléaire ($r_0 \simeq 1{,}4089.10^{-13}$ cm). Une telle fonction permet de calculer également des termes de self-couplage finis et conduit à des calculs plus simples.

Principe de la méthode. — Les calculs sont conduits de manière analogue à ceux exposés dans un travail antérieur ([6]). On part d'une fonction d'onde perturbée :

(5) $$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{4\,e}{3\,c}\sum_{N}\sum_{j}\gamma_N\, f_{jN}\, \vec{S}_j.\vec{I}_N\,|\psi_0\rangle,$$

dans laquelle $|\psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule supposée fonction propre de l'opérateur du système non perturbé. f_{jN} une fonction des coordonnées d'espace de l'électron j dont la forme a été suggérée par la résolution du problème atomique :

(6) $$\begin{cases} f_{jN} = a_1^N\, U_{jN} + a_2^N \operatorname{Log} r_{jN} + a_3^N\, r_{jN} + \ldots, \\ U_{jN} = \displaystyle\int_{r_{jN}}^{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{s}{r_0}}}{s^2}\, ds. \end{cases}$$

Nous avons utilisé cette expression avec l'opérateur (4) pour calculer E_{NN}. Dans certaines intégrales de $E_{NN'}$, nous avons remplacé U_{jN} par $1/r_{jN}$ et l'opérateur (4) par la forme (2). Ceci simplifie les calculs sans nuire à la précision.

La nouveauté de la méthode tient au fait que, au lieu de minimiser l'énergie de couplage :

$$\begin{aligned} E_{NN'} = -\frac{8\,e^2\,\hbar^2}{27\,mc^2}\,\gamma_N\,\gamma_{N'}\sum_{l,j}\Big\{ & \langle\psi_0|\, f_{jN}\,[\Delta_l, f_{lN'}]\,\vec{S}_j.\vec{S}_l\,|\psi_0\rangle \\ & + \langle\psi_0|\, f_{jN'}\,[\Delta_l, f_{lN}]\,\vec{S}_j.\vec{S}_l\,|\psi_0\rangle \\ & - 2\,\langle\psi_0|\,(f_{jN}\,A_{jN'} + f_{jN'}\,A_{lN})\,\vec{S}_j.\vec{S}_l\,|\psi_0\rangle\Big\}, \end{aligned}$$

on détermine les paramètres variationnels a_i^N en minimisant l'énergie de self-couplage :

$$E_{NN} = -\frac{8\,e^2\,\hbar^2}{27\,mc^2}\,\gamma_N^2\sum_{l,j}\Big\{\langle\psi_0|\, f_{jN}\,[\Delta_l, f_{lN}]\,\vec{S}_j.\vec{S}_l\,|\psi_0\rangle - 2\,\langle\psi_0|\, f_{jN}\,A_{lN}\,\vec{S}_j.\vec{S}_l\,|\psi_0\rangle\Big\}.$$

On peut remarquer en effet que, par suite de l'ordre de grandeur très différent de ces deux termes, le résultat est sensiblement le même que

celui que l'on aurait obtenu en minimisant l'énergie totale du second ordre.

RÉSULTATS. — Nous avons effectué, à l'aide des relations précédentes, le calcul de la constante de couplage de la molécule d'hydrogène deutérié. La fonction d'onde non perturbée utilisée est celle de Weinbaum [7] avec une charge nucléaire effective $\alpha = 1{,}193$ et une distance interatomique égale à 1,398 u. a. Les résultats, pour différentes fonctions de variation, sont mentionnés dans le tableau suivant :

Fonction de variation	Constante de couplage (Hz) J_{II}	Constante de self-couplage $J_{\text{II}} \times 10^{-7}$ (Hz)
$a_1^{\text{II}} U_{1\text{II}}$	+11,00	—0,290 801 358
$a_1^{\text{II}} U_{1\text{II}} + a_2^{\text{II}} \operatorname{Log} r_{1\text{II}}$	+39,44	—0,290 828 786
$a_1^{\text{II}} U_{1\text{II}} + a_2^{\text{II}} \operatorname{Log} r_{1\text{II}} + a_3^{\text{II}} r_{1\text{II}}$	+50,76	—0,290 830 380
$a_1^{\text{II}} U_{1\text{II}} + a_2^{\text{II}} \operatorname{Log} r_{1\text{II}} + a_3^{\text{II}} r_{1\text{II}} + a_4^{\text{II}} z_{1\text{II}}$	+61,64	—0,290 836 758
$a_1^{\text{II}} U_{1\text{II}} + a_2^{\text{II}} \operatorname{Log} r_{1\text{II}} + a_3^{\text{II}} r_{1\text{II}} + a_4^{\text{II}} z_{1\text{II}} + a_5^{\text{II}} r_{1\text{II}}^2$	+63,92	—0,290 836 944

On peut remarquer la convergence très rapide de la constante de self-couplage qui tend vers une valeur légèrement différente de celle obtenue pour l'atome :

$$-0{,}199819.10^7 \text{ Hz} \quad \text{pour} \quad \alpha = 1,$$
$$-0{,}229508.10^7 \text{ Hz} \quad \text{pour} \quad \alpha = 1{,}193.$$

La constante de couplage semble converger de façon satisfaisante, mais un peu plus lentement. Elle est plus élevée que le résultat expérimental (42,94 Hz). Cette différence peut être due à l'imperfection de la fonction de Weinbaum ou à une influence relativement importante de la forme de l'opérateur H_1. Dans ce dernier cas, il conviendrait peut-être de remplacer la constante r_0 par une valeur plus appropriée.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) E. FERMI, *Z. Physik*, 60, 1930, p. 320.
(2) C. SCHWARTZ, *Ann. Phys.* (U. S. A.), 6, 1959, p. 156.
(3) J. D. POWER et R. M. PITZER, *Chem. Phys. Letters*, 8, 1971, p. 615.
(4) S. M. BLINDER, *J. Mol. Spectry.*, 5, 1960, p. 17.
(5) M. J. GREGSON, G. G. HALL et D. REES, *J. Phys.*, B : *Atom. Mol. Phys.*, 3, 1970, p. 1195.
(6) J. PAVIOT et J. HOARAU, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1396; J. PAVIOT, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1269.
(7) S. WEINBAUM, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 593.

(*Laboratoire de Chimie physique A,*
Faculté des Sciences
de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes* Tl_2S-L_2S_3 (L = *lanthanides et yttrium*). Note (*) de M. **Siméon Kabré**, Mme **Maud Julien-Pouzol**, Mlle **Micheline Guittard**, MM. **François Chopin** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description d'une nouvelle famille de composés, de formule générale $TlLS_2$ (L = Sm à Lu et Y), monocliniques, de groupe spatial B 2, B *m* ou B2/*m*. Étude d'une solution solide cubique type Th_3P_4, formée au voisinage des sulfures L_2S_3 des trois premiers lanthanides.

Le sulfure de thallium Tl_2S réagit, dans des conditions décrites plus loin, sur les sulfures L_2S_3 des terres rares, en formant des composés de formule générale $TlLS_2$. Ces combinaisons ne se produisent pas dans le cas des lanthanides légers, mais seulement du samarium au lutétium, et avec l'yttrium.

Le sulfure de thallium Tl_2S_3 réagit dans les mêmes conditions en donnant naissance aux mêmes composés, mais avec la libération de soufre : nous n'avons donc pu obtenir que des dérivés du thallium monovalent.

Ces composés peuvent être préparés par union directe des trois éléments, ou par union des deux sulfures constituants dont le mélange a été préalablement comprimé à 6 t/cm². On opère en ampoule de silice scellée sous vide. A 700°C, la combinaison est totale en 24 h. Nous laissons habituellement les produits revenir lentement à la température ambiante dans le four. Ainsi préparés, ils sont frittés et présentent une cristallisation confuse.

Le sulfure de thallium est lui-même préparé par union des éléments, en ampoule de silice, à 600°C. L'usage de thallium métallique nécessite certaines précautions, en raison de son oxydation rapide au contact de l'air. Le métal est décapé par l'acide sulfurique au 1/3, rincé à l'eau distillée et à l'alcool et introduit rapidement dans un tube de silice préalablement taré. On sèche sous vide et on introduit de l'azote sec dans le tube. On pèse, et on ajoute les quantités stœchiométriques de soufre ou des deux autres constituants. On scelle sous vide.

Tous les composés $TlLS_2$ sont stables dans un large intervalle de température. Leur chauffage à 1000°C suivi de trempe, ou des recuits prolongés à 500°C ne modifient pas la nature des phases. Aucune trace de fusion n'est observée jusqu'à 1000°C.

Ils ne paraissent pas s'altérer au contact de l'air.

Ils possèdent tous le même système cristallin.

Des monocristaux de $ErTlS_2$ ont été extraits d'un produit préparé par union de Er_2S_3, de thallium et de soufre pris en proportions stœchiométriques, chauffé 24 h vers 350°C, 48 h à 650°C et refroidi lentement dans

le four. Ces cristaux se présentent sous deux aspects, en plaquettes transparentes brun clair ou en fines aiguilles brillantes de la même couleur.

Une plaquette monocristalline a été étudiée par la méthode de Weissenberg. Les taches de diffraction décrivent un réseau monoclinique de paramètres :

$$a = 6{,}96 \text{ Å}, \quad b = 15{,}94 \text{ Å}, \quad c = 4{,}02 \text{ Å}, \quad \gamma = 109^{\circ}{,}73.$$

On remarque que les paramètres a et c sont entre eux dans le rapport $\sqrt{3}$, bien qu'aucune interprétation dans un système de symétrie 6 ou 3 ne soit possible. Les seules conditions d'extinction observées sont telles que $h + l = 2n$. Les groupes spatiaux possibles sont donc B 2, B m ou B2/m. La densité mesurée vaut 7,35. La masse spécifique calculée en plaçant quatre masses formulaires par maille est de 7,50 g/cm³.

La structure cristalline est en cours d'étude.

Les paramètres réticulaires ont été calculés à partir de diagrammes Debye et Scherrer effectués avec une anticathode de chrome, à l'aide d'un programme des moindres carrés utilisant les raies 040, 200, 121, $\bar{3}11$, 080 et 400. Les paramètres a et c décroissent régulièrement lorsque le rayon de la terre rare diminue. Au contraire, le paramètre b augmente très légèrement. Ces variations opposées permettent de prévoir une forte anisotropie de la structure.

Solutions solides de type Th_3P_4. — Alors que les premiers éléments de la famille des lanthanides ne forment pas de combinaison $TlLS_2$, ils sont les seuls à donner des solutions solides de type Th_3P_4.

Tableau

Paramètres des composés $LTlS_2$

$LTlS_2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ
Sm..........	7,19	15,83	4,13	110,47
Eu..........	7,16	15,86	4,12	110,12
Gd..........	7,11	15,88	4,10	109,79
Tb..........	7,09	15,89	4,07	110,21
Dy..........	7,05	15,88	4,06	110,20
Ho..........	6,99	15,89	4,04	109,52
Er...........	6,96	15,93	4,02	109,73
Tm..........	6,93	15,93	4,01	109,52
Yb..........	6,92	15,94	4,01	110,83
Lu..........	6,90	15,94	3,98	109,57
Y...........	7,04	15,96	4,04	110,19

Nous avons déterminé l'étendue des domaines en suivant la variation du paramètre de la maille cubique pour diverses compositions intermédiaires. Ces domaines partent des sulfures L_2S_3, mais n'atteignent pas la composition TlL_5S_8 (16,6 at. Tl %) qui correspondrait au remplissage de tous les sites cationiques du réseau du sulfure L_2S_3 (qui, en réalité,

devrait s'écrire $L_{8/3}\square_{1/3}S_4$). Leur étendue décroît en avançant dans la famille des lanthanides :

	a (Å) L_2S_3	a (Å) limite	Composition limite (at. Tl %)
Système La_2S_3-Tl_2S.....	8,731	8,806	10,0
» Pr_2S_3-Tl_2S.....	–	8,643	8,3

Avec le néodyme, la variation de paramètre n'est plus mesurable et la solution solide, si elle existe, a une étendue extrêmement faible. Nos résultats sont donc en opposition avec ceux récemment publiés ([1]) où le composé Tl La_5S_8 est décrit dans le type Th_3P_4.

(*) Séance du 3 mai 1971.

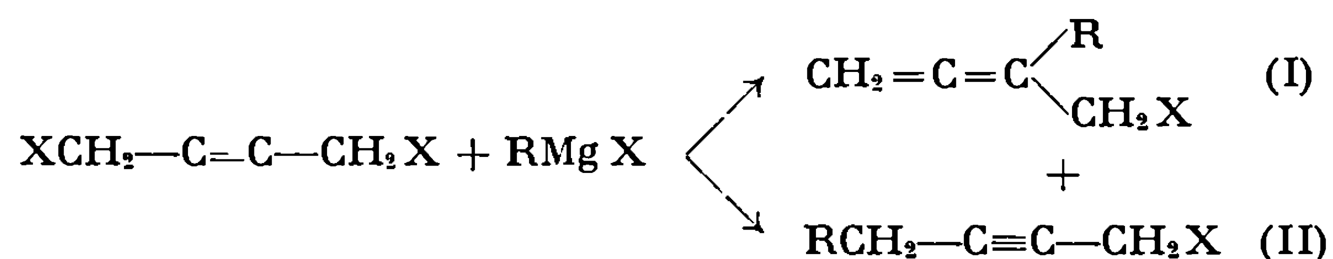
([1]) F. E. Poltman et H. Hahn, *Naturwis.*, 58, 1971, p. 51.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition propargylique dans les mono-réactions d'un organométallique sur un dihalogéno-1.4 butyne-2 : influence du métal et de la température.* Note (*) de MM. **Jean Iossiphides**, **Clément Troyanowsky** et **Antoine Tsamantakis**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action d'un organolithien en défaut sur un dihalogéno-1.4 butyne-2 est très différente de celle des organomagnésiens : en gros, elle donne lieu à une transposition propargylique là où les réactions magnésiennes se font sans transposition, et réciproquement. Les proportions respectives d'allénique et d'acétylénique varient avec la température.

L'atome de brome ou de chlore des α-halogénoallènes (I) est moins réactif que celui du dihalogéno-1.4 butyne-2 correspondant à partir duquel il est préparé. C'est pourquoi l'introduction d'un défaut d'un organométallique dans le dibromo-1.4 butyne-2 (D. B. B.) ou le dichloro-1.4 butyne-2 (D. C. B.) ne met en réaction qu'un seul des halogènes. La réaction des magnésiens aliphatiques se fait ainsi avec une transposition propargylique presque totale ([1]), sauf pour le bromure de méthylmagnésium, qui forme de façon prépondérante un produit non transposé, le bromo-1 pentyne-2 ([1]) :



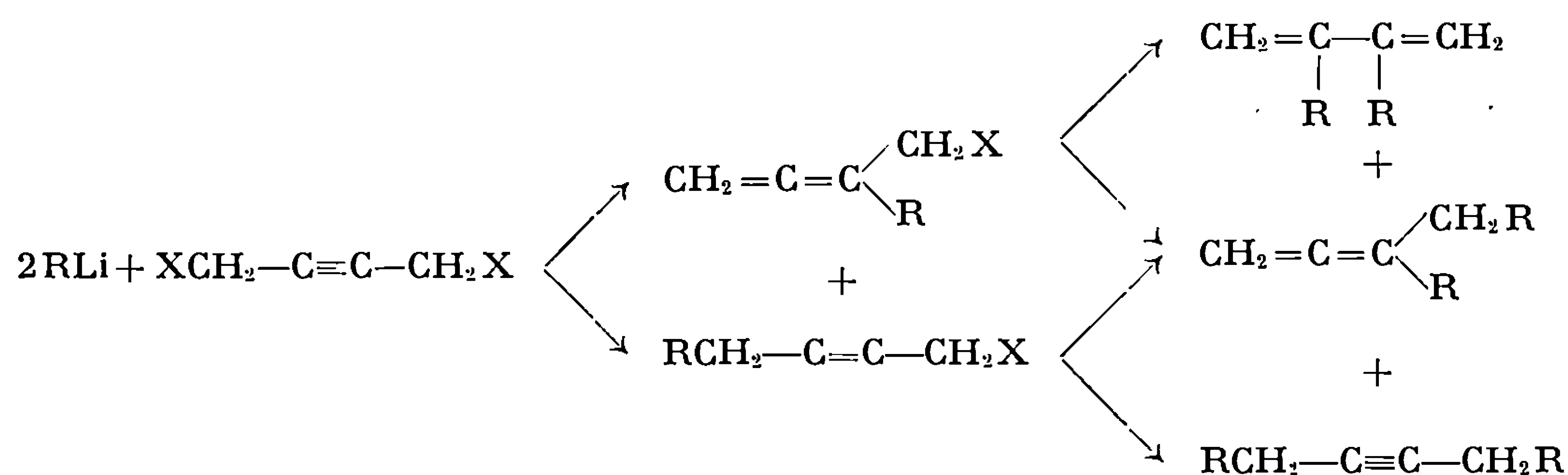
Nous avons confirmé récemment que les réactions et taux de transposition étaient les mêmes avec le D. C. B. et le D. B. B. ([2]). L'obtention des chlorures (I) présente donc un caractère aussi général que celle des bromures. Ils se forment plus lentement que ces derniers, mais présentent l'avantage d'une bien plus grande stabilité.

Mais le caractère général de cette réaction n'est sans doute valable que pour des conditions expérimentales bien définies, qui sont ici le travail en milieu éthéré, à des concentrations approximativement molaires, à des températures comprise entre — 10°C et le reflux de l'éther. En effet, si l'on connaît aujourd'hui de multiples exemples de transposition propargylique, les données dont on dispose ne permettent guère de prévoir quand et dans quelles proportions cette transposition se manifestera. Les résultats apparemment contradictoires sont nombreux, et l'on peut rappeler, exemple parmi d'autres, que le bromure de méthylmagnésium réagit sans transposition sur le D. B. B. ou le D. C. B., alors que ses homologues provoquent une transposition pratiquement totale. On s'explique mal *a priori* des comportements aussi différents.

La compréhension des mécanismes qui interviennent dans la transposition propargylique impose donc en premier lieu de préciser l'importance et le rôle des différents facteurs dont elle dépend : nature du solvant de réaction, effet de la solvatation des réactifs (en particulier, dans le cas des réactions auxquelles participent des organométalliques), influence de la concentration et de la température, enfin nature des réactifs eux-mêmes.

C'est pourquoi nous avons étudié les caractères de la monoréaction des organolithiens sur le D. B. B. ou le D. C. B., afin d'établir si l'on aboutit aux mêmes résultats qu'avec les magnésiens. Nous avons également suivi le cours de ces réactions à des températures comprises entre — 10°C et l'ébullition de l'éther. Les organolithiens utilisés ont été les méthyl-, éthyl-, propyl-, *n*-butyl-, *n*-pentyl-, *n*-hexyl- et *n*-octyllithium, ainsi que le phényllithium.

Alors que les lithiens sont connus pour être en général plus réactifs que les magnésiens dans des conditions comparables, on observe ici, qualitativement, des réactions plus lentes et beaucoup plus incomplètes, avec le D. B. B. comme avec le D. C. B. Alors que les étapes de la réaction complète entre lithien et dihalogénobutyne sont les suivantes :



avec des proportions des divers isomères qui dépendent, pour la première étape, de l'importance de la transposition propargylique, et, pour la deuxième étape, de l'importance, soit de la transposition propargylique, soit de la transposition allène → diène conjugué, on constate qu'il est possible d'utiliser une quantité de lithien nettement supérieure à la quantité stœchiométrique (soit mole pour mole) sans aller au-delà du stade dérivé monohalogéné.

On se trouve donc alors dans des conditions très différentes de celles de la réaction des magnésiens sur le D. B. B. ou le D. C. B. En présence d'un excès d'organomagnésien, ces derniers conduisent, soit à un carbure acétylénique formé sans transposition, soit à un diène conjugué résultant de deux transpositions successives ([3]).

La différence des phénomènes est confirmée par la nature des produits obtenus. En effet, les résultats sont pratiquement inverses de ceux que l'on observe avec les magnésiens. Alors que ces derniers donnent lieu à une transposition propargylique à peu près totale, on constate ici la forma-

tion prépondérante de composés acétyléniques. Alors que le bromure de méthylmagnésium réagit autrement que ses homologues sur le D. B. B. ou le D. C. B., en fournissant surtout un composé acétylénique, le méthyllithium se distingue également des autres lithiens en donnant presque uniquement un chlorure ou un bromure allénique (I).

Il faut également noter la réaction du phényllithium. Si le bromure de phénylmagnésium ne permet jamais, par action sur un dihalogénobutyne, d'isoler des produits définis, on observe au contraire, avec le phényllithium, une réaction beaucoup plus douce, qui fournit un mélange d'halogénures acétylénique et allénique.

Les résultats négatifs que nous avions observés de façon systématique dans la réaction des magnésiens aromatiques sur les dihalogénobutynes semblent donc résulter, non pas d'une moins grande stabilité des produits de réaction, mais d'une action isomérisante plus marquée du milieu réactionnel. Il apparaît ainsi que l'emploi des organolithiens permet d'escompter l'extension, à la série aromatique, de la méthode de préparation directe des halogénures α-alléniques que constitue la monoréaction d'un organométallique sur le D. B. B. ou le D. C. B.

Signalons en outre que les résultats obtenus dépendent de la température et que le rapport acétylénique/allénique diminue de façon sensible quand la température de réaction est portée de — 10 à + 35°C. Enfin ce rapport dépend aussi des proportions des réactifs en présence : il diminue de façon notable quand on augmente les proportions de lithien par rapport au dihalogénobutyne.

La complexité de ces résultats n'en permet pas encore l'interprétation. Le fait que les organométalliques en C_1 réagissent toujours différemment de leurs homologues amène à conclure que c'est le groupement méthyle lui-même qui présente un comportement particulier, et que par conséquent le carbone méthylique est sans doute en jeu dans l'attaque du dihalogénobutyne. D'autre part, le fait que lithiens et magnésiens se comportent à l'inverse les uns des autres vis-à-vis de la transposition propargylique impose l'idée que la polarité du groupement attaquant n'est pas la même dans les deux cas. Mais on ne peut se contenter de l'hypothèse selon laquelle l'attaque se ferait dans un cas par l'entremise du métal, dans l'autre par celle du carbone qui le porte. Si les choses se passaient ainsi, il n'y aurait aucune raison, quand l'attaque se ferait par un carbone de l'organométallique, pour que le composé en C_1 se montre aussi totalement différent de ses homologues.

En fait, le type de réaction auquel on a affaire dans la transposition propargylique est encore à peu près inconnu, et il semble prématuré d'en discuter le mécanisme. Mais les résultats qu'ont fournis les organolithiens font entrevoir deux possibilités également intéressantes :

— d'une part, l'extension à la série aromatique de la synthèse directe d'halogénures α-alléniques;

— d'autre part, la perspective, par un choix convenable de l'organométallique et de ses conditions d'emploi, d'orienter à volonté la réaction vers la formation de composés acétyléniques ou alléniques.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048; N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(2) J. Iossiphides, E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1566.

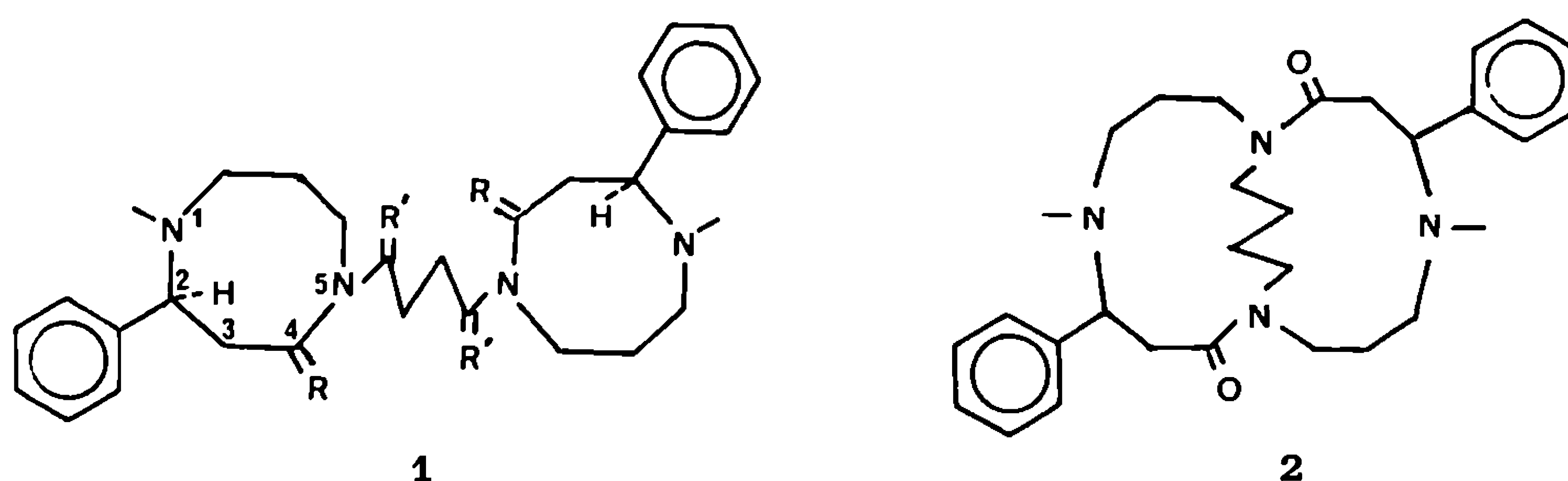
(3) R. Y. Levina, Y. S. Shabarov et U. R. Skavařchenko, *J. Obshch. Khim.*, 20, 1950, p. 294.

(*École supérieure de Physique et Chimie, Laboratoire de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'homaline, alcaloïde isolé d'un* Homalium *sp.* (*Homaliacées*). *Synthèse totale et stéréospécifique de la* bis-*dihydrodésoxo-homaline.* Note (*) de Mlle **Mary Païs**, MM. **Roger Sarfati**, **François-Xavier Jarreau** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse totale et stéréospécifique de la *bis*-dihydrodésoxohomaline démontre que la structure de l'homaline est celle du butylène-5.5′ di-(méthyl-1 phényl-2 oxo-4 diaza-1.5 cyclooctane) (2 S, 2′ S), 1 *a*.

La dégradation de l'homaline alcaloïde isolé d'un *Homalium* africain (Homaliacées) et notamment l'obtention de la diamine **3** [([1]), ([2])] avait permis de proposer pour cet alcaloïde les deux structures isomères **1** *a* et **2**.



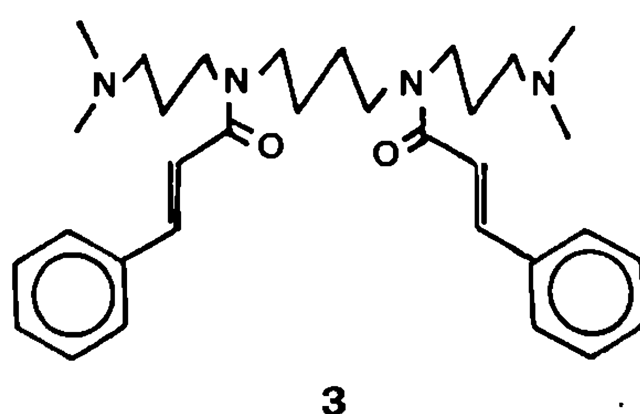
1. *a* R = O; R′ = H_2,
b R = R′ = H_2,
c R = H_2; R′ = O.

Plusieurs diaza et tétraazacycloalcanes, intermédiaires possibles dans la synthèse de l'homaline, ont été précédemment décrits ([3]) et, en particulier, le méthyl-1 phényl-2 diaza-1.5 cyclooctane, **6** *b*, racémique, représentant les deux éléments cycliques unis par une chaîne en C_4 dans une éventuelle *bis*-dihydrodésoxohomaline, **1** *b*. La préparation du butylène-5.5′ di-(méthyl-1 phényl-2 diaza-1.5 cyclooctane), **1** *b*, à partir de **6** *b* racémique, conduit, comme il était prévisible, au mélange *dl* et *méso* de **1** *b*. Cependant, bien que ce mélange ne donne pas de picrate cristallisé, ses caractéristiques spectrales (spectres infrarouge, de RMN et de masse) sont très voisines de celles de la *bis*-dihydrodésoxohomaline naturelle, ce qui est déjà une indication permettant d'admettre la structure **1** *a* pour l'homaline.

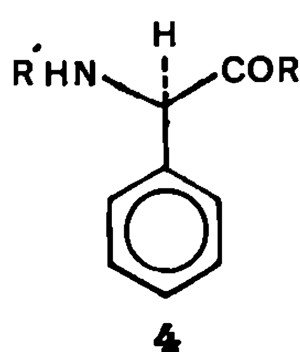
La synthèse d'une *bis*-dihydrodésoxohomaline, **1** *b*, optiquement active, nécessitait la préparation d'un des deux antipodes optiques de **6** *b*. La synthèse du méthyl-1 phényl-2 diaza-1.5 cyclooctane (S), **6** *b*, a été réalisée

à partir de la D-phénylglycine, **4** *a*, par un ensemble de réactions qui permet de conserver la configuration initiale.

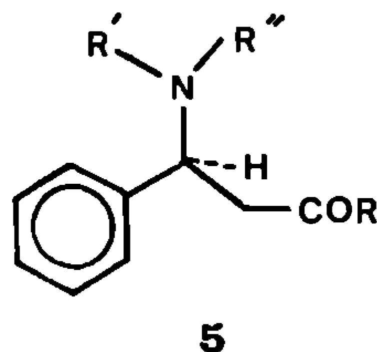
La N-méthyl-β-phényl-β-alanine (S), **5** *d*, est obtenue à partir de la D-phénylglycine, **4** *a*, par allongement de la chaîne carbonée selon Arndt-Eistert, puis N-méthylation. La N-benzyloxycarbonylphénylglycine, **4** *b*, $C_{16}H_{15}O_4$ F 132° $[\alpha]_D$ — 125° ($CHCl_3$, $c = 1,7$) conduit, par la méthode aux anhydrides mixtes ([4]) (chlorure d'isobutyloxycarbonyle, N-méthylmorpholine, diazométhane), à la diazoeétone **4** *c*, $C_{17}H_{15}O_3N_3$, F 88°. $[\alpha]_D$ — 270° ($CHCl_3$, $c = 1$).



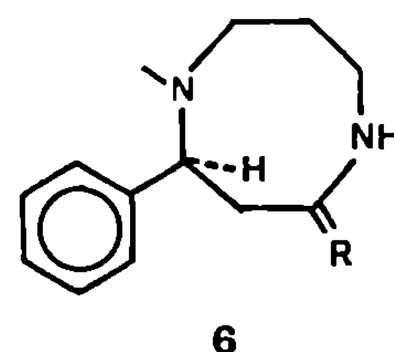
3



4



5



6

4. *a* R = OH; R' = H,
b R = OH; R' = Z;
c R = CHN_2; R' = Z;

5. *a* R = OCH_3; R' = Z; R'' = H,
b R = OCH_3; R' = Z; R'' = CH_3,
c R = OCH_3; R' = H; R'' = CH_3,
d R = OH; R' = H; R'' = CH_3;
Z = $COOCH_2C_6H_5$.

6. *a* R = O,
b R = H_2.

La fonction amine étant protégée par le groupe benzyloxycarbonyle, la diazoeétone **4** *c* subit la transposition de Wolff ([5]). Cette transposition est effectuée dans le méthanol, en présence de benzoate d'argent et de triéthylamine ([6]) et conduit à l'ester **5** *a*, $C_{18}H_{19}O_4N$, F 66°, $[\alpha]_D$ — 19° ($CHCl_3$, $c = 1$). La méthylation par l'iodure de méthyle dans le diméthylformamide en présence d'oxyde d'argent ([7]) donne **5** *b* dont le groupe benzyloxycarbonyle est clivé par hydrogénolyse, ce qui conduit à l'amino-ester **5** *c*, caractérisé sous forme de chlorhydrate, $C_{11}H_{15}O_2N$, HCl, F 175°, $[\alpha]_D$ — 5°,5 (méthanol, $c = 1$).

La saponification de **5** *c* fournit la N-méthyl-β-phényl-β-alanine (S), **5** *d*, $C_{10}H_{13}O_2N$, F 162°, $[\alpha]_D$ — 47° (méthanol, $c = 1,7$). La pureté optique de **5** *d*, obtenue par cette méthode, est supérieure à celle du même produit résultant du dédoublement du racémique ([8]).

La synthèse du méthyl-1 phényl-2 oxo-4 diaza-1.5 cyclooctane (S), **6** *a*, $C_{13}H_{18}ON_2$, F 117-118°, $[\alpha]_D + 10°,5$ ($CHCl_3$, $c = 2$), à partir de **5** *d*, a été réalisée selon la méthode précédemment mise au point à partir de l'acide β-aminé racémique ([3]). La réduction de **6** *a* par $LiAlH_4$ donne **6** *b*.

L'action d'une molécule de chlorure de succinyle, en milieu alcalin, sur deux molécules de **6** *b*, conduit au diamide **1** *c*, $C_{30}H_{42}O_2N_4$, F 90-92°, $[\alpha]_D + 11°$ ($CHCl_3$, $c = 1,3$). Celui-ci, réduit par $LiAlH_4$, donne le butylène-5.5′ di-(méthyl-1 phényl-2 diaza-1.5 cyclooctane) (S), **1** *b*, dont les constantes physiques sont parfaitement identiques à celles de la *bis*-dihydrodésoxohomaline naturelle (dipicrate, $C_{42}H_{52}O_{14}N_{10}$, F 137-140°, $[\alpha]_D + 27°$ (acétone, $c = 1$) (spectres infrarouges, de RMN et de masse). L'homaline est donc le butylène-5.5′ di-(méthyl-1 phényl-2 oxo-4 diaza-1.5 cyclooctane) (2 S, 2′ S), **1** *a*.

(*) Séance du 3 mai 1971.

([1]) M. Païs, G. Ratle, R. Sarfati et F. X. Jarreau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 37.

([2]) M. Païs, G. Ratle, R. Sarfati et F.-X. Jarreau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 82.

([3]) R. Sarfati, M. Païs et F.-X. Jarreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 255.

([4]) B. Penke, J. Czombos, L. Balaspiri, J. Petres et V. L. Kovacs, *Helv. chim. Acta*, 53, 1970, p. 1057.

([5]) Il y a lieu de remarquer que cette transposition est impossible lorsque la fonction amine est protégée par le groupe phtalyle; *cf.* R. Lukes, J. Kovar, J. Kloubek et K. K. Blaha, *Coll. czechoslov. chem. Comm.*, 23, 1958, p. 1367.

([6]) M. S. Newman et P. F. Beal, *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5163.

([7]) R. K. Olsen, *J. org. Chem.*, 35, 1970, p. 1912.

([8]) E. Graf et H. Boeddeker, *Ann. Chem.*, 613, 1958, p. 111.

(*Groupe des Laboratoires*
du C. N. R. S.,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91-*Gif-sur-Yvette*,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane à quelques diynes conjugués.* Note (*) de M. Elie Stephan, Mme Liliane Vo-Quang et M. Yen Vo-Quang, présentée par M. Henri Normant.

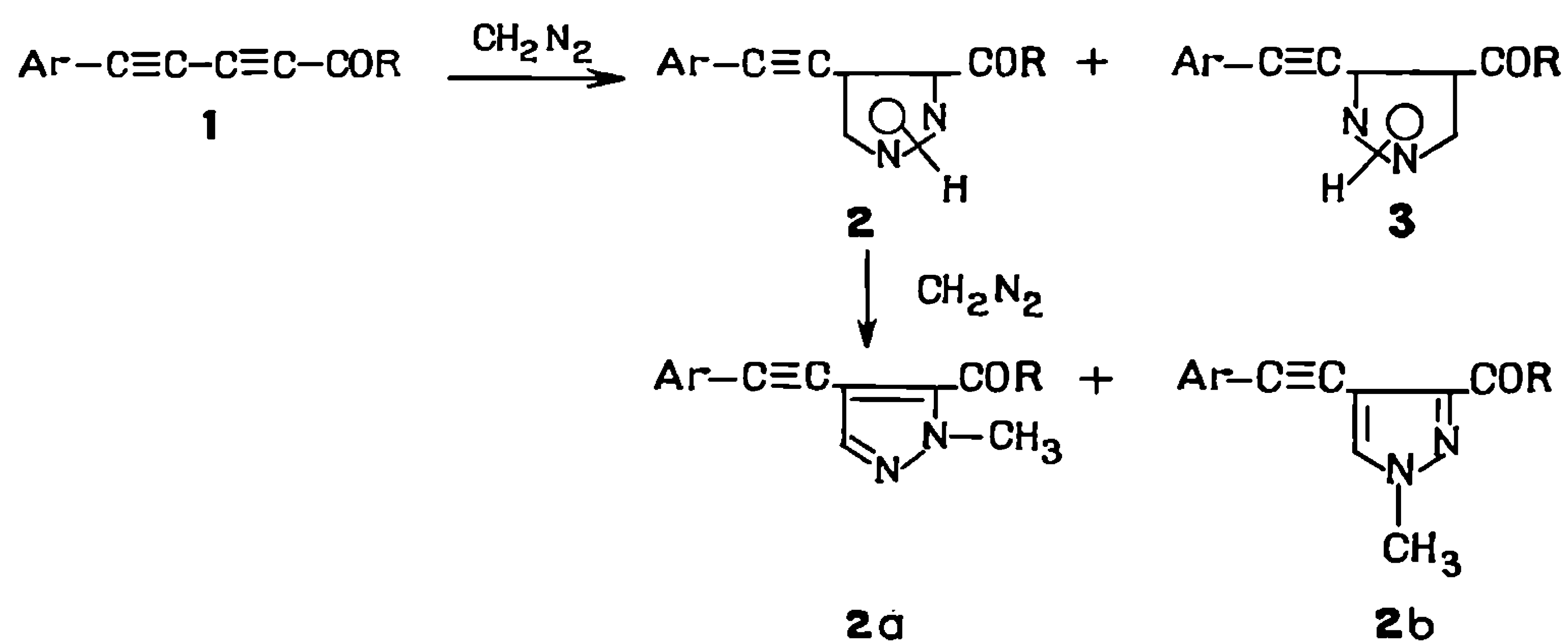
La cycloaddition du diazométhane aux cétones et esters diacétyléniques conjugués a lieu uniquement sur la triple liaison αβ au groupe attracteur d'électrons. Le sens dominant correspond à la polarisation de la liaison acétylénique.

La réaction du diazométhane et des diynes conjugués est peu connue. La littérature ne décrit que quelques exemples d'application au diacétylène [1], aux alkyldiacétylènes [2] et au dibenzoyldiacétylène [3].

Nous nous proposons de rapporter, dans cette Note, nos premiers résultats concernant la cycloaddition du diazométhane et de quelques diynes conjugués substitués dissymétriquement de type



La réaction du diazométhane et des diynes conjugués **1** a été conduite à température ambiante, à l'abri de la lumière, les réactifs étant, en général,



en proportions stœchiométriques (0,01 mole) et en solution éthérée. Les produits ont été séparés le plus souvent soit par cristallisation fractionnée dans l'éther, ou un mélange éther-pentane, soit à l'aide de la chromatographie sur couche mince. On obtient les alcynylpyrazoles **2** (accompagnés souvent des dérivés N-méthylés correspondants **2** *a* et **2** *b*) et leurs isomères **3** (tableau I).

La cycloaddition du diazométhane aux cétones et esters diacétyléniques conjugués a donc lieu uniquement sur la triple liaison αβ au groupe attracteur d'électrons. Le sens largement prépondérant (**2**, **2** *a*, **2** *b*) correspond

TABLEAU I

Ar—C≡C—C≡C—COR Ar	R	CH_2N_2 (*)	t	P. R. % 1	2	2 a	2 b	3 (**)	$\frac{N}{AN}$ (***)	Rdt % 2	2 a	2 b	3	F°C 2
C_6H_5	CH_3	1	3 mn	42,2	52,3	–	–	5,5	9,5	52,3	–	–	5,5	157
		1	40 mn	15,3	77,7	–	–	7	11	74	–	–	6,8	
		2	24 h	–	6	57	37	–	–	4,4	44	28,5	–	
p-Br C_6H_4	CH_3	1	40 mn	5	95	–	–	Trace	–	92	–	–	–	210
		2	16 h	8,3	55	20	13	1,9	46	50,5	18,5	12	1,7	
p-Cl C_6H_4	CH_3	1	40 mn	9,5	90,5	–	–	–	–	90	–	–	–	205
		2	7 j	–	38	32	27	–	–	38	32	27	–	
p-CH_3 C_6H_4	CH_3	1	40 mn	9	85,5	–	–	5,5	15,5	81	–	–	5,2	199
		1	16 j	11,5	44	24	15	5,5	15	38	21	13	4,9	
		2	17 h	13	57	15	7	7	11,5	52,5	14	6,5	6,5	
C_6H_5	C_6H_5	1	3 mn	66,6	33,3	–	–	–	–	33	–	–	–	130
		1	40 mn	20	73,5	–	–	6,5	11,5	70	–	–	6,2	
		2	19 j	–	14	51	35	–	–	14,4	50	33,8	–	
C_6H_5	OCH_3	1	3 mn	56	36	4,4	–	3	13,5	36	4,4	–	3	–
		1	40 mn	21	72	1	–	6	12	71,5	0,8	–	6	
		2	19 j	19,5	–	61	19,5	–		–	49	15,5	–	

(*) Nombre d'équivalents de CH_2N_2.

(**) Dosé par RMN en mélange avec 2.

(***) N : sens d'addition selon la polarisation de Ar—C≡C—C≡C—COR : N = 2 + 2 a + 2 b; AN : sens contraire au précédent, AN = 3.

à la polarisation de la liaison acétylénique. C'est aussi le sens dominant observé dans l'addition du diazométhane aux cétones et esters arylacétyléniques (4). Il semble, en outre, que la réactivité des diynes conjugués monoactivés décroît selon la nature du groupe activant, dans l'ordre $CO\,CH_3 > CO\,O\,CH_3 > CO\,C_6H_5$.

L'identification des différents produits a été réalisée à l'aide des méthodes physiques : infrarouge, ultraviolet, RMN, soit sur un échantillon isolé, soit dans des mélanges à diverses concentrations des constituants. Les caractéristiques relevées sont en bon accord avec la littérature [(5), (6)].

TABLEAU II

		δ_H(3,5) pyrazole				δ_{CH_3-N}	
Ar	R	2	3	2 *a*	2 *b*	2 *a*	2 *b*
C_6H_5	CH_3	8,25	8,42	7,92	8,21	4,02	3,97
p-Br C_6H_4	CH_3	8,29	8,45	7,93	8,25	4,02	3,97
p-Cl C_6H_4	CH_3	8,28	–	7,93	8,23	4,01	3,96
p-CH_3 C_6H_4	CH_3	8,21	8,40	7,91	8,20	4,01	3,96
C_6H_5	C_6H_6	8,18	8,34	masqué par C_6H_5		4,06	4,01
C_6H_5	OCH_3	8,19	8,35	7,84	8,16	4,01	3,96

Spectres enregistrés sur « Varian » A-60, déplacement chimique δ en parties par million, solvant acétone hexadeutériée, référence interne tétraméthylsilane.

En particulier, dans les pyrazoles, le déblindage du proton situé en α du groupe attracteur COR permet de distinguer les isomères **2** et **3** sans ambiguïté (5). De même, dans les dérivés N-méthylés **2** *a* et **2** *b*, le méthyle en position α de la fonction carbonylée est plus déblindé que celui en position β (6). Cette remarque permet également de confirmer la structure attribuée au pyrazole **2** qui a été soumis à une N-méthylation après isolement (tableau II).

Une étude cinétique est en cours; elle apportera des éléments quantitatifs pour approfondir ces premiers résultats.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) R. KUHN et K. HENKEL, *Ann.*, 549, 1941, p. 279.
(2) L. B. SOKOLOV, YU. I. PORFIR'EVA et A. A. PETROV, *Zh. Orga. Khim.*, 1, 1965, p. 610.
(3) H. REIMLINGER, J. J. M. VAN DE WALLE et A. VAN OVERSTRAETEN, *Ann.*, 720, 1968, p. 124.
(4) J. BASTIDE et J. LEMATRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3543.
(5) A. SOURNIA et J. BASTIDE, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1027.
(6) J. ELGUERO, R. JACQUIER et H. C. N. TIEN DUC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3727.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α-substitués : précisions sur la réactivité, en milieu basique, du dibromo-2.2 γ-butanolide.* Note (*) de

MM. Christian Daremon, René Rambaud et Mlle Madeleine Verniette, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action d'une solution alcaline chaude sur le dibromo-2.2 γ-butanolide provoque, outre l'ouverture du cycle, une débromhydratation conduisant au bromo-2 hydroxy-4 butène-2 oïque *trans*. On observe également, en cours de réaction, une coupure de la chaîne carbonée, qui donne naissance au bromo-2 propène-2 oïque, puis à l'éthanal. Une suite de réactions est proposée en vue de donner une interprétation de ces résultats.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans une Note précédente (1), l'action d'une solution alcaline diluée sur le bromo-2 γ-butanolide conduit essentiellement à l'hydroxy-2 γ-butanolide, lui-même accompagné d'une quantité variable, mais faible, de butène-2 olide.

Désirant étudier le comportement, dans des conditions opératoires semblables, du dibromo-2.2 γ-butanolide, nous avons fait réagir sur cet olide gem-dibromé pur (2), une solution diluée de carbonate de potassium :

69 g (M/2) de carbonate de potassium étant dissous dans 250 ml d'eau distillée on y ajoute, par petites portions 61 g (M/4) de dibromo-2.2 γ-butanolide. Le mélange est chauffé 1 h à reflux. Les vapeurs dégagées sont absorbées dans un réactif à la dinitro-2.4 phénylhydrazine.

Après acidification du mélange (pH 2) par de l'acide bromhydrique dilué, l'eau est évaporée et le résidu repris par de l'alcool absolu, l'opération étant renouvelée plusieurs fois. Après élimination de l'alcool on obtient un résidu pâteux essentiellement constitué de deux acides carboxyliques : le bromo-2 propène-2 oïque et le bromo-2 hydroxy-4 butène-2 oïque *trans*.

Par ailleurs, le réactif à la dinitrophénylhydrazine est le siège d'une précipitation cristalline.

a. Bromo-2 propène-2 oïque. — Cet acide, déjà cité par divers auteurs [(3) à (6)], a été caractérisé aussi bien par ses constantes physiques que physico-chimiques :

F 69-70°, en accord avec celui indiqué par les auteurs cités.

Masse molaire : 151,8 (calc. 151) obtenue par titrage alcalimétrique à froid (dans ces conditions opératoires, le brome n'est pas salifié).

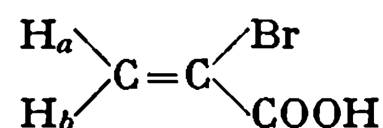
Spectre infrarouge (en solution dans $CHCl_3$) : environ 3 030 cm^{-1}, ν (OH) d'acide (large pic); 1704 cm^{-1}, ν (C=O) d'acide conjugué; 1610 cm^{-1}, ν (C=C) conjuguée avec (C=O).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

H_a : doublet à $6,45.10^{-6}$ (1 H), $J_{ab} = 2$ Hz;

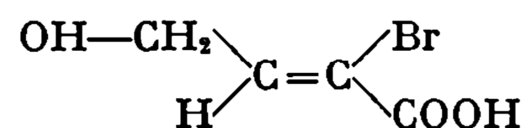
H_b : doublet à $7,15.10^{-6}$ (1 H), $J_{ab} = 2$ Hz;

CO OH : singulet à $12,22.10^{-6}$ (1 H); ce pic peut être éliminé par agitation avec D_2O.



L'attribution, aux protons H_a et H_b, de chacun des deux doublets a été effectuée d'après le calcul d'incréments indiqué par S. W. Tobey ([7]); on obtient alors, en effet, pour H_a et H_b des valeurs de $6,41.10^{-6}$ et $7,17.10^{-6}$ parfaitement en accord avec celles trouvées.

b. Bromo-2 hydroxy-4 butène-2 oïque :



Ce composé peut, en principe, exister sous les deux formes isomères *cis* et *trans*. L'isomère *cis*, instable, a été décrit par ([8]), il se cyclise facilement pour conduire au bromo-2 butène-2 olide. L'isomère *trans* que nous avons obtenu et sommes les premiers à décrire est, par contre, relativement stable et ne donne lieu à aucune cyclisation; sa structure est déterminée par l'étude systématique de ses propriétés :

F 108-109°; le titrage de l'acidité conduit à la détermination d'une masse molaire de 180,3 (calc. 181).

Analyse : $C_4H_5BrO_3$, calculé %, C 26,55; H 2,78; Br 44,15; O 26,52; trouvé %, C 27,34; H 2,81; Br 43,75; O 25,51.

Spectre infrarouge (en pastille avec KBr) : 3 378 cm^{-1}, ν (OH) alcool; 2 500-3 200 cm^{-1}, ν (OH) acide; 1706 cm^{-1}, ν (C=O) acide conjugué; 1626 cm^{-1}, ν (C=C) conjuguée avec (C=O).

Spectre de RMN (CD_3COCD_3) :

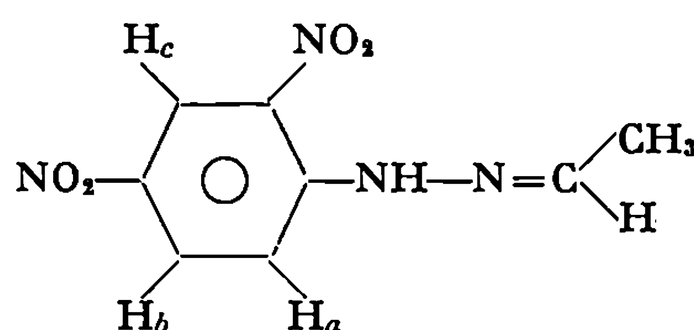
CH_2 : doublet à 4 37,10^{-6} (2 H), $J_{CH_2-H} = 5,2$ Hz;

CH : triplet à $7,45.10^{-6}$ (1 H), $J_{H-CH_2} = 5,2$ Hz;

OH, COOH : pic commun entre $6,0\text{-}8,0.10^{-6}$ suivant la concentration du produit dans CD_3COCD_3; ce pic est complètement déplaçable par D_2O.

Il est à signaler que, dans le cas présent, le calcul de Tobey ([7]) indique la résonance du proton H à environ $7,84.10^{-6}$; de même, la règle de Shoolery ([8]) indique celle du CH_2 à environ $4,13.10^{-6}$.

c. Éthanal. — Le solide déposé, en très faible quantité, au sein du réactif hydrazinique, a été caractérisé comme étant la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'éthanal. Nous avons en effet, pu constater l'identité des points de fusion (pris isolément ou en mélange) ainsi que celle des spectres de RMN, avec ceux d'un échantillon authentique.



CH_3 : 2 doublets à $2,15.10^{-6}$ et $2,09.10^{-6}$ (3 H), $J_{CH_3-H} = 5,5$ Hz;

CH : 2 quadruplets à $7,13.10^{-6}$ et $7,60.10^{-6}$ (1 H), $J_{H-CH_3} = 5,5$ Hz;

H_a, H_b : 2 doublets (spectre AB) à $7,94.10^{-6}$ et $8,30.10^{-6}$ (2 H), $J_{ab} = 9,5$ Hz, $J_{ac} = 1$ Hz;

H_c : 1 doublet à $9{,}08.10^{-6}$ (1 H), $J_{bc} = 2{,}5$ Hz;

NH : 1 singulet arrondi à $11{,}0.10^{-6}$ (1 H).

L'examen de ce spectre montre la présence simultanée des formes syn et anti dans le composé étudié.

Les résultats précédents nous permettent d'envisager l'ensemble des réactions ci-après.

Le réactif nucléophile chaud provoque d'abord une ouverture du cycle lactonique suivie d'une débromhydratation orientant en position *trans* les groupements carbonyle et hydroxyméthylène. Ceci conduit, après acidification, au bromo-2 hydroxy-4 butène-2 oïque *trans* isolé pur, lequel n'évolue plus. Nous avons vérifié que cet acide est en effet salifié, sans autre modification, par ébullition même prolongée avec K_2CO_3.

Il y a également, en milieu basique, par un phénomène qui reste encore à éclaircir, formation de bromo-2 propène-2 oate alcalin, dont une partie se retrouve après acidification, à l'état d'acide halogéné correspondant. L'autre partie, par saponification, subit une substitution du brome par un groupement hydroxyle. L'énol ainsi formé, se réarrange en sel de l'acide pyruvique, lequel se décarboxyle en éthanal. Nous nous sommes assurés que, traité par des solutions bouillantes de K_2CO_3, l'α-bromoacrylate de potassium donnait effectivement lieu à production de pyruvate et ce dernier à libération de vapeurs d'éthanal.

Les rendements, en bromo-2 hydroxy-4 butène-2 oïque et en bromo-2 propène-2 oïque sont faibles (respectivement 22 et 15 %). L'extrême instabilité de l'olide gem-dibromé en milieu fortement basique attestée par la coloration foncée que prend rapidement la solution alcaline chaude, en est vraisemblablement la cause.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil « Varian » A 60 avec du TMS comme référence interne et les spectres infrarouges sur un spectrographe « Beckman » IR 8.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) C. Daremon et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2028.
(2) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.
(3) Wagner et Tollens, *Ann.*, 171, 1874, p. 341.
(4) C. S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3495.
(5) L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1030.
(6) H. Bretschneider, *Monatsh*, 84, 1953, p. 1084.
(7) S. W. Tobey, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1281.
(8) J. N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3977.

*(Groupe de Recherches
de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un rapport éventuel entre le défaut de synchronisme et l'augmentation de la vitesse de décomposition d'hydrates en fonction de la pression.* Note de MM. **Michel Lallemant**, **Norbert Gérard**, **Jacques Gaffodio** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La courbe de vitesse de décomposition thermique de l'hydrate $Cu\,SO_4$, $3\,H_2O$ en fonction de la pression de vapeur d'eau présente un minimum et un maximum. Elle a même allure que celle déjà signalée et relative au pentahydrate $Cu\,SO_4$, $5\,H_2O$.

Pour ces deux sels, la partie ascendante de la courbe de vitesse se situe dans un domaine de pression où un défaut de synchronisme apparaît entre l'élimination de l'eau et la modification structurale de la phase initiale.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré, en associant des méthodes expérimentales sur un échantillon unique qu'il existait un défaut de synchronisme entre l'élimination de l'eau et la modification structurale lorsque la décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate est effectuée dans un domaine de pression de vapeur d'eau voisin de 5 Torr.

D'autre part, Frost et Campbell [2] ont observé que la courbe de vitesse de décomposition de ce même hydrate est caractérisée par deux extrémums.

Nous avons repris l'étude cinétique de décomposition du pentahydrate à pression et température constantes dans les domaines allant de 10^{-2} à 20 Torr et de 45 à 53°C. Une des courbes $v = f(p_{H_2O})$, obtenue à 47,5°C est représentée sur la figure 1. Elle a l'allure de celle donnée par les auteurs précédents. L'étude par thermogravimétrie et diffraction des rayons X de la phase finale obtenue aux différentes pressions nous conduit à distinguer deux parties sur cette courbe de vitesse.

Pour des pressions inférieures à 4,5 Torr, la phase finale est constituée, soit uniquement de monohydrate (10^{-2} Torr), soit d'un mélange de mono et de trihydrate alors que pour des pressions supérieures à 4,5 Torr, seule la formation du trihydrate est observée. Il convient donc pour étudier l'unique déshydratation $Cu\,SO_4,\ 5\,H_2O \rightarrow Cu\,SO_4,\ 3\,H_2O + 2\,H_2O_g$ de ne s'intéresser qu'à la partie de la courbe de vitesse située dans ce dernier domaine de pression.

Cette partie est caractérisée par une branche ascendante allant de 4,5 à 7,5 Torr. Les thermogrammes obtenus dans ce domaine de pression présentent en fin de déroulement un pseudo-palier (*fig.* 2 *a*); d'autre part,

l'association des méthodes suivantes : ATD, diffraction de rayons X, manométrie sur un échantillon unique, montre que le départ de la quasi-totalité de l'eau s'effectue sans modification structurale de la phase initiale. La disparition des raies du pentahydrate et l'apparition de celles du trihydrate a lieu ensuite, rapidement, et coïncide avec le départ de l'eau résiduelle signalée par le second pic ATD ([1]). De plus, ce défaut de synchronisme disparaît si l'on effectue la décomposition à des pressions supérieures

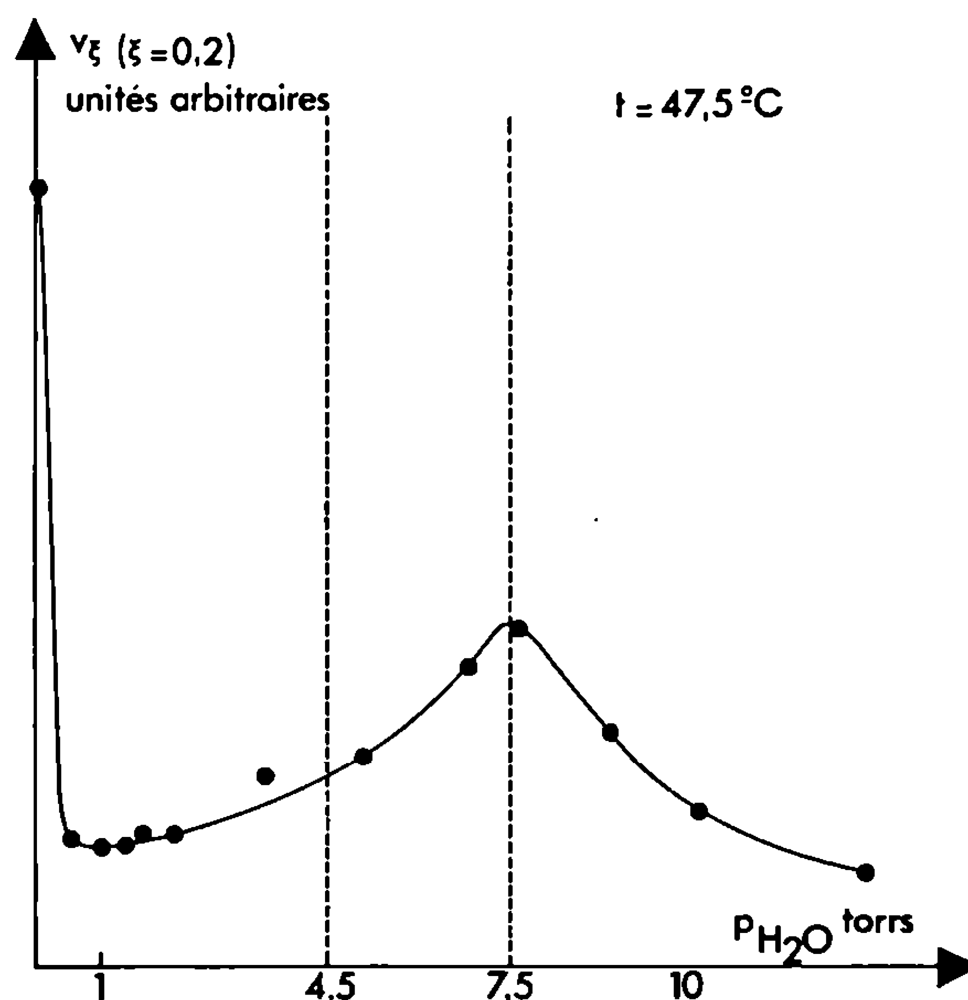


Fig. 1. — Courbe de vitesse de décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate.

à environ 7 Torr : le changement de structure et le départ de l'eau sont alors simultanés. Pour de telles pressions, les thermogrammes ne présentent plus de pseudo-paliers (*fig.* 2 *b*).

Compte tenu du fait qu'un défaut de synchronisme analogue avait également été mis en évidence dans la décomposition du trihydrate en monohydrate ([1]) dans le domaine des faibles pressions de vapeur d'eau (également voisines de 5 Torr), nous avons effectué l'étude cinétique de cette seconde réaction à pression et température constantes dans les domaines allant de 10^{-3} à 15 Torr et de 54 à 76°C. Le sulfate de cuivre trihydraté a été préparé *in situ* par décomposition du pentahydrate dans des conditions de température et de pression bien définies (56°C, 14 Torr). Une des courbes $v = f(p_{H_2O})$ tracée à température constante pour le degré d'avancement $\xi = 0,5$ est représentée sur la figure 3. Elle présente comme la courbe précédente un minimum et un maximum. Toutefois, ici la seule transformation du trihydrate en monohydrate est observée tout le long de la courbe de vitesse. Il convient de souligner ce fait car

il s'agit d'un des rares exemples où la même réaction de déshydratation est observée tout le long de la courbe de vitesse lorsque celle-ci présente deux extrémums.

Comme dans le cas de la décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté, le départ de l'eau précède le changement de structure lorsqu'on opère dans le domaine de pression correspondant à la partie ascendante de la courbe.

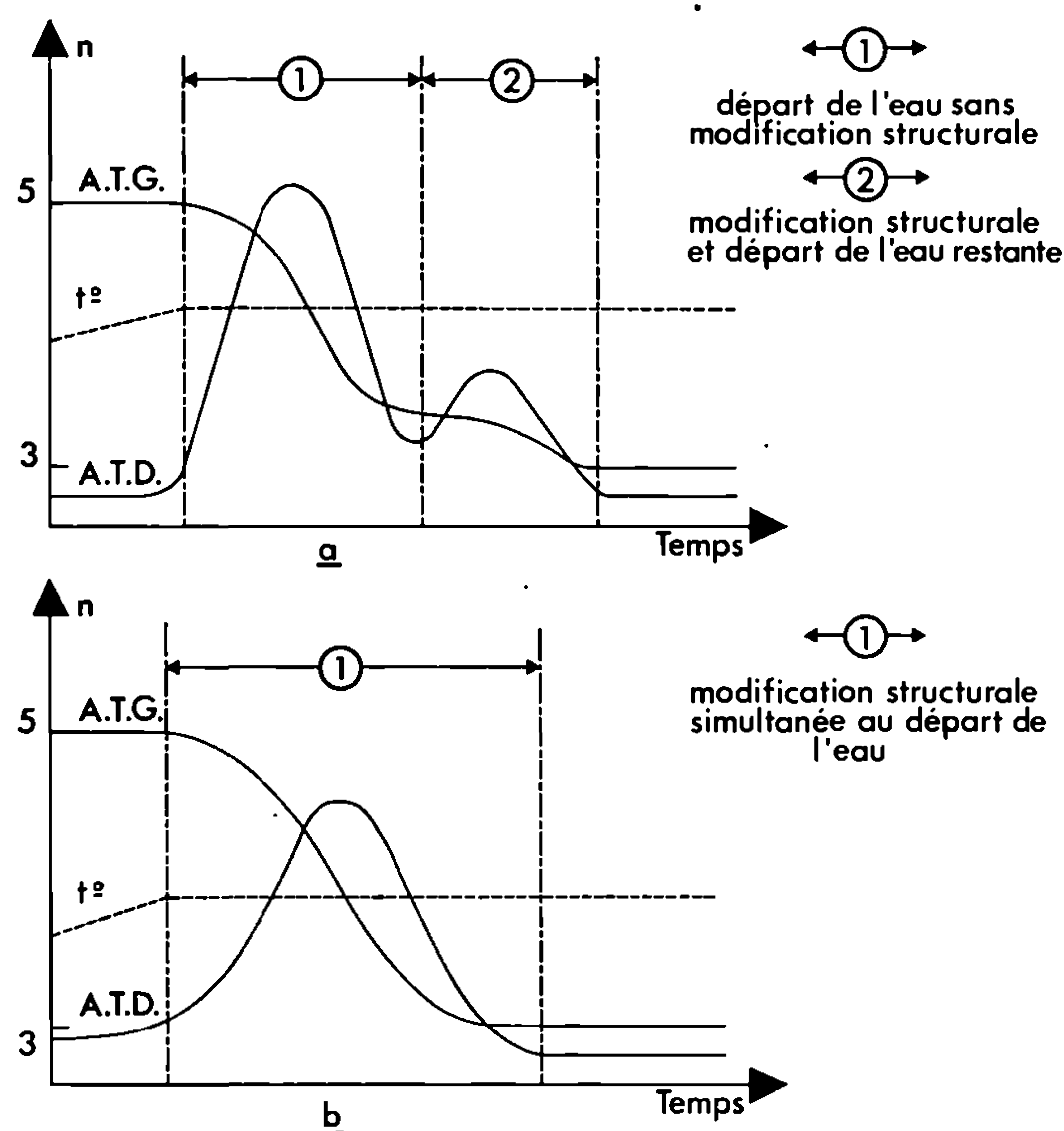


Fig. 2. — Cas de la transformation $Cu\,SO_4, 5\,H_2\,O_{(s)} \rightarrow Cu\,SO_4, 3\,H_2\,O_{(s)} + 2\,H_2\,O_{(g)}$.
(*a*) Défaut de synchronisme. (*b*) Simultanéité.

Nous devons noter de plus qu'aucune phase amorphe n'a été observée au cours de ces études mais que l'état de cristallisation de la phase finale obtenue à température constante varie avec la pression.

En conclusion, il convient de souligner :

1° qu'une courbe à deux extrémums a été trouvée dans un domaine de pression où une réaction unique a lieu;

2° que l'étude cinétique de la décomposition des sulfates de cuivre $Cu\,SO_4$, $5\,H_2\,O$ et $Cu\,SO_4$, $3\,H_2\,O$ nous a permis de mettre en évidence deux phases instables dont la durée de vie varie avec la pression de vapeur d'eau à laquelle on les soumet. Ces phases sont constituées l'une par le

squelette cristallin du pentahydrate, l'autre par le squelette cristallin du trihydrate ayant perdu respectivement environ deux molécules d'eau par molécule de sulfate;

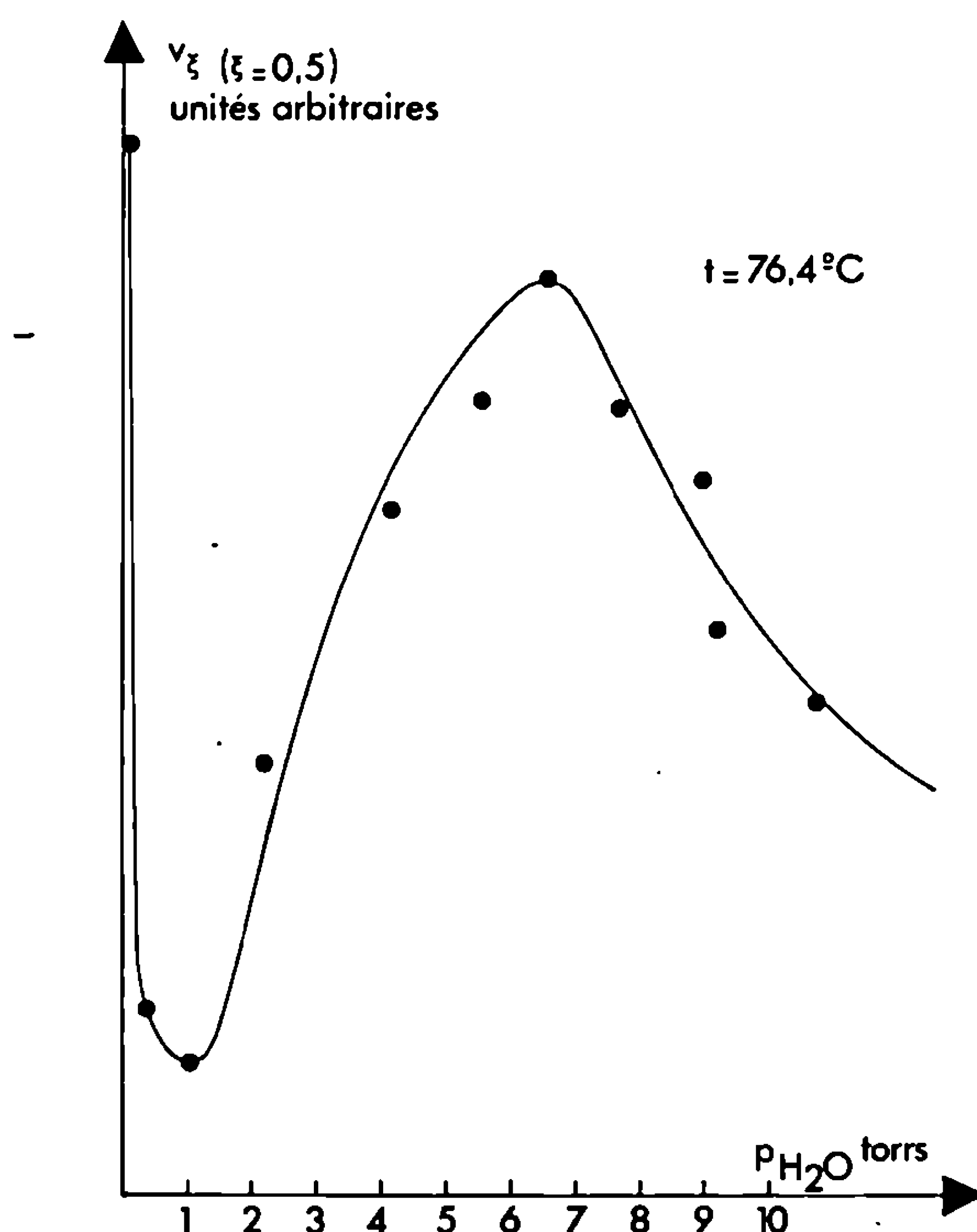


Fig. 3. — Courbe de vitesse de décomposition du sulfate de cuivre trihydraté en monohydrate.

3° qu'il existe vraisemblablement une relation entre le fait qu'une déshydratation soit caractérisée par une courbe de vitesse à deux extrémums et que son étude cinétique révèle la formation de phases instables. D'autres exemples qui seront prochainement publiés viennent appuyer cette conclusion.

(1) M. Lallemant et G. Watelle, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1775.
(2) G. B. Frost et R. A. Campbell, *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 107.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les différentes formes d'oxygène chimisorbé sur l'oxyde de nickel.* Note (*) de Mlles **Jacqueline Poublan**, **Michèle Le Diraison** et M. **Michel Destriau**, présentée par M. Paul Laffitte.

La thermodésorption de l'oxygène chimisorbé sur l'oxyde de nickel a lieu dans différents domaines de températures. L'oxygène le plus difficilement désorbable est considéré comme celui lié au réseau avec échange d'électrons. L'effet de traces de nickel métallique est mis en évidence.

A la surface de l'oxyde de nickel se trouveraient des oxygènes chimisorbés, soit sous forme neutre, dits chimisorbés sous forme « faible », soit sous forme ionisée négativement, dits chimisorbés sous forme « forte » [(1) à (5)] et qui seraient liés, de manière encore assez mal connue, à des cations Ni^{3+} du réseau. Nous nous sommes proposés de mettre en évidence les différentes formes d'oxygène chimisorbé.

NiO est préparé par décomposition thermique du carbonate basique («Merck») : $NiCO_3$, $2\,Ni(OH)_2$, $4\,H_2O$; le mode opératoire étant celui préconisé par E. Gisquet (1) : chauffage à air libre pendant 5 h à 200°C, lui-même suivi d'un recuit pendant 14 h à 380°C, puis d'un refroidissement brutal. La température de recuit choisie, 380°C, est assez basse pour que le solide soit encore assez déficitaire en nickel et néanmoins suffisante pour qu'on puisse l'étudier sans le modifier jusque vers 300° C. Le diagramme Debye et Scherrer de la poudre, noire, ainsi préparée présente les raies de l'oxyde de nickel. Son aire spécifique, mesurée par la méthode B. E. T. sous azote, est égale à $40\ m^2.g^{-1}$, valeur en bon accord avec les mesures faites par E. Gisquet (1). Il y a donc lieu de penser que la non-stœchiométrie est la même que celle d'échantillons préparés par E. Gisquet de la même façon et recuits à la même température de 380°C, donc telle que le quotient $O/Ni = 1{,}10$ (O désignant l'oxygène du réseau et l'oxygène chimisorbé). Pour la même raison nous écrivons que Ni^{3+} superficiel/$Ni = 0{,}012$, ce qui fait un nickel sur cinq environ, à la surface, à l'état Ni^{3+}. Le premier quotient traduit la non-stœchiométrie totale, le second ne traduit que celle due aux oxygènes chimisorbés qui sont ionisés négativement.

Par ailleurs, il est difficile d'éviter la présence de nickel métallique dans le produit (6). Pour le doser on utilise une méthode magnétique (7). Les valeurs ainsi trouvées pour la teneur pondérale en nickel vont de 2 à 4 °/oo.

Afin de faire varier de manière connue le nombre de cations Ni^{3+} superficiels, nous avons irradié nos échantillons par des rayons X de 70 keV. Dans nos conditions d'irradiation on trouve, en prenant $G = 15{,}5$, que la dose absorbée par le dosimètre de Fricke, est d'environ 10^5 rd/h [soit la moitié de celle du travail de E. Gisquet (1)].

Nous avons mesuré la pression du gaz désorbé (*fig.* 1) quand on chauffe un échantillon en programmation linéaire de température.

En faisant le vide (pression réduite à 10^{-4} Torr) à la température ambiante, on met en évidence une désorption qui cesse totalement au bout de 1 h de pompage. On fait l'hypothèse, d'après un travail antérieur ([3]), que ce faisant on enlève l'oxygène faiblement chimisorbé.

Puis en ne fermant que le robinet R_3 (*fig.* 1) et de l'azote liquide se trouvant dans les pièges 1 et 2, on trouve une courbe de thermodésorption comme celle que représente la figure 2. Nous attribuons le maximum qui se trouve à 90°C à la compétition entre le dégagement d'un gaz et sa condensation dans les pièges. Après analyse il apparaît que ce gaz est

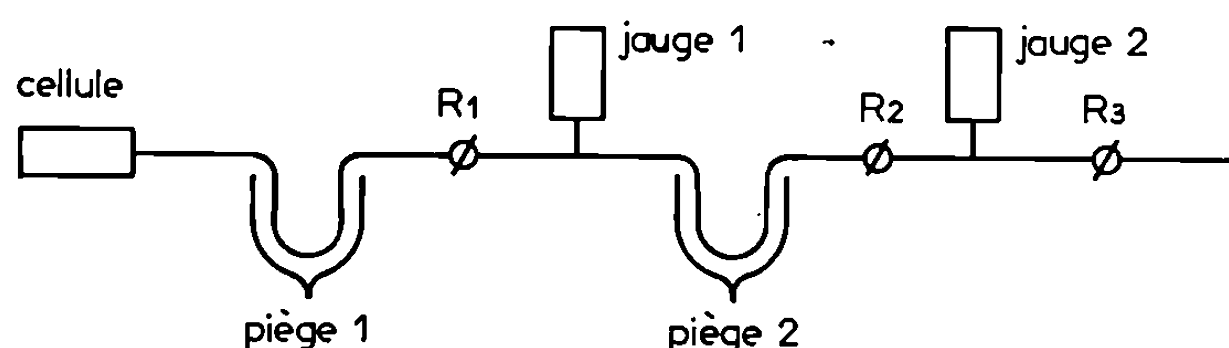


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

principalement du gaz carbonique, à raison de 1 mole de gaz pour 100 d'oxyde de nickel. Mais le gaz carbonique se chimisorbe sur NiO sans créer de cations Ni^{3+} ([8]). En outre, il ne fausse pas de manière significative la valeur du quotient O/Ni indiquée par E. Gisquet ([1]).

Pour ne mesurer pendant la montée linéaire de température que l'oxygène dégagé, on opère de la manière suivante. On ferme le robinet R_1 (*fig.* 1), le piège 1 contenant de la carboglace et le piège 2 de l'azote liquide. Et, tous les 12°C, on ouvre le robinet R_1 pour faire « au vol » une mesure de pression. Les valeurs trouvées sont représentées par la figure 3. Pour un échantillon donné, les résultats sont reproductibles. Par contre, les lots C et D (*fig.* 3), bien que préparés de manière à peu près identiques ne donnent pas les mêmes valeurs. Dans tous les cas cependant, on peut noter :

— la présence d'un maximum;

— et le fait que pour les échantillons irradiés, C ou D, la désorption commence à plus basse température, la quantité totale désorbée étant par ailleurs plus importante.

Nous attribuons le premier phénomène à la présence de nickel métallique, sans doute superficiel, réagissant avec l'oxygène libéré ([9]) et le second au fait que l'irradiation provoque un accroissement de la teneur en cations Ni^{3+}, donc de celle en oxygène chimisorbé fortement ([1]).

Par dégazage à la température ambiante sur une thermobalance « Ugine-Eyraud » B 60 on met en évidence un dégagement d'oxygène. Nous faisons l'hypothèse que cet oxygène est celui faiblement chimisorbé. On en trouve (0,05 ± 0,015) mole par mole de NiO; la précision de la mesure est insuffisante pour faire apparaître une éventuelle corrélation avec la dose de radiation reçue par le solide.

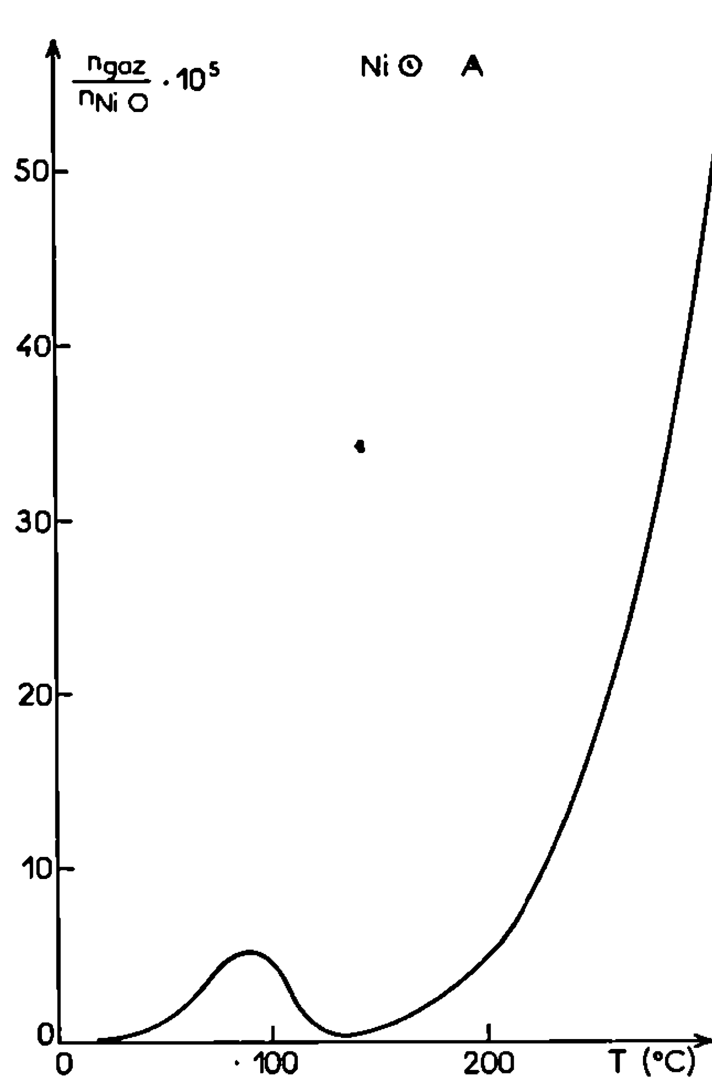


Fig. 2

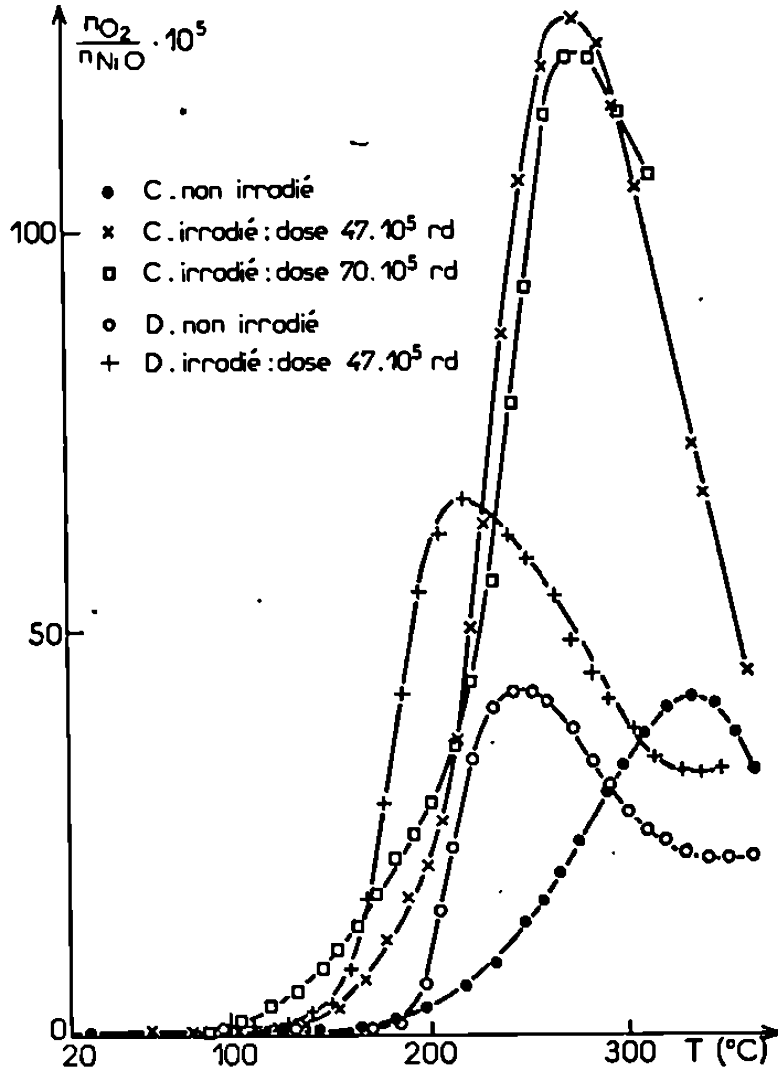


Fig. 3

Fig. 2. — Courbe de thermodésorption obtenue en présence de gaz carbonique (échantillon dit « A »).

Fig. 3. — Courbes de thermodésorption d'oxygène.

Enfin on fait réagir NiO avec H_2, à pression constante, sur la même thermobalance B 60 après désorption totale de l'oxygène désorbable à la température ambiante, en prenant bien soin de piéger les vapeurs de graisse ainsi que la vapeur d'eau produite par l'hydrogénation elle-même. De la mesure de la variation de masse en fin de réaction il est facile de tirer la valeur du nombre de moles d'oxygène supplémentaire. On en tire celle de l'oxygène chimisorbé fortement. Sa teneur varie de manière significative avec la dose comme indiqué ci-dessous :

Dose reçue par le dosimètre (rd)	Oxygène chimisorbé fortement par mole de NiO
0	0,029 ± 0,008
40.10^5	0,041 »
47 »	0,053 »
53 »	0,065 »

A titre de controle, en faisant la somme des oxygènes faiblement chimisorbés et fortement chimisorbés d'un échantillon non irradié, on trouve que le quotient O/Ni = 1,08 ± 0,02, ce qui est en bon accord avec la valeur indiquée par E. Gisquet (¹).

M. P. Turlier a effectué les mesures magnétiques.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(¹) E. GISQUET, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, nº 124, 1968; E. GISQUET et M. DESTRIAU, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1027 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1455.

(²) K. KLIER, *Kin. i Kat.*, 3, 1962, p. 65.

(³) A. BIELANSKI et M. NAJBAR, 2ᵉ *Colloque franco-polonais sur la catalyse*, Poitiers, 1969.

(⁴) R. CHRUSCIEL, J. DEREN, J. NOWOTNY et J. ZIOLKOWSKI, *Bull. Acad. Polon. Se., Ser. Se. chim.*, 16, 1968, p. 215.

(⁵) I. MAXIM et T. BRAUN, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 537.

(⁶) S. J. TEICHNER et MORRISSON, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 961; R. FRETY, H. CHARCOSSET, P. TURLIER et Y. TRAMBOUZE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1451.

(⁷) L. F. BATES, *Modern Magnetism*, Cambridge University Press, 1963, p. 134.

(⁸) K. KLIER et M. JIRATOVA, *Third Int. Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1964; P. RUE et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2791.

(⁹) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, XVII (2), Masson, Paris, 1963, p. 647.

Laboratoire de Chimie physique A,
Faculté des Sciences
de Bordeaux,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie d'absorption infrarouge, de l'eau de constitution et de la structure d'une silice-magnésie.* Note (*) de Mme **Marguerite Faure-Briend**, Mlle **Marie-France Guilleux** et Mme **Maggy Kermarec**, présentée par M. Paul Laffitte.

Bien qu'étant des catalyseurs actifs dans le craquage des hydrocarbures [(1), (2)] ou la conversion des alcools (3), les gels de silice-magnésie sont encore peu étudiés à l'heure actuelle. Dans le but de mieux connaître les facteurs influençant les propriétés catalytiques de ces solides, nous avons entrepris une étude de l'évolution de la texture, de l'eau de constitution et de la structure d'une silice-magnésie, en fonction de sa température de calcination sous vide. Le gel de silice-magnésie a été préparé par mélange de solutions équimoléculaires de silicate de sodium et de sulfate de magnésium. Le solide résultant, lavé, filtré puis séché à 110°C à l'air, contient 9 % d'ions Mg^{2+} (18,5 % de magnésie). Le traitement thermique des échantillons — qui commence toujours par un chauffage sous vide de 6 h à 150°C, afin d'éliminer l'eau adsorbée physiquement — a été effectué à des températures comprises entre 150 et 1000°C. Le gel est maintenu sous vide pendant 6 h à la température choisie pour ce prétraitement. Les surfaces spécifiques des différents échantillons ont été mesurées par la méthode BET en utilisant comme adsorbat l'azote à sa température de liquéfaction. On observe (*cf.* tableau) une diminution progressive de la surface spécifique S_{BET} qui garde une valeur élevée tant que la température de calcination reste inférieure à 800°C. Le chauffage à 800°C divise la valeur de S_{BET} par plus de 3, et un frittage encore plus important a lieu quand le traitement thermique est effectué à 900 et 1000°C. Pour tous les échantillons étudiés, la valeur de la constante c de l'équation BET [$c = \exp(E_1 - E_L)/RT$] n'est jamais inférieure à 50, ce qui d'après Gregg et Sing (4) est un critère de validité de la théorie BET dans l'évaluation des surfaces spécifiques. Le domaine d'applicabilité de la loi BET est d'ailleurs très large et se trouve compris entre les pressions relatives 0,06 et 0,35 environ. La pression relative pour laquelle la couche monomoléculaire est complète est également assez élevée et elle augmente avec la température de traitement du gel (elle varie de 0,08 à 0,12). La constante c, si elle est supérieure à 50, n'atteint pourtant jamais des valeurs très grandes : sa plus grande valeur est 166. Or, dans le cas de solides très microporeux, la couche « monomoléculaire » se forme à des pressions relatives très basses ($\sim$ 0,01) et c est très élevé (2 500 pour un tamis moléculaire possédant des pores de 5 Å de largeur). On peut donc dire que les pores du solide n'atteignent pas des dimensions moléculaires.

La préparation étudiée contient une proportion assez importante d'eau adsorbée physiquement (20 % environ), qui est facilement éliminée par

	Température de traitement (°C)								
	150	300	400	500	600	700	800	900	1000
S_{BET}..............	668	655	632	591	548	464	200	60	61
$c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$...	166	128	132	114	94	78	61	70	66
Eau (%)..........	7,79	5,89	4,75	2,97	2,30	1,34	0,71	0,31	0

un chauffage à 150°C sous vide pendant 6 h. Le traitement à 150°C laisse subsister dans le solide une quantité d'eau qui ne disparaît qu'après une calcination à 1000°C. Par chauffage sous vide à une température inférieure à 1000°C, les différents échantillons retiennent un pourcentage d'eau dont la valeur est indiquée dans le tableau. Ces pourcentages sont exprimés en milligrammes d'eau pour 100 mg de catalyseur traité à 1000°C, et ont été déterminés par gravimétrie. Comme nous l'a montré la spectroscopie d'absorption infrarouge, cette eau se trouve principalement sous forme d'hydroxyles. Le spectre de l'échantillon traité à 150°C comporte une étroite bande d'absorption à 3 670 cm^{-1} avec un épaulement faible à 3 690 cm^{-1}, associée à un maximum étalé centré vers 3 350 cm^{-1} et à une raie située vers 1630 cm^{-1}. Ces deux dernières bandes sont caractéristiques de la présence d'eau moléculaire dans le solide. Par traitement à 300°C, on observe dans le spectre une raie fine à 3 700 cm^{-1}, d'intensité plus faible que celle de la raie voisine à 3 670 cm^{-1}. Le solide traité à 400°C ne contient plus d'eau moléculaire. Après chauffage à 500 et 600°C, les deux raies d'absorption 3 700 et 3 670 cm^{-1} ont sensiblement la même intensité, qui diminue cependant avec la température de calcination. Dans le spectre de l'échantillon traité à 700°C, la raie à 3 700 cm^{-1} est plus intense que celle à 3 670 cm^{-1}. Après calcination à 800°C, seule demeure la raie 3 700 cm^{-1}, attribuable aux vibrations de valence des groupements hydroxyle les plus libres. A 900°C, une faible quantité de ces hydroxyles reste fixée au solide (0,3 % d'eau). Des essais de deutériation par la vapeur d'eau lourde nous ont montré que l'échange isotopique H_2-D_2 s'effectue avec tous les hydroxyles, mais préférentiellement avec les hydroxyles les plus libres (raie infrarouge à 3 700 cm^{-1}). Cet échange est incomplet, tout au moins dans les conditions opératoires que nous avons adoptées : deutériation par la vapeur d'eau lourde à 25°C, suivie d'un chauffage à 150°C sous vide pendant 6 h.

L'examen aux rayons X de la préparation étudiée révèle que le solide initial est amorphe. Il n'a pas été possible de mettre en évidence une phase d'hydroxyde de magnésium non combiné — composé toujours bien cristallisé — ce qui laisse supposer que l'on a affaire à un mélange de silicate de magnésium amorphe et d'un excès de silice. Les renseignements structuraux que ne peuvent apporter les rayons X sont suscep-

tibles d'être fournis par la spectrographie d'absorption infrarouge. La structure particulière d'un solide intervient, en effet, pour déterminer dans le domaine infrarouge le nombre et la position exacte des bandes d'absorption. Nous avons enregistré les spectres infrarouges après le traitement thermique des échantillons à des températures θ comprises entre 150 et 1000°C. Quelle que soit la température θ, on observe trois bandes d'absorption dont la position et l'intensité restent invariables. Ces bandes sont centrées sur les fréquences 1020, 780 et 465 cm^{-1}. La seconde est beaucoup moins intense que les autres et moins bien définie. En outre, les spectres infrarouges des solides chauffés à une température inférieure à 700°C comportent une bande d'absorption à 670 cm^{-1}, dont l'intensité diminue avec l'augmentation de θ. Pour $\theta = 700$°C, cette bande a disparu. Elle est remplacée, à partir de $\theta = 800$°C, par deux nouvelles bandes situées à 640 et 550 cm^{-1}, dont la première est très fine et peu intense, et la seconde d'intensité moyenne. Que l'on ait affaire à de la silice pure ou à un silicate cristallisé ou amorphe, les bandes d'absorption situées dans les régions 1100-900 cm^{-1} et au-dessous de 600 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations du tétraèdre $Si\,O_4$. La raie 1020 cm^{-1} correspondrait ainsi à la vibration de valence ν_3 et la raie 465 cm^{-1}, à la vibration de déformation ν_4. Dans une structure parfaitement symétrique la bande située vers 800 cm^{-1} n'apparaît pas car elle correspond à la pulsation ν_1 et ne donne pas lieu à une variation du moment électrique. Sa présence dans le spectre des échantillons étudiés montre qu'il existe dans leur structure, soit des tétraèdres de silice déformés, soit des tétraèdres disposés en forme d'anneaux ou de cycles. Dans ce dernier cas il faudrait admettre que la silice-magnésie que nous avons préparée possède dès l'origine une certaine structure cristalline. La raie que l'on observe à 670 cm^{-1} est attribuée dans le spectre de certains silicates — talc par exemple — à la vibration ν_2 du tétraèdre $Si\,O_4$. Cependant Dzis'ko et coll. (5) pensent que son apparition dans le spectre des silices-magnésies peut être reliée à la présence de tétraèdres $Mg\,O_4$. La coordination normale de l'ion Mg^{2+} est égale à 6, mais il a été montré par diffraction des rayons X (6) que des minéraux comme la mélilite ($Ca_2\,Mg\,Si_2\,O_7$) contiennent du magnésium tétracoordonné. En utilisant la méthode des substitutions isomorphes, et par l'étude systématique d'une série d'orthosilicates cristallins, Tarte (7) a pu déterminer les régions d'absorption correspondant à une série de groupements coordonnés. D'après cet auteur, les vibrations fondamentales de tétraèdres $Mg\,O_4$ se situeraient dans la région 700-550 cm^{-1}, alors que des octaèdres $Mg\,O_6$ donneraient lieu à des bandes situées entre 450 et 350 cm^{-1}, les limites indiquées étant approximatives, surtout dans le cas de la coordination octaédrique. Le même auteur a également montré que dans des verres contenant du magnésium, une partie au moins de cet élément était en coordination tétraédrique. Par conséquent, il n'est pas exclu que la raie observée par nous à 670 cm^{-1} soit due à la présence de

tétraèdres $Mg\,O_4$. Ceci permettrait d'expliquer en partie l'acidité des gels de silice-magnésie qui, toujours d'après Dzis'ko (5), passe par un maximum en même temps que l'intensité de la raie de fréquence 670 cm^{-1}, quand on fait varier les proportions de magnésium. Cette raie n'est plus observable dans les spectres des échantillons traités à 800°C et au-dessus. Cette disparition coïncide, comme nous l'avons vu, avec une diminution importante de la surface spécifique des solides, et sans doute aussi avec la formation d'un silicate de magnésium cristallisé, comme c'est le cas pour tous les gels de silice-magnésie étudiés par différents auteurs. Il est probable qu'à 800°C a lieu un changement profond dans la structure de ces composés, et on peut penser qu'avec l'apparition d'un silicate cristallisé, le magnésium reprend la coordination 6 (raie nouvelle à 550 cm^{-1}). Une faible partie des ions Mg^{2+} resterait en coordination 4, d'où la présence de la raie à 640 cm^{-1}.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1947, p. 2564.
(2) E. M. Gladrow, R. M. Krebs et C. N. Kimberlin, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 142.
(3) G. Natta et R. Rigamonti, *Chem. Ind.*, 29, 1947, p. 239.
(4) S. J. Gregg et K. S. W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*, Academic Press, New York, 1967, p. 114.
(5) V. A. Dzis'ko, M. S. Borisova, L. G. Karachiev, A. D. Makarov, N. C. Kotsapenko, R. I. Zusman et L. A. Chrupin, *Kinetika i Kataliz*, 6, 1965, p. 1033.
(6) J. V. Smith, *Acta Cryst.*, 1952, p. 641.
(7) P. Tarte, *Revue Univ. Mines*, 18, 1962, p. 384.

Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les composés formés par l'urée et les diacides α, ω-carboxyliques pairs de la série aliphatique. Étude cristallographique des composés stœchiométriques* 1 : 1 *obtenus entre l'urée et les diacides* C_6-C_{16}. Note (*) de M. **Jean-Louis Siémons**, présentée par M. René Lucas.

Suite d'une étude sur les composés urée-diacides α, ω-carboxyliques pairs de la série aliphatique de C_4 à C_{16} [(1), (2)]. Étude cristallographique (rayons X) des composés stœchiométriques 1 : 1 obtenus avec les diacides C_6-C_{16}. La structure du composé urée-acide subérique a été déterminée. L'étude comparative des autres composés avec le précédent montre que la présente série comprend deux groupes (C_6-C_{10} et C_{10}-C_{16}) qui se distinguent probablement par la disposition des molécules d'urée dans le réseau.

L'urée forme avec les diacides α, ω-carboxyliques pairs aliphatiques des composés stœchiométriques 1 : 1 dont certains ont déjà été étudiés par diffraction de rayons X [(3), (4)]. Nous avons pu préparer une série complète de ces composés, du diacide C_6 au diacide C_{16}, avec un degré de pureté suffisant et nous l'avons étudiée par analyse thermique différentielle [(1), (2)].

Tous les spectres de diffraction de rayons X (Debye-Scherrer) enregistrés au diffractomètre (raie Cu K_α) présentent dans cette série des raies intenses correspondant à des distances réticulaires voisines de 3,22 Å et de 4,7-4,8 Å. On peut donc supposer que tous ces composés appartiennent à une même famille cristallographique, comme c'est le cas avec la série des diacides libres (5). Les résultats que nous présentons : détermination de la structure du composé urée-acide subérique et extension aux autres termes de la série, semblent confirmer cette hypothèse.

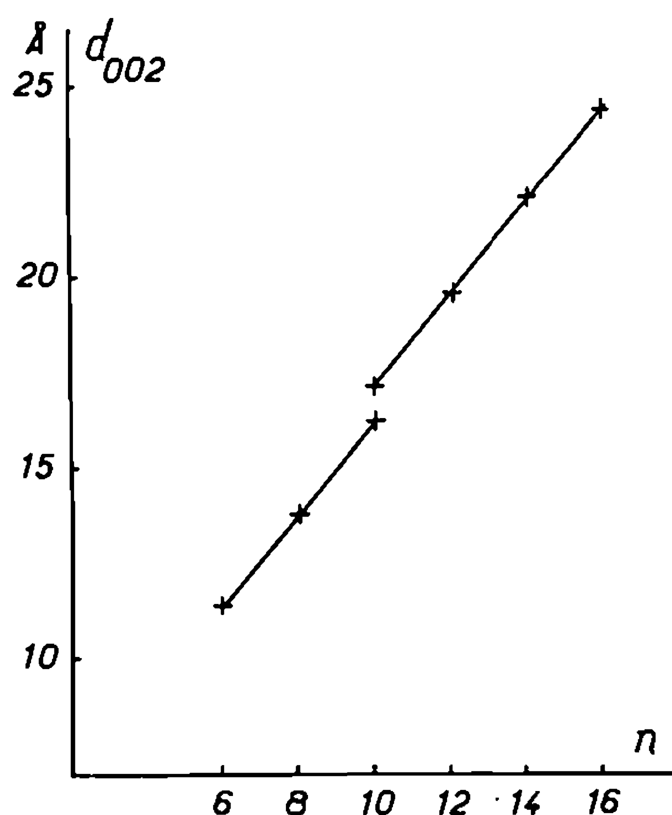
Composé urée-acide subérique 1 : 1. — Le composé appartient au système monoclinique, comme le diacide libre (5),

$$a = 6{,}805 \pm 0{,}005\ \text{Å};\quad b = 6{,}600\ \text{Å};\quad c = 29{,}130\ \text{Å};\quad \beta = 108°40';$$
$$Z = 4;\quad \text{Densité calculée} = 1{,}255.\quad \text{Groupe d'espace : } C_{2/c} \text{ ou } C_c.$$

L'attribution des indices *h*, *k*, *l* aux raies du diagramme de poudre est la suivante :

d_{mes} (Å)	h k l	d_{calc} (Å)	d_{mes} (Å)	h k l	d_{calc} (Å)
13,800	0 0 2	13,800	4,118 (6)	1 1 2	4,101
6,900	0 0 4	6,900	3,796	1 1 3	3,790
4,726	1 1 $\bar{1}$	4,728	3,450	0 0 8	3,450
	1 1 $\bar{2}$	4,711	3,386	2 0 $\bar{2}$	3,388
4,573	0 0 6	4,600	3,224	2 0 0	3,224
	1 1 $\bar{3}$	4,563	2,940	2 0 2	2,938
4,610	1 1 0	4,612	2,300	2 2 0	2,306
4,388	1 1 1	4,389	1,612	4 0 0	1,612

Remarque. — La valeur de c, très supérieure à la longueur de deux chaînes de diacide (25,16 Å) indique que la molécule d'urée s'intercale entre les chaînes, en formant un pont entre deux groupes —COOH.



Variation de d_{002} en fonction du nombre n d'atomes de carbone.

Extension des résultats obtenus aux autres termes de la série. — Dans cette série, tous les diagrammes de poudre présentent une raie centrale (angle θ compris entre 4 et 2° environ) attribuée à la réflexion 002 dans le cas du composé subérique. La variation de la distance d_{002} [égale à (1/2) $c \sin \beta$] en fonction du nombre n d'atomes de carbone du diacide est représentée sur la figure.

Tableau I

	Groupe A (β = 108°40′)			
	C_6		C_{10}	
$h\ k\ l$	obs	calc	obs	calc
0 0 2...........	11,400	11,400	16,230	16,23
0 0 4...........	5,70	5,70	–	–
0 0 6...........	–	–	5,41	5,41
1 1 $\bar{1}$...........	4,756	4,74	4,713	4,72
1 1 $\bar{2}$...........	4,700	4,66	4,713	4,73
1 1 0...........	4,625	4,61	4,642	4,61
1 1 $\bar{3}$...........	4,463	4,42	4,642	4,64
1 1 1...........	4,338	4,33	4,428	4,43
1 1 2...........	3,976	3,97	4,206	4,209
1 1 3...........	3,597	3,59	3,940	3,93
1 1 4...........	–	–	3,685	3,67
2 0 $\bar{2}$...........	3,414	3,40	3,370	3,37
2 0 0...........	3,222	3,222	3,224	3,224
2 0 2...........	2,872	2,87	2,973	2,98

	Groupe B (β = 108°)			
	C_{10}		C_{12}	
h k l	obs	calc	obs	calc
0 0 2...........	17,100	17,100	19,53	19,53
0 0 4...........	–	–	9,77	9,765
0 0 6...........	5,70	5,7	6,50	6,51
1 1 $\bar{2}$...........	4,885	4,87	4,870	4,86
1 1 $\bar{1}$...........	4,853	4,85	4,854	4,84
1 1 **0**...........	–	–	4,716	4,73
1 1 $\bar{4}$...........	–	–	4,716	4,70
1 1 1...........	–	–	4,56	4,58
1 1 2...........	–	–	4,370	4,38
1 1 3...........	–	–	4,180	4,16
1 1 4...........	3,831	3,80	3,925	3,93
2 0 $\bar{2}$...........	–	–	3,393	3,37
2 0 $\bar{4}$...........	–	–	3,45	3,40
2 0 0...........	3,255	3,255	3,222 3,253	3,222 3,253

	C_{14}		C_{16}	
h k l	obs	calc	obs	calc
0 0 2...........	22,05	22,05	24,40	24,40
0 0 4...........	11,04	11,03	12,21	12,20
0 0 6...........	7,37	7,35	–	–
1 1 $\bar{2}$...........	4,845	4,86	4,818	4,85
1 1 $\bar{1}$...........	4,845	4,83	4,818	4,81
1 1 0...........	4,740	4,74	4,770	4,73
1 1 $\bar{4}$...........	4,740	4,76	4,770	4,79
1 1 1...........	–	–	–	–
1 1 2...........	4,435	4,43	4,486	4,46
1 1 3...........	4,25	4,24	–	–
1 1 4...........	4,05	4,03	4,059	4,10
2 0 $\bar{2}$...........	3,386	3,39	–	–
2 0 $\bar{4}$...........	–	–	–	–
2 0 0...........	3,224 3,255	3,224 3,255	3,237	3,237

Le graphe comprend deux branches sensiblement linéaires, de pentes comparables (environ 2,40 Å pour $\Delta n = 2$). La discontinuité s'observe pour $n = 10$. Dans la série des diacides libres, l'incrément de la longueur de chaîne pour $\Delta n = 2$ est voisin de 2,50 Å. Dans la présente série, la valeur assez constante de l'incrément semble indiquer que l'angle β, de l'ordre de 108° pour $n = 8$, se conserve approximativement de $n = 6$ à $n = 16$ (2,40/sin 108° = 2,52 Å).

On remarque par ailleurs que les spectres des composés à chaîne courte ($n = 6$ ou 8) ont une raie intense voisine de $d = 4,70$ Å, tandis que la raie correspondante des composés à chaîne longue ($n = 12\text{-}16$) est déplacée au voisinage de $d = 4,85$ Å. La série étudiée comprend donc deux groupes distincts A (chaînes courtes) et B (chaînes longues) correspondant aux deux branches de la figure.

Pour $n = 10$, on observe à la fois les réflexions $d = 4,710$ et 4,885 Å ainsi que deux raies 002 d'inégale intensité. Ceci suggère un dimorphisme du composé sébacique; nous l'avons vérifié de la façon suivante : après fusion ménagée du composé vers 110°C et trempe à 20°C, le produit recristallisé ne présente plus que les raies caractéristiques du groupe A.

Dans l'hypothèse où tous ces composés appartiennent au même système monoclinique que le composé subérique, il est possible d'interpréter les diagrammes de poudre de façon acceptable, dans le groupe A, en conservant la valeur $b = 6,60$ Å et, dans le groupe B, en admettant une valeur un peu supérieure de b (environ 6,95 Å), l'angle β restant voisin de 108°, en première approximation. Dans ces conditions, les indices attribués aux principales raies observées sont donnés dans le tableau I. On note que les composés B présentent généralement un dédoublement de la raie 200 (correspondant à deux valeurs voisines de a). En particulier, pour $n = 12$, on observe deux raies d'intensités comparables. Les distances réticulaires calculées sont, dans ces cas, des valeurs moyennes tenant compte de ce dédoublement.

TABLEAU II

	Groupe A			Groupe B			
	C_6	C_8	C_{10}	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}
$\frac{c}{2}$ (Å)	12,04	14,57	17,13	17,98	20,54	23,18	25,66
l (Å).....	10,01	12,58	15,04	15,04	17,62	20,10	22,60

La longueur d'un motif (diacide-urée) projetée sur l'axe c peut être prise égale à la moitié du paramètre c. Nous comparons ci-dessus les valeurs calculées de $c/2$ avec la longueur l de la chaîne des diacides correspondants. L'accroissement du grand axe de la maille par l'interposition de l'urée entre les chaînes de diacide est de l'ordre de 2 Å dans le groupe A et de 3 Å dans le groupe B, ce qui traduit un arrangement moléculaire différent dans les deux groupes.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) J.-L. SIÉMONS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 565.
(2) J. -L. SIÉMONS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 591.
(3) J. RADELL, B. W. BRODMAN et J. J. DOMANSKI Jr, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1596.
(4) J. L. AMORÓS et M. L. PALOMAR, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, (G). 59, 1961, p. 25.
(5) J. HOUSTY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 273.
(6) On note dans les diagrammes de poudre la présence de faibles raies dues à des impuretés : urée (4,01 Å), composé d'inclusion (4,120, 3,875 et 3, 575 Å) ou acide libre (environ 4,13 Å).

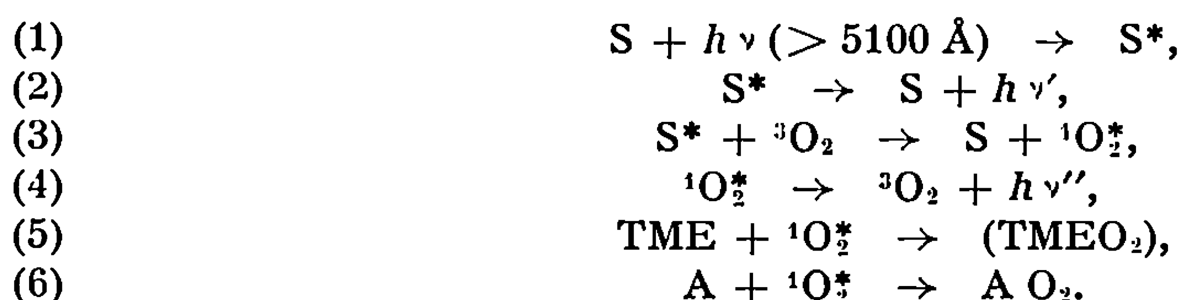
Laboratoire de Physique
de l'Institut National Agronomique,
16, *rue Claude-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

PHOTOCHIMIE. — *Cinétique d'oxydation de l'aniline par l'oxygène singulet formé à partir d'aniline à l'état triplet.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Roger Chapelon**, transmise par M. Georges Champetier.

Les solutions d'aniline s'oxydent en présence de lumière (3 650 Å). Cette réaction peut être interprétée comme l'action de l'oxygène à l'état singulet excité. L'emploi d'un compétiteur confirme cette hypothèse. Des considérations énergétiques amènent à conclure que c'est l'état triplet de l'aniline qui réagit sur l'oxygène fondamental pour créer l'oxygène excité.

Dans une Note précédente [1] il a été montré que l'aniline photoxydée en présence de colorants xanthéniques (éosine, erythrosine, rose Bengale) s'oxydait par l'oxygène singulet. Il est intéressant de savoir si l'oxygène singulet peut être formé en l'absence de colorant, par l'aniline (A) jouant elle-même le rôle de sensibilisateur.

En présence de colorant (S) et d'un compétiteur d'oxydation par l'oxygène singulet, le tétraméthyléthylène (TME) [[2], [3], [4]], le mécanisme réactionnel est le suivant :



(1) $S + h\nu\,(> 5100\ \text{Å}) \rightarrow S^*,$

(2) $S^* \rightarrow S + h\nu',$

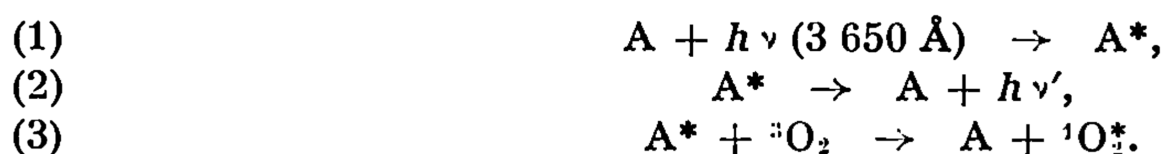
(3) $S^* + {}^3O_2 \rightarrow S + {}^1O_2^*,$

(4) ${}^1O_2^* \rightarrow {}^3O_2 + h\nu'',$

(5) $TME + {}^1O_2^* \rightarrow (TMEO_2),$

(6) $A + {}^1O_2^* \rightarrow A\,O_2.$

En l'absence de colorant, les réactions (1), (2) et (3) sont remplacées par les suivantes :



(1) $A + h\nu\,(3\,650\ \text{Å}) \rightarrow A^*,$

(2) $A^* \rightarrow A + h\nu',$

(3) $A^* + {}^3O_2 \rightarrow A + {}^1O_2^*.$

Les mesures durant une photoxydation directe sont perturbées lors d'additions croissantes en tétraméthyléthylène. On peut penser que ces résultats proviennent de la formation de produits parasites qui sont dus à la réaction de radicaux du type $C_6H_5NH^{\cdot}$ sur ce corps; il est en effet bien connu que le tétraméthyléthylène réagit sur les radicaux libres [5]. Comme le préconise C. S. Foote [6], un inhibiteur de radicaux libres a été employé : le 2.6-ditertiobutylphénol qui peut empêcher ces réactions parasites. Un phénomène d'inhibition de l'oxydation de l'aniline en présence du tétraméthyléthylène est alors effectivement constaté.

En considérant la réaction (4) comme négligeable devant les réactions (5) et (6), comme l'indique T. Wilson [3], G. O. Schenck et K. Gollnick [7] et C. S. Foote [8], on a, lorsqu'on est en présence de colorant :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{\dfrac{d\,(AO_2)}{dt}} = \frac{k_5}{k k_6\,(A)}(TME) + \frac{1}{k},$$

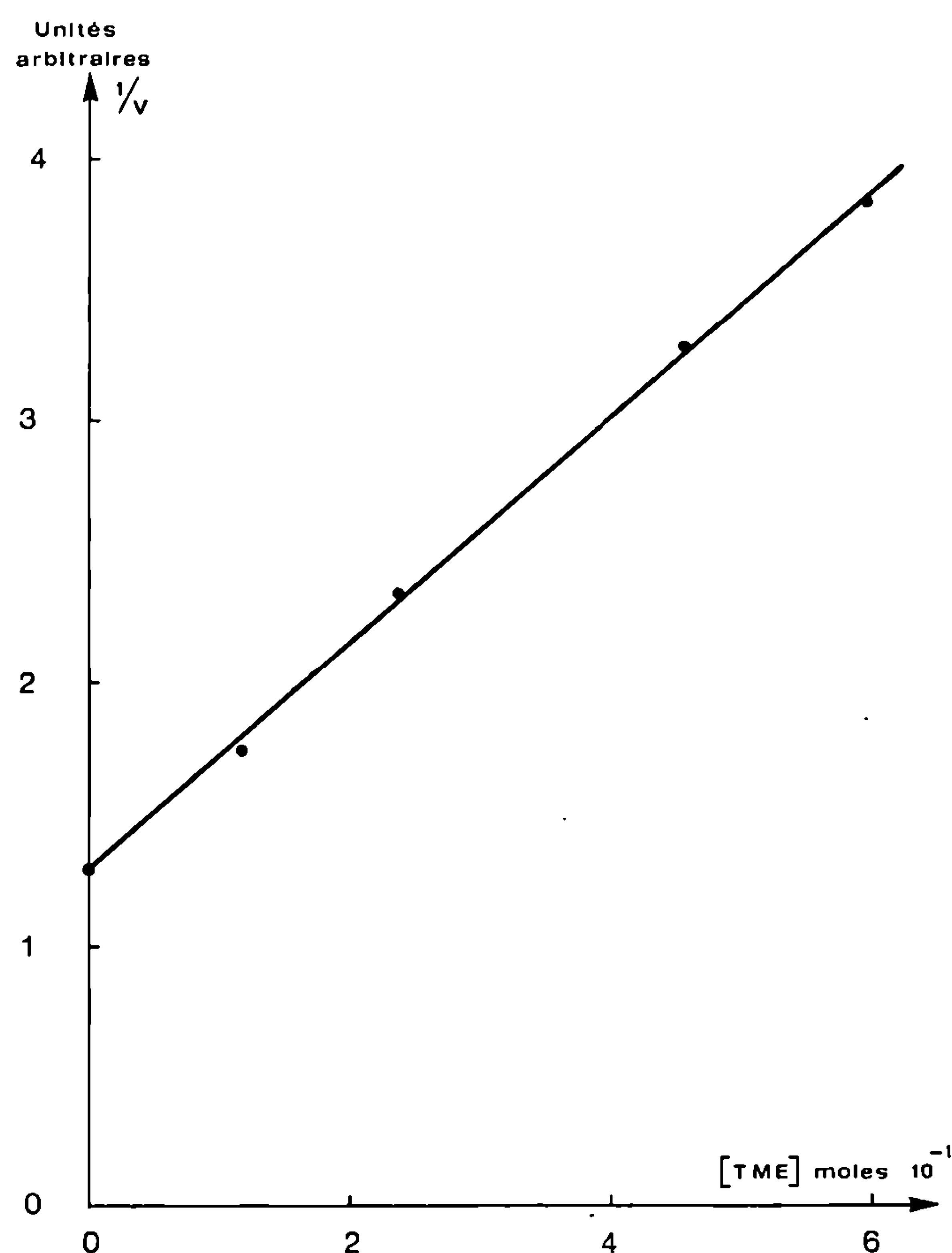


Fig. 1

avec

$$k = k_3\,(S^*)\,(^3O_2) = \text{constante en régime stationnaire;}$$

$1/V = f(\text{TME})$ est une fonction linéaire (*fig.* 1);

$$\frac{k_5}{kk_6\,(A)} = \frac{3{,}02 - 1{,}3}{4.10^{-1}} = \frac{1{,}72}{4.10^{-1}}.$$

Soit

$$\frac{k_5}{k_6} = \frac{1{,}72 \times 0{,}78.10^{-1}}{4.10^{-1}} = \frac{1{,}342}{4.10^{-1}} = 0{,}335.$$

Si lors d'une photoxydation directe le mécanisme d'oxydation se fait par l'intermédiaire de l'oxygène singulet, comme dans le cas précédent, $1/V' = f(\text{TME})$ doit être une fonction linéaire (*fig.* 2).

(TME) (mole/l)........	0	4.10^{-1}	6.10^{-1}	8.10^{-1}
V' (U. arbitraire).....	0,19	0,12	0,10	0,085
$\frac{1}{V'}$.....................	5,26	8,33	10	11,7

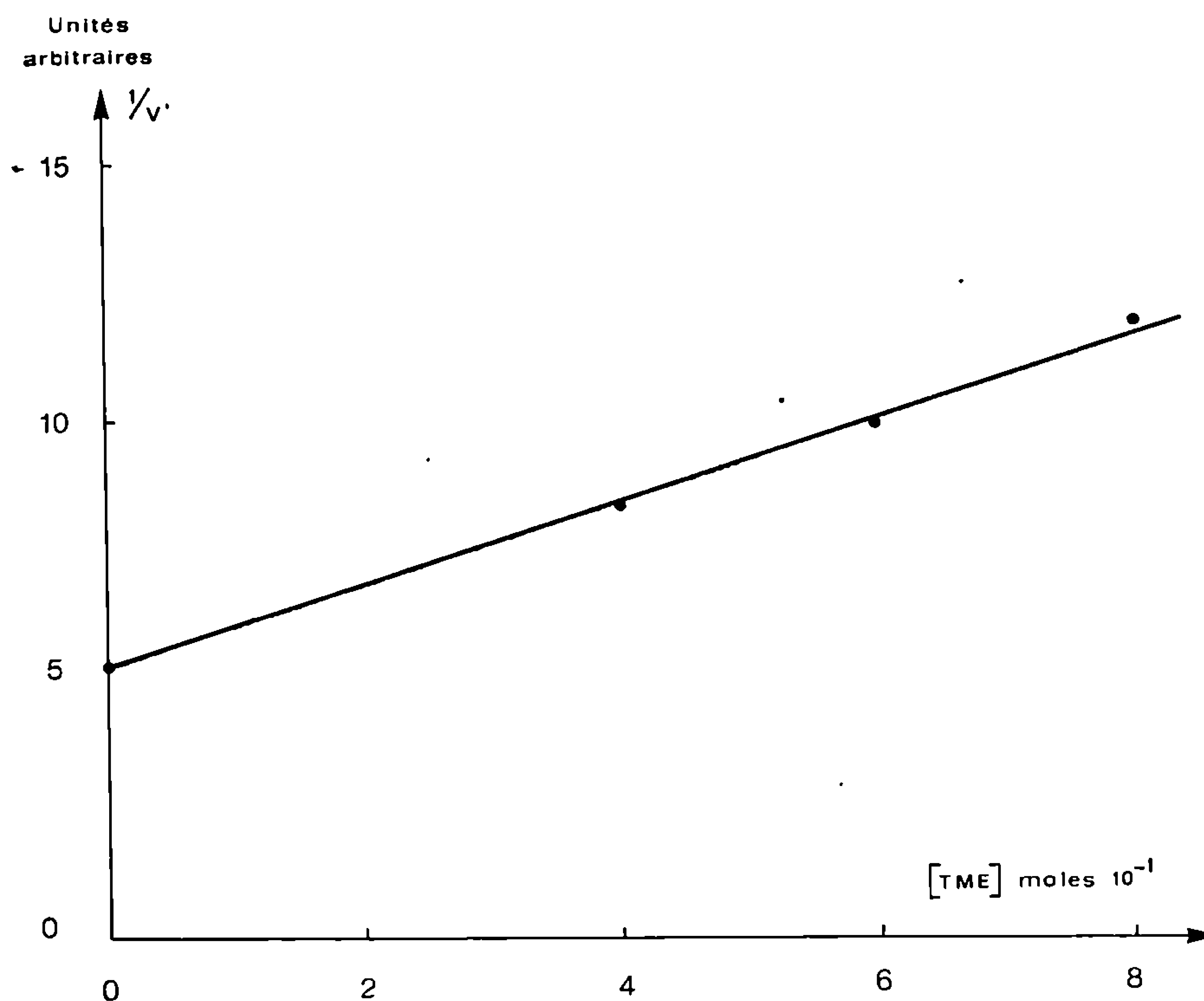


Fig. 2

D'autre part, le rapport k_5/k_6 doit être évidemment le même que pour une oxydation photosensibilisée par les colorants.

$$\frac{1}{V'} = \frac{k_5}{k' k_6 (A')} (\mathrm{TME}) + \frac{1}{k'} \qquad \text{avec} \quad k' = k_3 (A^*) ({}^3O_2);$$

$$\frac{k_5}{k' k_6 (A')} = \frac{\frac{1}{V'}}{(\mathrm{TME})} = \frac{3,07}{4.10^{-1}},$$

$$\frac{k_5}{k_6} = \frac{3,07 \times 0,19 \times 2,5.10^{-1}}{4.10^{-1}} = 0,364.$$

Aux erreurs d'expérience près les rapports k_5/k_6 peuvent être considérés comme égaux.

Dans les réactions (3) et (3') les états électroniques des donneurs ne sont pas directement connus. A cause de la règle de conservation du spin, seuls sont possibles un transfert triplet-triplet ou une annihilation triplet-triplet.

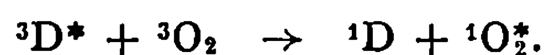
(Si D désigne le donneur il pourra représenter, soit le sensibilisateur S, soit l'aniline A.)


(7) $\quad {}^1D^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^3D^* + {}^1O_2^*,$


(8) $\quad {}^3D^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1D + {}^1O_2^*.$

Dans le cas de l'anniline, l'écart singulet-triplet est de l'ordre de 17 kcal, ce qui est insuffisant pour exciter le premier état singulet de l'oxygène ($^1\Delta_g$ est à 22,5 kcal) par un transfert triplet-triplet, donc seule est possible une annihilation triplet-triplet. Pour les colorants, les sauts singulet-triplet sont encore plus faibles, en général inférieurs à 10 kcal (9).

La réaction d'excitation de l'oxygène est donc la réaction



$$^3D^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1D + {}^1O_2^*.$$

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) B. Pouyet et R. Chapelon, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1002.
(2) C. S. Foote et S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3880.
(3) T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2898.
(4) K. R. Kopecki et H. J. Reich, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2265.
(5) R. O. Kan, *Organic Photochemistry*, Mac Graw-Hill, New York, 1966, p. 218.
(6) C. S. Foote, S. Wexler et W. Ando, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4111.
(7) G. O. Schenk et K. Gollnick, *Pure appl. Chem.*, G. B., 9, 1964, p. 507.
(8) R. Higgins, C. S. Foote et H. Cheng, *Adv. Chem. Ser.*, 77, 1968, p. 102.
(9) D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chambers et P. Radlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5455.

Université Claude Bernard,
Laboratoire de Photochimie,
Laboratoire associé au département
de Chimie organique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

RADIOCHIMIE. — *Irradiation γ des bases puriques en solution aqueuse. Dégradation comparée de l'acide urique et de la xanthine.* Note (*) de Mlle **Yvonne Le Roux**, MM. **Jean-Pierre Boulanger** et **Robert Arnaud**, présentée par M. Léon Velluz.

L'acide urique en solution aqueuse est beaucoup plus sensible à l'action des rayonnements ionisants que la xanthine et les deux purines sont plus dégradées lors de l'irradiation en présence d'oxygène dissous. L'acide glycolurique a, entre autres produits, été identifié à partir de l'acide urique et l'amino-4 formamido-5 dihydroxy-2.6 pyrimidine à partir de la xanthine. Un mécanisme réactionnel est proposé.

L'atteinte des acides nucléiques, et notamment de leurs constituants puriques et pyrimidiques, par les différentes espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau ([1]), est maintenant bien connue, et son importance sur le plan biologique (effets mutagènes) n'est plus à démontrer. C'est pourquoi nous avons étudié la dégradation, par ces espèces, de deux purines (acide urique, xanthine) choisies comme modèles des bases puriques constitutives des acides nucléiques. Nous avons nous-mêmes déjà identifié quelques produits formés à partir de la xanthine après irradiation γ à pH 5,4 en présence d'oxygène ([2]). Cette étude a été poursuivie également en l'absence d'oxygène et nous avons cherché à mettre en évidence, plus particulièrement à partir de l'acide urique, le glycol en 4,5 dont certains auteurs, après irradiation γ et hydrolyse acide, laissaient entendre la formation probable [([3]), ([4])].

L'acide urique ^{14}C-2 (*The Radiochemical Centre*; 50 mCi/mM), la xanthine ^{14}C-8 (*Calbiochem*; 1,78 mCi/mM), la xanthine ^{14}C-2 (*C. E. A.*; 48 mCi/mM), sont irradiés en solutions aqueuses (2,5, 2,8 et $3,3.10^{-5}$ M respectivement), à un pH de 5,4, en ampoules (longueur : 10 cm; diamètre : 1,5 cm) contenant chacune 5 ml de solution, scellées sous atmosphère d'oxygène ou d'azote (préalablement filtrés) et disposées horizontalement sous une source de césium 137, à des doses de 9, 21 et 32 krd pour l'acide urique, 50 et 70 krd pour la xanthine (débit : 60 rd/mn).

Les purines sont mises en solution, dans de l'eau récemment permutée et distillée, par mise en contact, durant une nuit, à + 4°. Les solutions, stérilisées sur membrane *Gelman* (alpha 8; 0,2 μ), sont récupérées dans des récipients stériles et les concentrations déterminées par spectrophotométrie. 0,4 ml sont prélevés, avant et après irradiation, pour mesure de la radioactivité résiduelle par scintillation liquide; des ampoules témoins sont préparées dans tous les cas.

Les solutions irradiées et les solutions témoins, après passage au spectrophotomètre, sont lyophilisées et le résidu d'évaporation est chromatographié immédiatement sur plaques de cellulose (MN 300 HR) de 0,5 mm d'épais-

seur, en technique bidimentionnelle dans les solvants (A) : eau; (B) : propanol-eau (10 : 3 en vol.); (C) : butanol-acide formique-eau (77 : 10 : 13). Les différents produits de dégradation sont mis en évidence par autoradiographie. Les produits de référence sont d'origine commerciale à l'exception de l'allantoxaïdine ([5]), de l'alloxanne ([6]), de l'acide glycolurique [([7]), ([8])], et du triuret ([9]), préparés au laboratoire. Ils sont révélés, soit directement, soit par leur absorption ultraviolette (254 nm), soit par des réactifs spéci-

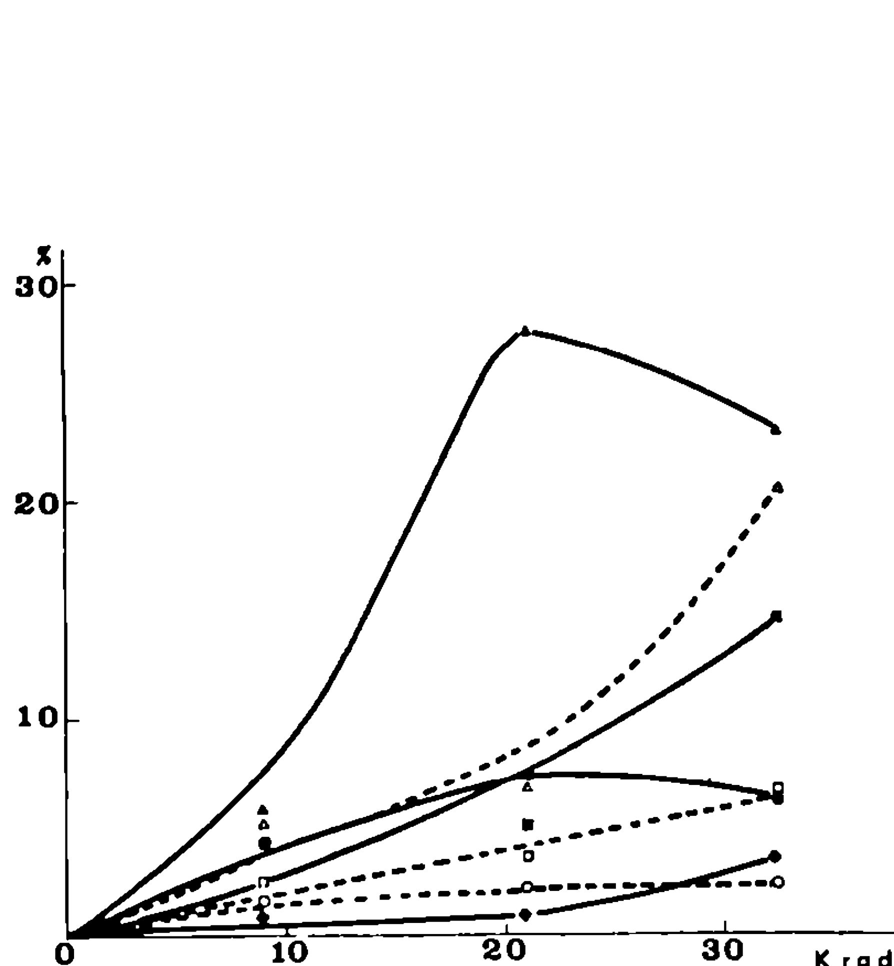


Fig. 1

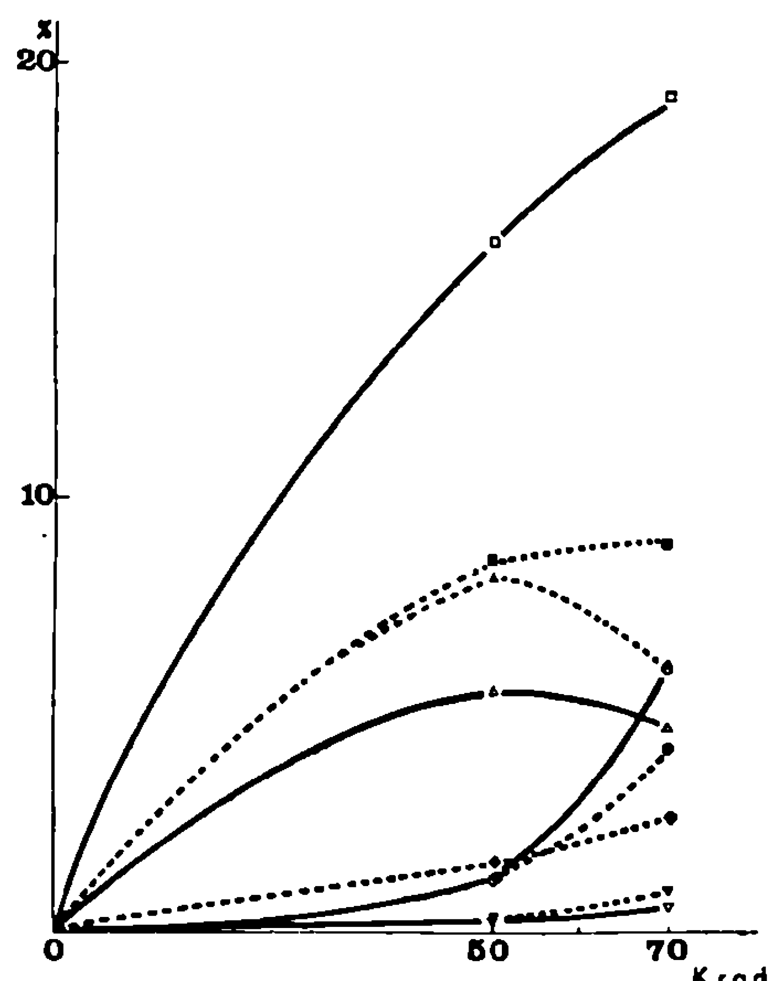


Fig. 2

Fig. 1. — Produits formés par irradiation γ de l'acide urique ^{14}C-2.

▲——▲ allantoïne (O_2), △- - -△ allantoïne (N_2); ■——■ urée (O_2), □——□ urée (N_2); ●——● acide glycolurique (O_2); O- - -O acide glycolurique (N_2); ◆——◆ triuret(O_2).

Fig. 2. — Produits formés par irradiation γ de la xanthine ^{14}C-8.

□——□ X (O_2), ■- - -■ X (N_2); O——O allantoïne (O_2), ●- - -● allantoïne (N_2); ▽——▽ urée (O_2); ▼- - -▼ urée (N_2); △——△ acide urique (O_2), ▲- - -▲ acide urique (N_2); ◆——◆ amino-4 formamido-5 dihydroxy-2.6 pyrimidine (N_2).

fiques dans le cas de l'alloxanne ([10]) ou du triuret ([2]) ou, dans les autres cas, par le réactif d'Ehrlich ou le réactif à l'acétate de mercure-diphénylcarbazone. L'analyse quantitative est effectuée par scintillation liquide après récupération des produits mis en évidence par autoradiographie sur les chromatogrammes.

L'acide urique en solution aqueuse est beaucoup plus sensible ($G^- = 0,617$ en présence d'oxygène et 0,300 en présence d'azote pour 9 krd) à l'action des

rayonnements ionisants que la xanthine ($G^- = 0,145$ et 0,124 pour 54 krd). Les deux purines sont en outre plus dégradées en présence d'oxygène.

Nous avons pu identifier, parmi les produits formés à partir de l'acide urique ^{14}C-2, en présence d'oxygène ou d'azote, l'allantoïne, l'urée, les acides glycolurique, cyanurique, oxalurique, parabanique, le triuret, et

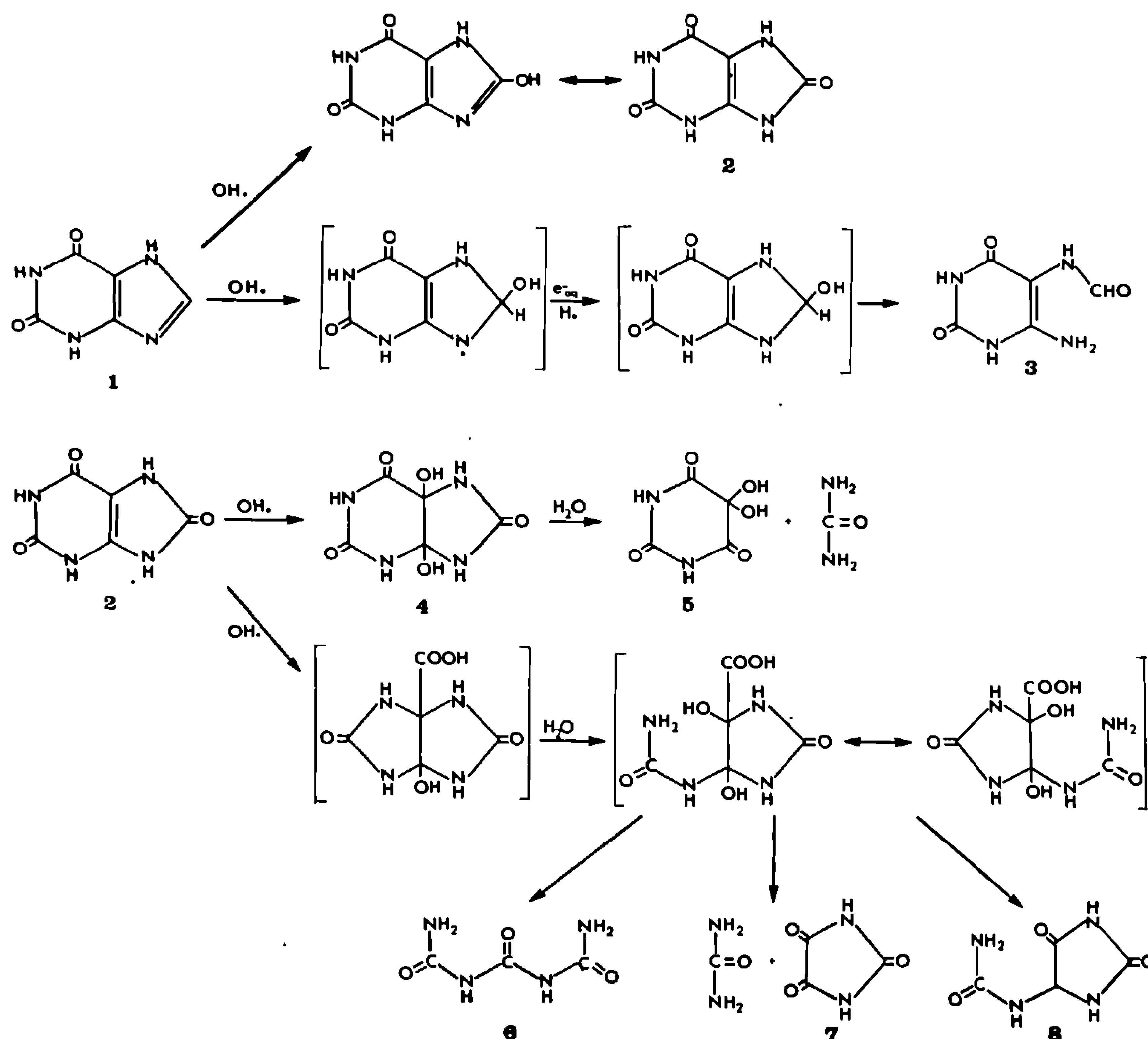


Fig. 3

des traces d'alloxanne. Le biuret n'apparaît que lors de l'irradiation effectuée à 30 krd en présence d'oxygène (*fig.* 1).

Il apparaît de l'acide urique à partir de la xanthine et ceci seulement aux faibles doses d'irradiation (< 100 krd). Il se forme en outre, en présence d'oxygène ou d'azote, de l'allantoïne, de l'urée, de l'acide oxalurique, du triuret, de l'acide parabanique, ces deux derniers en quantités très faibles, tant à partir de la xanthine ^{14}C-2 que de la xanthine ^{14}C-8, du biuret, de l'acide cyanurique (xanthine ^{14}C-2). L'amino-4 formamido-5 dihydroxy-2.6 pyrimidine, qui apparaît seulement en présence d'azote, a été identifié

après élution par recyclisation en xanthine [11]. Il absorbe dans l'ultraviolet et se révèle à l'acétate de mercure-diphénylcarbazone. Un seul produit (X) n'a pu être identifié (R_f : 0,85, 0,36 et 0,20 dans les solvants A, B et C). L'hydrolyse acide (H Cl 2 N) à 100° le dégrade en majeure partie en alloxanne. Alors qu'à nos doses d'irradiation, il se forme en quantités supérieures à l'allantoïne, à des doses voisines de 100 krd et au-delà, il n'en est plus de même et la formation d'allantoïne est prédominante (*fig.* 2).

La xanthine (**1**) est donc hydroxylée en 8 comme l'adénine [[12], [13], [14]] et la radiosensibilité de l'acide urique (**2**) explique sans aucun doute qu'on ne le mette plus en évidence à des doses supérieures à 100 krd. L'amino-4 formamido-5 dihydroxy-2.6 pyrimidine (**3**) devrait se former en l'absence d'oxygène par réduction (H., e^-_{aq}), après addition du radical hydroxyle en 8, comme le diamino-4.6 formamido-5 pyrimidine à partir de l'adénine [[12], [13], [14], [15]].

L'acide glycolurique (**4**) formé à partir de l'acide urique (**2**) résulte d'une addition du radical hydroxyle en 4,5. Contrairement à Holian et Garrison [[3], [4]], nous n'avons identifié que de très faibles quantité d'alloxanne (**5**), et seulement à partir de l'acide urique.

Enfin, la formation de triuret (**6**), d'acide parabanique (**7**), d'urée, d'allantoïne (**8**) pourrait s'expliquer par la formation intermédiaire d'acide uréido-5 imidazolidone-2 diol-4.5 comme lors de l'oxydation de l'acide urique par l'uricase [16] (*fig.* 3).

(*) Séance du 10 mai 1971.

[1] *Voir*, par exemple : *Basic Mechanisms in the Radiation Chemistry of aqueous Media* (Proceedings of a conference), *Radiation Research*, Suppl. 4, 1964.

[2] Y. Le Roux, J.-C. Ginisty et C. Nofre, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 744.

[3] J. Holian et W. M. Garrison, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 462.

[4] J. Holian et W. M. Garrison, *Chem. Commun.*, 539, 1967, p. 676.

[5] S. C. Hartman et J. Fellig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1051.

[6] A. V. Holmgren et W. Wenner, *Org. Synth.*, 32, 1952, p. 6.

[7] R. Behrend et R. Zieger, *Ann. Chem.*, 410, 1915, p. 337.

[8] H. Biltz et M. Heyn, *Ann. Chem.*, 413, 1916, p. 28.

[9] J. Schmidt, *J. Prakt. Chem.*, 5, 1872, p. 39.

[10] A. Said et D. H. Fleita, *Chemist-Analyst.*, 52, 1963, p. 109.

[11] W. Traube, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 3035.

[12] J. J. Conlay, *Nature*, 197, 1963, p. 555.

[13] C. Ponnamperuma, R. M. Lemmon et M. Calvin, *Radiation Research*, 18, 1963, p. 540.

[14] R. Pleticha-Lánský, *Int. J. Radiat. Biol.*, 14, 1968, p. 331.

[15] E. Fahr, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 8, 1969, p. 578.

[16] E. S. Canellakis et P. P. Cohen, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 385.

Centre de Recherches
du Service de Santé des Armées,
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, *boulevard Pinel,*
69-*Lyon*, 3e, *Rhône*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffusion centrale des rayons X des zones de préprécipitation dans une série d'alliages binaires* Al-Zn *riches en aluminium.* Note (*) de MM. **Jean Raynal, René Anthore** et **René Graf**, présentée par M. André Guinier.

La diffusion des rayons X aux petits angles par des alliages Al-Zn riches en aluminium a été mesurée en intensité absolue, en fonction du temps de vieillissement à l'ambiante. Les résultats précisent les limites de la lacune de miscibilité métastable. La fonction de corrélation $\gamma(r)$ a été calculée après correction des distorsions dues à la hauteur du faisceau; on peut en déduire un rayon R_γ des zones, voisin de celui trouvé par la méthode de Porod.

Les alliages Al-Zn riches en aluminium, trempés et vieillis à l'ambiante, passent par un stade de préprécipitation caractérisé par la formation de zones G. P. isotropes et sphériques. La structure de ces zones a fait l'objet de nombreux travaux, précisant leur composition à l'état d'équilibre pour différentes températures et montrant l'existence dans le diagramme d'équilibre d'une lacune de miscibilité métastable [(1), (2)]. La présente étude a porté principalement sur des alliages de composition nominale Al-10, 15, 20, 25, 30 % de zinc en poids, par la diffusion des rayons X aux petits angles.

Ces alliages ont été préparés à partir de métaux purs et leurs teneurs respectives exactes en zinc sont de 9,31, 14,95, 19,64, 25,09 et 31,46 %.

Les échantillons en forme de tôles de 0,1 mm d'épaisseur, sont homogénéisés sous argon à 400°C pendant 12 h puis, après trempe à l'eau glacée, vieillis à la température de 19°C. Les mesures en intensité absolue ont été effectuées sur un goniomètre horizontal « Philips », à l'aide d'un faisceau de rayons X strictement monochromatique Cu K_{α_1}, dont la géométrie répond aux conditions de l'approximation du faisceau de hauteur infinie (3).

Les courbes de diffusion aux petits angles ont été déterminées pour chaque alliage sur plusieurs échantillons et pour des temps de vieillissement différents. Pour chaque courbe, nous avons calculé la quantité $Q_0 = 2\pi \int_0^\infty s\, j_n(s)\, ds$ en fonction du pouvoir diffusant par atome. On remarque que les valeurs sont constantes en fonction du temps, ce qui s'explique par le fait qu'à la température ambiante, l'évolution de la structure au début de la formation des zones est très rapide et ne peut être mise en évidence dans nos conditions expérimentales (2).

La quantité Q_0 est liée à la composition des zones et de la matrice appauvrie par la relation (1) :

$$Q_0 = A(x_1 - \bar{x})(x - x_2).$$

— x_1, x_2 et $\bar{x}$ étant les teneurs en zinc respectivement dans les zones, la matrice et l'alliage homogène.

— A est une constante calculable pour chaque alliage.

En écrivant cette relation pour les cinq alliages, on obtient un système d'équations en x_1 et x_2 que l'on peut résoudre deux par deux; les moyennes entre les dix valeurs de x_1 et x_2 trouvées sont égales à

$$x_1 = 0{,}641, \quad \bar{x}_2 = 0{,}010,$$

l'écart maximal étant de 5 %.

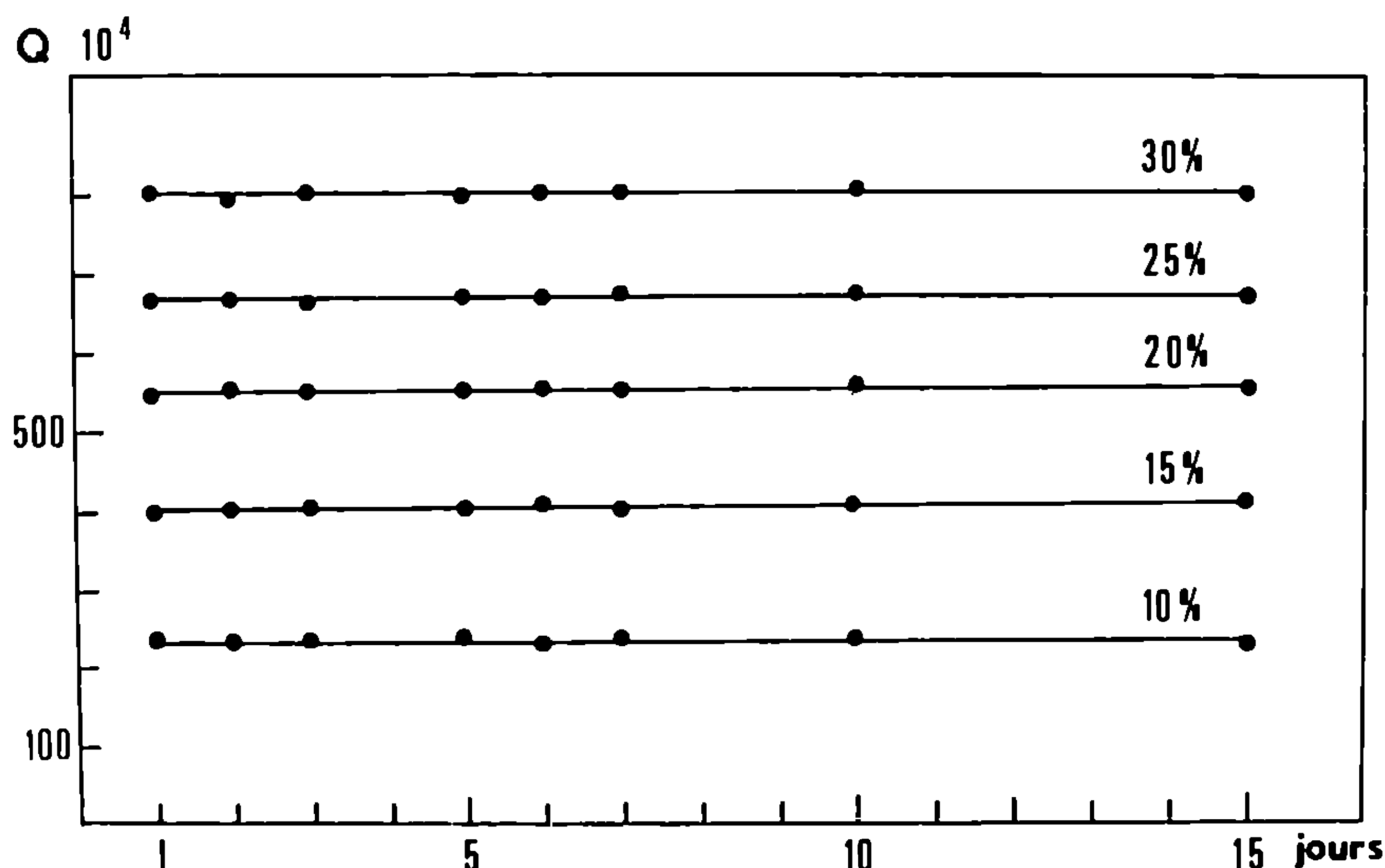


Fig. 1. — Variation de Q_0 en fonction du temps pour différents alliages vieillis à l'ambiante.

Ces valeurs correspondent aux limites de la lacune de miscibilité métastable : elles sont légèrement inférieures à celles trouvées par Gerold (1) :

$$\bar{x}_1 = 0{,}69, \quad \bar{x}_2 = 0{,}018.$$

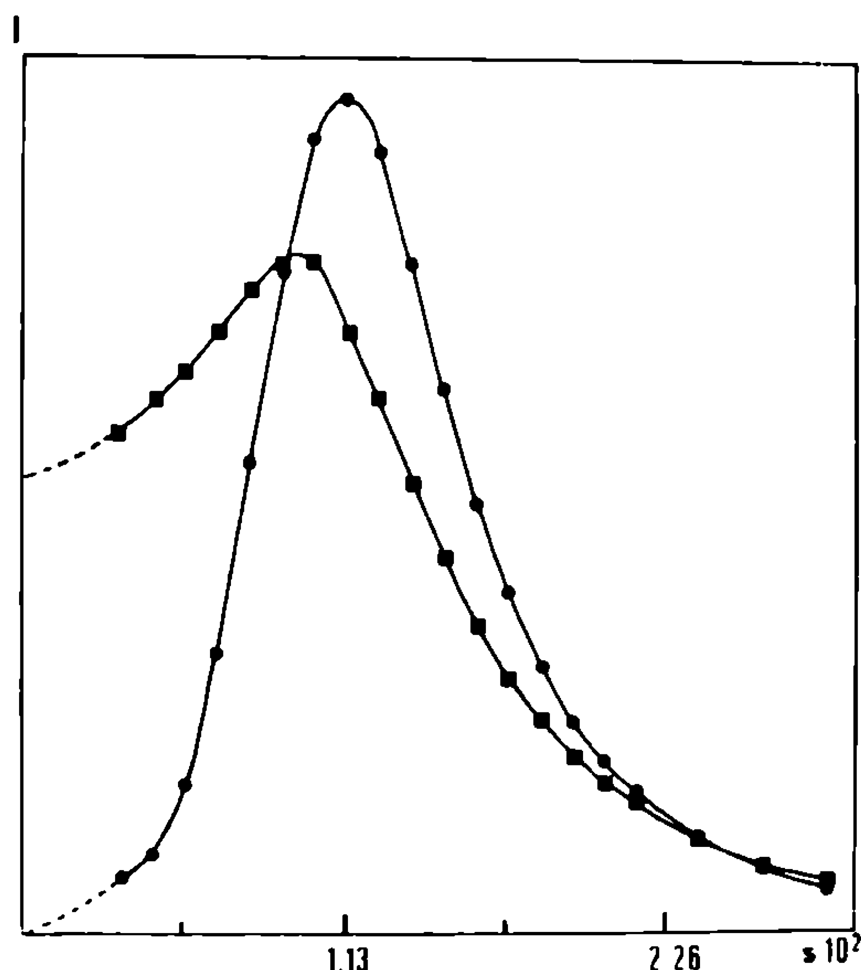
La variation de l'intensité diffusée avec l'angle permet d'estimer un rayon de giration R_g, d'après la loi de Guinier (4) :

$$I(s) = I_0 \exp\left(\frac{4\pi^2 s^2 R_g^2}{3}\right),$$

en traçant le graphe $\text{Log } I(s) = f(s^2)$ pour des valeurs de s correspondant à des intensités comprises entre 80 et 40 % du maximum de la courbe de diffusion (5).

D'autre part, la vérification de la loi de Porod $s^3 j_n(s) = \text{Cte}$ correspondant à l'existence d'une frontière bien déterminée entre zones et matrice, permet de calculer un autre rayon R_p; celui-ci, au contraire de R_g, favorise les petites zones (tableau).

Nous avons ensuite calculé pour chaque alliage la fonction de corrélation $\gamma(r)$, transformée de Fourier de $i_n(s)$, courbe rapportée à un faisceau ponctuel. Pour cela nous avons corrigé l'effet de distorsion dû à la hauteur de fente sur les courbes $j_n(s)$; cette correction a été effectuée



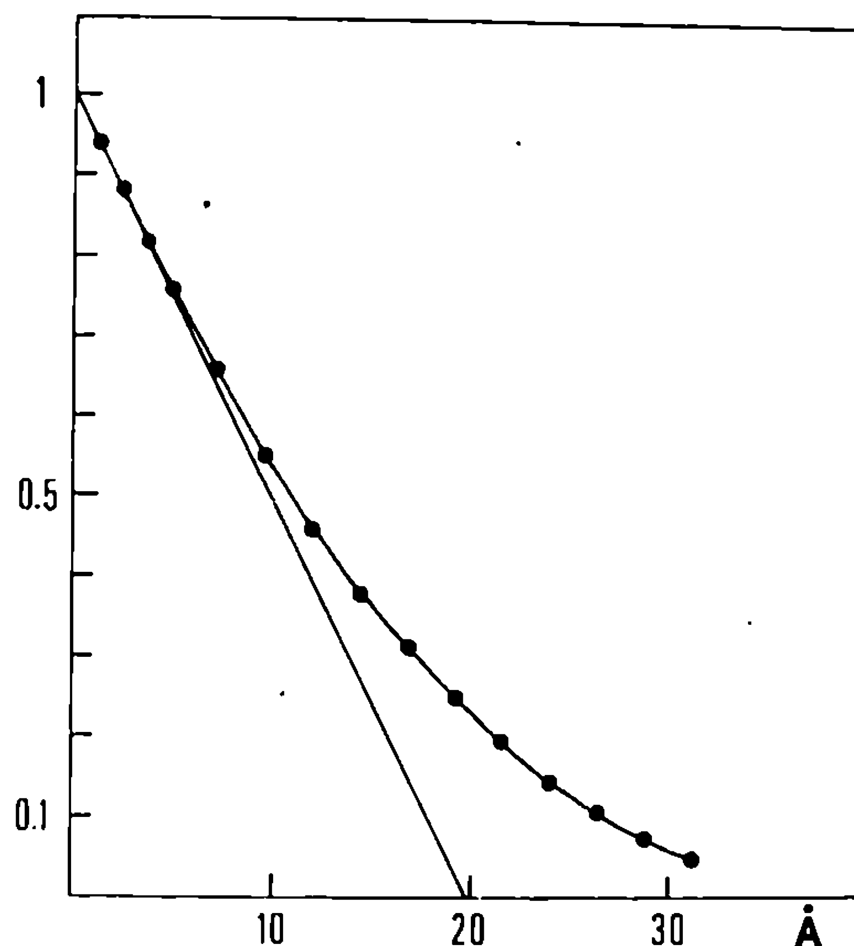


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Fonctions $j_n(s)$ et $i_n(s)$ pour l'alliage Al-Zn 20 %.
■ $j_n(s)$; ● $i_n(s)$.

Fig. 3. — Fonction de corrélation $\gamma(r)$ calculée à partir de la courbe de diffusion $i_n(s)$ pour l'alliage Al-Zn 20 %.

par la méthode mise au point par Hossfeld ([6]). Celle-ci se traduit par un déplacement de la position du maximum vers les grands angles (*fig.* 2).

TABLEAU

Valeurs des rayons des zones obtenus par différentes méthodes.

% Zn	10	15	20	25	30
R_g..........	16,6	21,5	21,9	23,1	21,9
R_p..........	12,9	16,5	16,7	18,3	19,2
R_γ..........	13	16,9	17,8	20,3	19

Le calcul de $\gamma(r)$ a été effectué à l'aide d'un ordinateur « IBM » 360/75 par la méthode suivante :

Calcul de l'intégrale :

$$\gamma(r) = 4\pi \int_0^\infty I(s)\, s^2 \frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\, ds,$$

avec

$$I(s) = i_n(s), \qquad 0 < s < s_m,$$
$$I(s) = i_n(s_m)\left(\frac{s_m}{s}\right)^4, \qquad s > s_m.$$

La figure 3 représente la fonction de corrélation obtenue à partir de la courbe de diffusion centrale de l'alliage Al-Zn 20 %. On peut déduire de cette fonction $\gamma(r)$ une valeur du rayon R_γ des zones. En effet, en supposant que les zones sont sphériques, on montre que [(4), (6)] :

$$R_\gamma = \frac{3}{4}\cdot\frac{1}{(1-\beta)\,\gamma'(0)}, \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{\bar{x}-x_2}{x_1-x_2},$$

β représentant la fraction volumique de l'échantillon occupée par les zones. Les différentes valeurs de R_γ ont été reportées dans le tableau; on remarque que celles-ci sont voisines des valeurs trouvées par la méthode de Porod, ce qui est normal puisque les domaines dans lesquels ces deux rayons sont calculés se correspondent par une transformée de Fourier.

Ces résultats confirment l'existence de la lacune de miscibilité métastable et sont légèrement différents de ceux de Gerold quant à la composition en zinc des zones et de la matrice, ceci pour une gamme de concentration en zinc plus étendue. La courbe $i_n(s)$, obtenue après correction de la distorsion due à la hauteur de fente permet de calculer la fonction de corrélation $\gamma(r)$ et d'en déduire une nouvelle valeur de rayon R_γ pour les zones.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) V. Gerold, *Physica Status Solidi*, 1, 1961, p. 31.
(2) A. F. Bonfiglioli et A. Guinier, *Acta Metallurgica*, 14, 1966, p. 11.
(3) Luzzati, *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, p. 939.
(4) A. Guinier et G. Fournet, *Small angle scattering of X.-Ray*, Wiley, New York, 1955.
(5) R. Baur et V. Gerold, *Acta Metallurgica*, 12, 1964, p. 1449.
(6) O. Weigel, A. Renouprez et B. Imelik, *J. Chim. Phys., Chimie-Biologie*, 62, 1965, p. 125.

Laboratoire de Rayons X
de la Faculté des Sciences
de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Anomalies observées dans les rétentions d'hydrocarbures et de fluorocarbures en chromatographie en phase gazeuse sur des paraffines comme phases stationnaires au voisinage de leur point de fusion.* Note (*) de MM. **Joseph Serpinet** et **Jacques Robin**, présentée par M. Maurice Letort.

Les paraffines normales déposées à de faibles taux d'imprégnation sur des supports de kieselguhr donnent lieu, à température variable, à deux transitions rapides dans la rétention chromatographique de solutés, l'une d'elles au moins se situant quelques degrés au-dessus du point de fusion. L'absence de ces phénomènes sur les kieselguhrs silanisés confirme la répartition totalement différente des paraffines sur ces supports.

Nous avons mis en évidence récemment ([1]) les variations considérables du volume de rétention spécifique de solutés perfluorés sur une paraffine normale, le docosane, employée comme phase liquide stationnaire, lorsqu'on fait varier le taux d'imprégnation du support. Ces variations qui enlèvent beaucoup de son intérêt à la notion fondamentale de volume de rétention spécifique s'expliquent toutefois assez bien par les théories développées sur l'adsorption aux interfaces solide-gaz et liquide-gaz ([2]), de solutés de faible énergie de surface comme les fluorocarbures ([3]).

Il est plus surprenant de constater l'effet superficiel non négligeable observé avec des solutés hydrocarbures, et particulièrement dans le cas des supports classiques de kieselguhr non traités et non silanisés.

Notre étude ayant été poursuivie à une température (45,1°C), relativement proche du point de fusion du docosane (44°C), nous avons cherché à mettre en évidence directement la part de la rétention superficielle dans le phénomène chromatographique global, au moyen de mesures effectuées immédiatement en dessous du point de fusion.

En effet, en faisant l'hypothèse d'une diffusion suffisamment lente des solutés à travers la paraffine solidifiée pour que la solubilité des solutés dans le solide n'intervienne pas, nous devions observer au point de fusion une transition relativement brutale des rétentions en chromatographie en phase gazeuse. De telles transitions ont d'ailleurs été observées par divers auteurs ([4]) tout au moins sur certains solvants. Il convient toutefois d'observer que dans la plupart des cas, ces transitions ne pouvaient être brusques, les auteurs utilisant comme phases stationnaires soit des mélanges, soit des polymères ou polycondensats qui n'ont pas de point de fusion franc.

En étudiant systématiquement, au moyen d'un chromatographe muni d'un thermostat à bain liquide stable au 1/10, la rétention de solutés hydrocarbures et perfluorocarbures en fonction de la température aux environs du point de fusion du docosane, employé comme phase stationnaire, nous

avons pu mettre en évidence un phénomène complexe. Nous donnons ici à titre d'exemple les résultats obtenus avec l'heptane et le perfluorododécane comme solutés.

1° *Cas des supports à base de silice non traités.* — Si on opère sur un « Chromosorb » P ([5]) non traité, les courbes donnant le logarithme du volume de rétention spécifique (log V_g) en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$ diffèrent fondamentalement suivant la charge en phase liquide stationnaire.

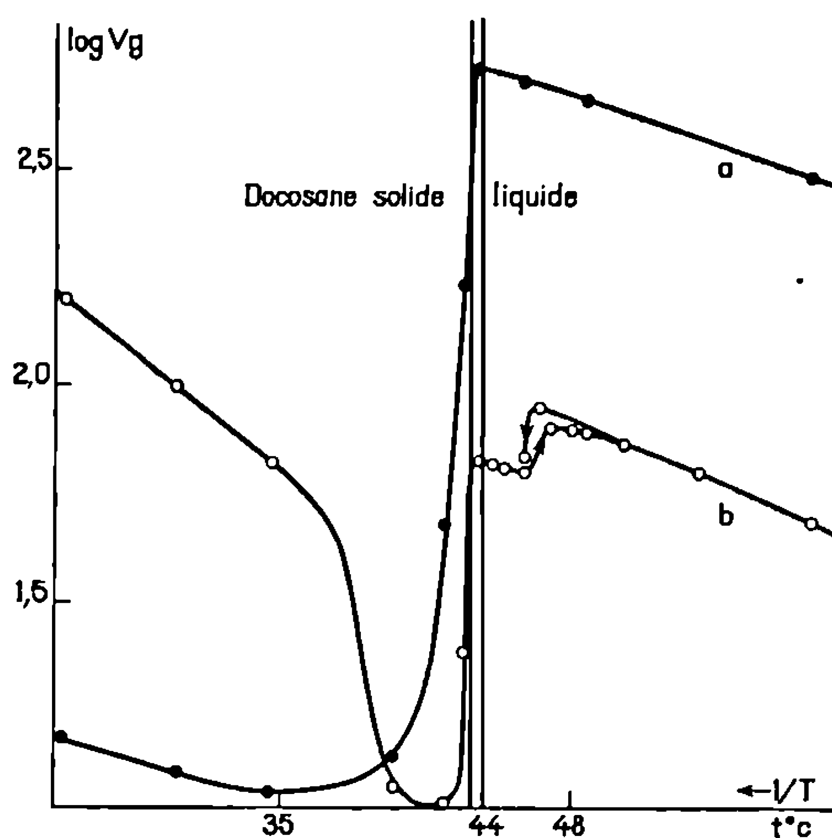


Fig. 1

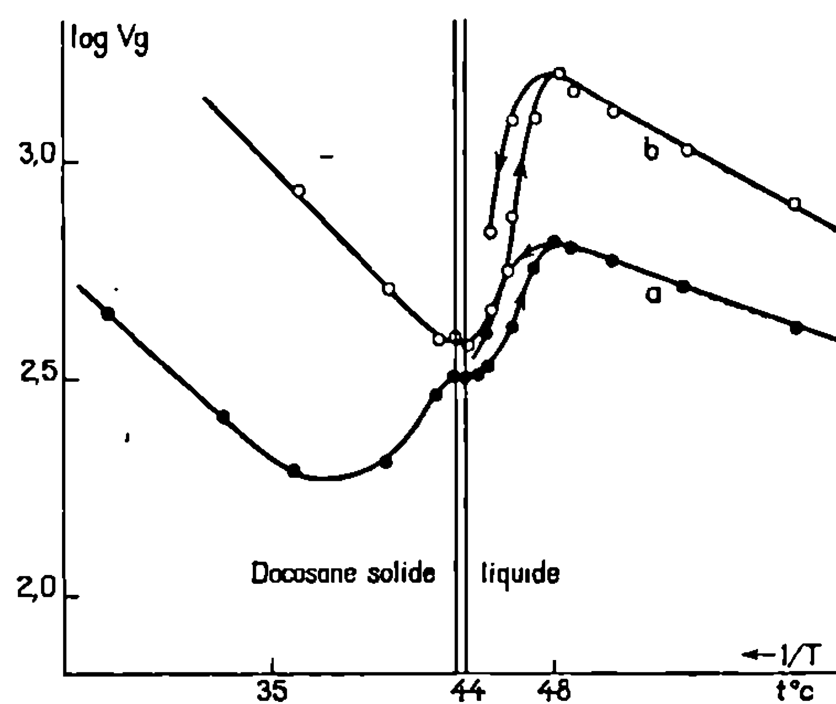


Fig. 2

Fig. 1. — log $V_g = f(1/T)$. 20 % de docosane sur « Chromosorb » P non traité. (*a*) *n*-heptane; (*b*) perfluorododécane.

Fig. 2. — log $V_g = f(1/T)$. 1 % de docosane sur « Chromosorb » P non traité. (*a*) *n*-heptane; (*b*) perfluorododécane.

Pour une charge de 20 %, on observe un accroissement brutal de la rétention aussi bien pour l'heptane que pour le perfluorododécane ([6]) (courbes 1 *a* et 1 *b*). Cet accroissement s'achève brusquement dans l'intervalle de fusion du docosane que nous observons indépendamment sur un petit échantillon dans le bain thermostatique du chromatographe lui-même. Tout au plus, observe-t-on une faible transition supplémentaire à 2 ou 3 degrés au-dessus du point de fusion surtout sensible pour les perfluorocarbures. En outre, l'augmentation brusque des rétentions lors de la fusion de la phase stationnaire est précédée pour l'heptane par une lente croissance qui peut s'interpréter assez bien, au moins qualitativement, par un effet cryoscopique : l'adsorption du soluté sur le solide organique provoque une fusion locale de cette phase stationnaire, donc la participation d'une proportion croissante de la masse de paraffine à la rétention quand la température croît. Cette façon de voir est confirmée par le fait que cette transition progres-

sive est d'autant plus limitée que le soluté est moins soluble. Aussi est-il normal qu'elle disparaisse presque complètement dans le cas d'un perfluorocarbure.

Pour une charge de 1 % de docosane sur le « Chromosorb » (courbes 2 *a* et 2 *b*) la transition précédente ne subsiste que dans le cas d'hydrocarbures comme l'heptane. Elle disparaît presque complètement pour le perfluorododécane.

En revanche, pour tous les solutés, apparaît un deuxième accroissement rapide de la rétention entre 1 et 4° au-dessus du point de fusion (de 45

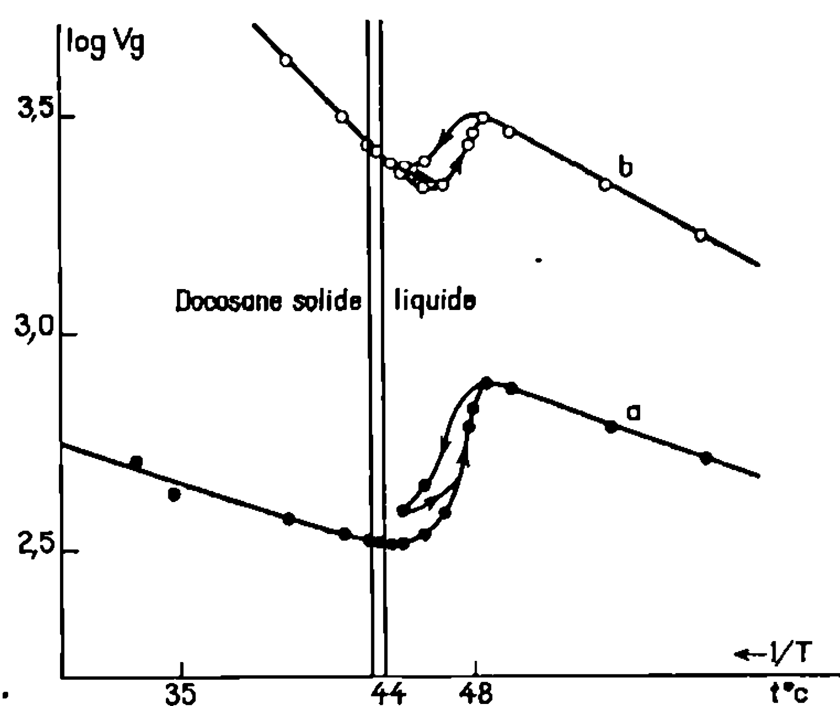


Fig. 3

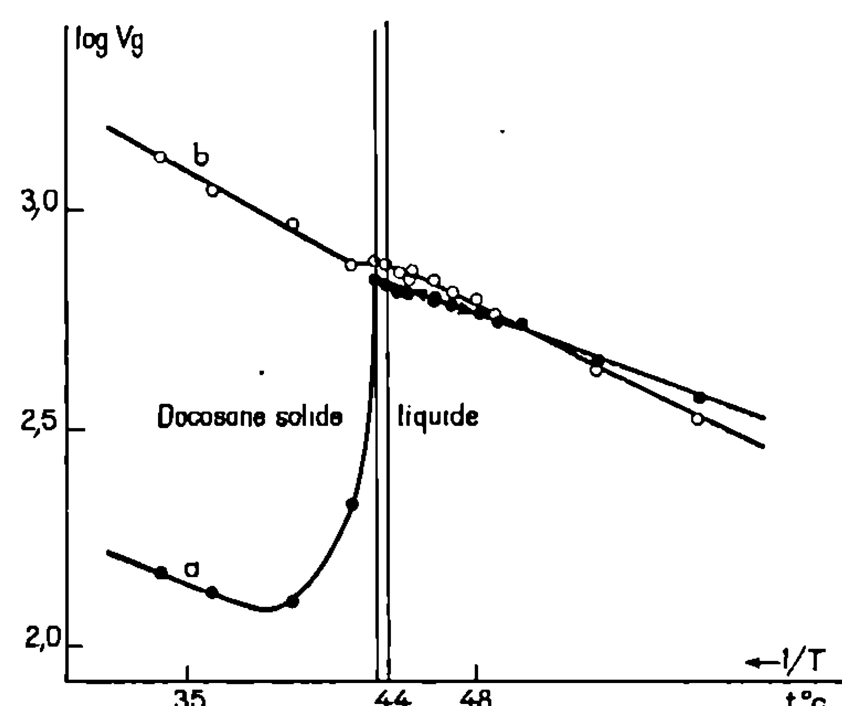


Fig. 4

Fig. 3. — log $V_g = f(1/T)$. 0,5 % de docosane sur « Chromosorb » P non traité. (*a*) *n*-heptane; (*b*) perfluorododécane.

Fig. 4. — log $V_g = f(1/T)$. 1 % de docosane sur « Chromosorb » P traité au diméthyldichlorosilane. (*a*) *n*-heptane; (*b*) perfluorododécane.

à 48°C). Cet accroissement n'est pas dû à un retard dans la mise en équilibre du bain thermostatique. Il est en effet au moins en grande partie réversible et un abaissement de la température de 50 à 46°, puis 45°C, entièrement au-dessus du point de fusion du docosane, conduit à une réduction considérable des rétentions (courbes descendantes, *voir* sens des flèches).

Pour une charge de 0,5 %, la transition normale disparaît complètement. Seule subsiste la transition décalée (courbes 3 *a* et 3 *b*).

2° *Cas des supports à base de silice et silanisés.* — Dans le cas du « Chromosorb » P traité au diméthyldichlorosilane, aucune transition décalée par rapport au point de fusion du docosane n'est plus observable. La courbe obtenue (4 *a* et 4 *b*) pour une charge de 1 % en phase stationnaire et un hydrocarbure comme soluté est très semblable à celle obtenue pour 20 % de docosane sur un support non silanisé. Pour un fluorocarbure, la tran-

sition est évidemment beaucoup plus faible comme il faut s'y attendre pour des composés très peu solubles dans les paraffines.

Essai d'interprétation. — L'existence de deux transitions de rétention distinctes autour du point de fusion de la phase stationnaire dans le cas des supports non traités semble s'accorder assez bien avec le modèle proposé par Giddings ([7]) selon lequel la phase liquide stationnaire se trouverait répartie entre deux sites distincts, à savoir un film très mince de quelques épaisseurs moléculaires maintenu par adsorption d'une part, et d'autre part une masse liquide remplissant d'autant plus complètement les pores que le support est plus imprégné.

La transition à la température de fusion précédée par un effet cryoscopique semble bien caractéristique du liquide remplissant des pores d'assez gros diamètre ($\sim 1\ \mu$) où ses propriétés physiques doivent différer assez peu de celles d'un liquide normal. La transition décalée pourrait être une propriété du film mince. Il est normal qu'elle soit à peine décelable sur une colonne chargée à 20 % en phase stationnaire, importante à 1 % et exclusive à 0,5 % de charge.

Il est très remarquable qu'il n'y ait aucune transition décalée si l'on emploie un support silanisé et cela quelle que soit la charge. Nous y voyons un nouvel argument en faveur de notre hypothèse de l'absence de film sur des supports de faible énergie de surface ([1]).

Quant au film mince réparti sur une surface d'énergie élevée, tout se passe comme si son point de fusion était élevé ou si le phénomène de fusion était profondément modifié.

Nous avons fait des observations identiques pour une autre paraffine normale le dotriacontane comme solvant autour de sa température de fusion de 69°, ainsi qu'avec le docosane et un « Chromosorb » W essentiellement à base de célite. L'étude de ce phénomène est en cours sur d'autres systèmes solvant-support et au moyen de techniques non chromatographiques.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) J. Serpinet et J. Robin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 768.
([2]) R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 116.
([3]) N. L. Jarvis et W. A. Zisman, *Surface Chemistry of Fluorochemicals* (*Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Ed. 9, p. 707).
([4]) C. G. Scott, *Gas Chromatography*, 1962 (*Comptes rendus du 4e Symposium International sur la Chromatographie en phase gazeuse*, Hambourg, 13-16 juin 1962, édité par M. Van Swaay, Butterworths, Londres, 1962, p. 39 et 176.
([5]) Produits « Johns-Manville ».
([6]) Procurés par la Société « Ugine-Kuhlmann ».
([7]) J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 458.

Laboratoire de
Chimie industrielle et analytique,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un domaine d'homogénéité du type* Th_3P_4 *dans le ternaire cérium-arsenic-soufre.* Note (*) de MM. **René Ceolin** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent dans un secteur de l'isotherme 1200°C du diagramme Ce-As-S une solution solide de formule cristallographique $[Ce_{12-x}\square_x][S_{16-y}As_y]$ ($0 \leq x \leq 1{,}33$; $0 \leq y \leq 4$). Elle est cubique du type structural Th_3P_4 et s'inscrit dans le triangle formé par les compositions Ce_2S_3, Ce_3S_4 et Ce_2AsS_3. Le paramètre a, égal à 8,63 Å sur le segment binaire, varie jusqu'à 8,73 Å pour la composition Ce_3AsS_3.

Nous avons entrepris l'étude du système ternaire Ce-As-S à propos duquel nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique. Signalons, néanmoins, quelques travaux récents sur des sujets voisins [(1), (2), (3)].

Le travail présenté ici porte sur une section de l'isotherme 1200°C correspondant au triangle de sommets Ce S-Ce_2S_3 et As. La triangulation de cette zone a été réalisée à l'aide de l'analyse thermique différentielle associée à la diffraction des rayons X (*fig.* 1).

Le triangle I est diphasé : Ce S et solution solide continue type Th_3P_4 entre les compositions Ce_3S_4 et Ce_3AsS_3. Les lignes de conjugaison s'articulent sur Ce S.

Le triangle II est monophasé : il correspond à la solution solide que nous décrivons.

Le triangle III comporte deux phases : un composé ternaire original (Ce S) As_x (4) conjugué aux compositions du domaine d'homogénéité comprises entre Ce_2S_3 et Ce_3AsS_3.

Le triangle IV est triphasé : on y trouve les composés (Ce S) As_x, Ce_2S_3, et l'arsenic.

Le domaine d'homogénéité ternaire que nous décrivons s'appuie contre un domaine binaire du diagramme Ce-S, entre les compositions Ce_2S_3 et Ce_3S_4 (5). Ce domaine binaire possède une structure cubique du type Th_3P_4 dans laquelle on aboutit à Ce_2S_3 par formation de lacunes sur le réseau métallique de Ce_3S_4. Ce dernier contient quatre molécules par maille et nous passons ainsi de $Ce_{12}S_{16}$ à $[Ce_{10,66}\square_{1,33}]S_{16}$. Le paramètre cristallin attribué à cette solution solide binaire est $a = 8{,}63$ Å. Sa variation entre les compositions limites est trop faible (5) pour être facilement décelable (6).

Considérant ce domaine d'homogénéité binaire, on peut envisager deux possibilités de formation d'une solution solide ternaire :

1. Un mécanisme analogue au précédent, où l'arsenic viendrait occuper les sites métalliques vacants.

Nous avons rejeté cette hypothèse après avoir trouvé, à 1200°C, pour la composition $As_{0,25}\,Ce_2\,S_3$, correspondant à l'occupation complète par l'arsenic des lacunes métalliques un mélange de $Ce_2\,S_3$ et d'arsenic.

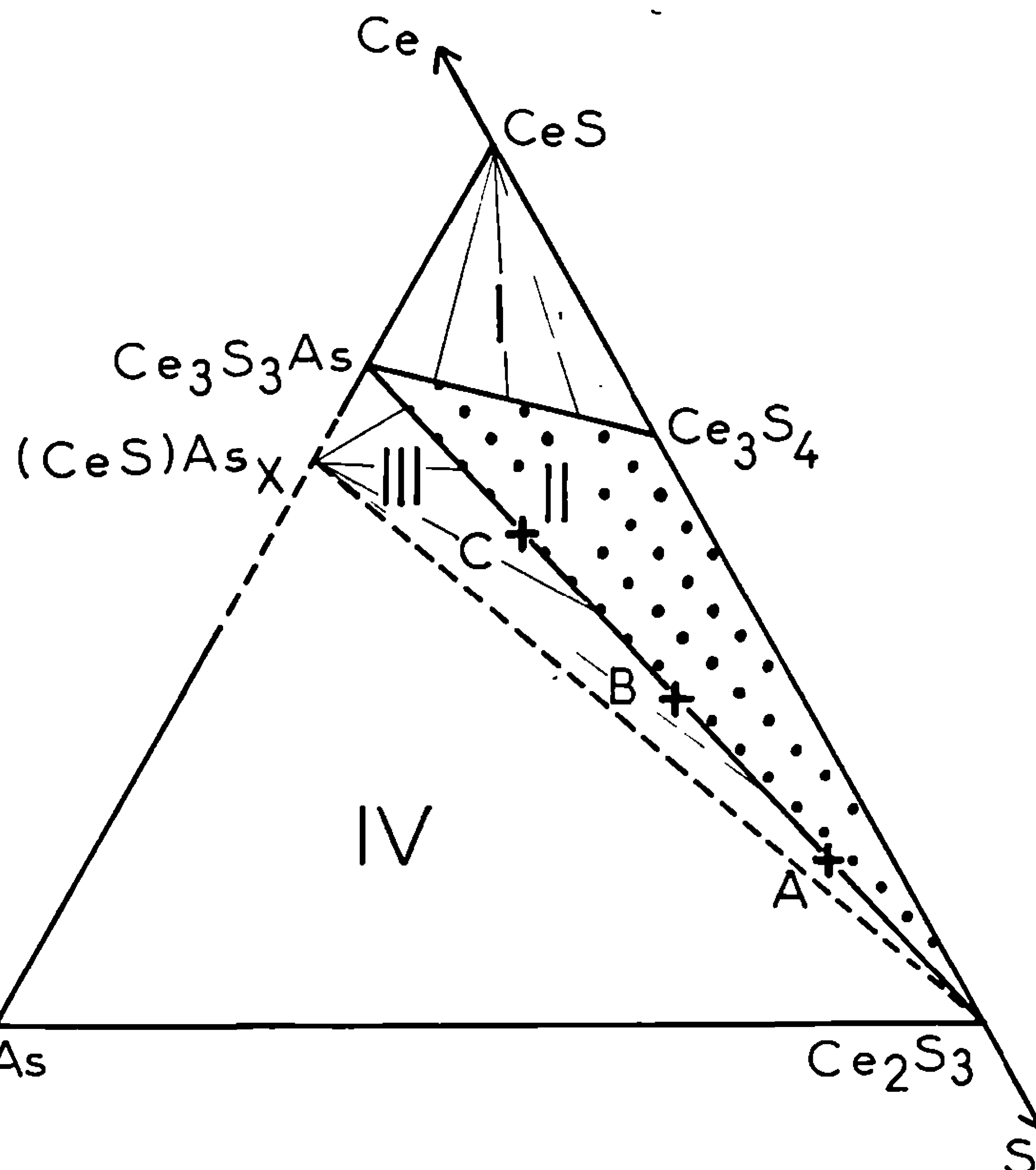


Fig. 1

2. Nous avons alors envisagé, pour chaque composition binaire, la possibilité de substitution du soufre par de l'arsenic.

Nous avons vérifié ce mécanisme pour la composition limite $Ce_3\,S_4$ dans laquelle nous avons pu remplacer dans une maille, quatre atomes de soufre par de l'arsenic, au maximum.

Au lieu de répéter les mêmes expériences pour chaque composition binaire, nous avons préféré envisager la solution solide ternaire de la façon suivante : considérant les arguments ci-dessus, le domaine d'homogénéité doit être limité, par ailleurs, par la droite rejoignant $Ce_2\,S_3$ et $Ce_3\,As\,S_3$. C'est ce que nous avons effectivement observé.

LIGNE Ce_3S_4-Ce_3AsS_3. — Nous avons préparé plusieurs compositions de formule $Ce_3S_{4-x}As_x$, où x croît jusqu'à 1,2 de 0,2 en 0,2. Ces préparations, réalisées à partir des éléments en ampoules de silice scellées sous vide, sont chauffées quatre jours à 800°C, puis 3 h à 1200°C.

Nous observons une variation du paramètre a : elle est maximale pour $x = 1$ avec $a = 8{,}73 \pm 0{,}01$ Å (*fig.* 2). Au-delà, a reste constant et d'autres phases sont observées.

Afin de déterminer théoriquement le paramètre de Ce_3AsS_3, nous avons tracé la courbe des paramètres de Ce_3X_4 (X = S, Se, Te) en fonction du rayon de X. Le calcul du rayon statistique du mélange des non-métaux peut se faire suivant deux hypothèses : ionique ou covalente. Dans le premier cas, la moyenne arithmétique calculée à partir des rayons ioniques de S et de As nous conduit à un paramètre a de 8,86 Å. Dans le second cas, par contre, ce même calcul, à partir des rayons covalents nous donne $a = 8{,}73$ Å. Il semble donc que dans Ce_3AsS_3 les liaisons ne soient pas ioniques et que le caractère covalent prédomine de façon analogue à Ce_3S_4 [7].

TABLEAU

Compositions globales (*fig.* 1) et formules cristallographiques	Paramètre a (Å)		Masse spécifique (g/cm³)	
	Théorique	Expérimental (± 0,01 Å)	Théorique	Expérimentale (à 25°C)
Ce_2S_3 [$Ce_{10,66}\square_{1,33}$] [S_{16}]	8,630	–	5,18	5,10
Point A : $Ce_{2,25}S_3As_{0,25}$ [$Ce_{11,07}\square_{0,93}$] [$S_{14,76}As_{1,23}$]	8,655	8,66	5,42	5,30
Point B : $Ce_{2,50}S_3As_{0,50}$ [$Ce_{11,43}\square_{0,57}$] [$S_{13,72}As_{2,29}$]	8,680	8,67	5,61	–
Point C : $Ce_{2,75}S_3As_{0,75}$ [$Ce_{11,73}\square_{0,27}$] [$S_{12,80}As_{3,20}$]	8,705	8,71	5,77	5,50
Ce_3AsS_3 [Ce_{12}] [$S_{12}As_4$]	8,730	8,73	5,90	5,70

LIGNE Ce_2S_3-Ce_3AsS_3. — Nous l'avons étudiée de façon analogue à la ligne précédente : les paramètres théoriques et expérimentaux des trois compositions préparées concordent (tableau).

D'autres préparations ont été faites dans les domaines I et III : dans le domaine I, la solution solide se conjugue avec le composé Ce S et dans le domaine III avec le composé (Ce S) As_x.

Banks et coll. [8] ont étudié les propriétés électriques de la solution solide binaire : γ-Ce_2S_3 est assez résistant ($\rho = 1000$ ω/cm) et la conductibilité électrique augmente jusqu'à Ce_3S_4 ($\rho = 4.10^{-4}$ ω/cm).

Ceci traduit la présence d'électrons peu liés dans ce dernier où le cérium est trivalent. La substitution du soufre par de l'arsenic permet de prévoir un accroissement progressif du nombre d'électrons se liant à ceux du cérium qui reste trivalent : de ce fait, la conductivité d'origine électronique doit diminuer de $Ce_3 S_4$ à $Ce_3 As S_3$, et les compositions de la ligne $Ce_2 S_3$-$Ce_3 As S_3$ ne doivent pas présenter de caractère métallique. Les indications préliminaires recueillies sur la conductivité électrique de ces combinaisons ternaires vont dans ce sens.

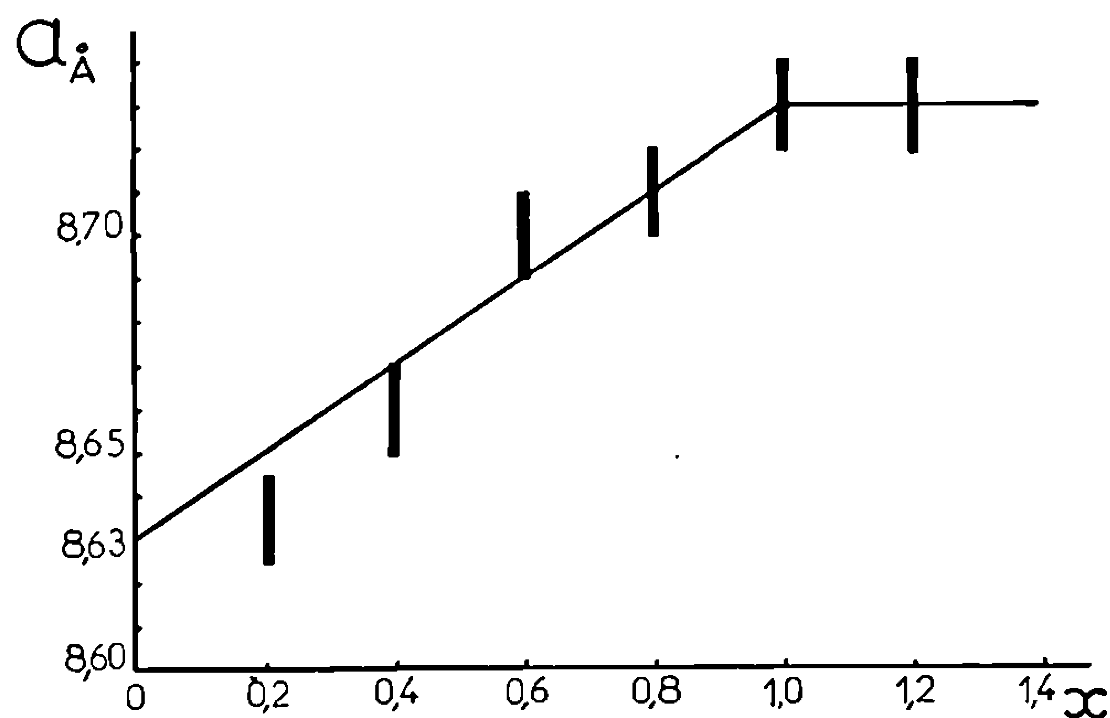


Fig. 2. — Paramètre de $Ce_3 As_x S_{4-x}$ $(0 \leq x \leq 1)$.

Nous décrirons ultérieurement le composé (Ce S) As_x et la suite de notre étude du diagramme de phases.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) V. V. Serebrennikov et M. D. Dashiev, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Inorg. Mat.*, 5, n° 12, 1969, p. 1891.

(2) F. Hulliger, *Nature*, 219, n° 5152, 1968, p. 373.

(3) G. Ghemard et C. Souleau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 616.

(4) Nous ne connaissons pas actuellement la valeur de x qui semble varier de 1 à 0,5 en fonction de la température.

(5) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 57.

(6) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2074.

(7) F. L. Carter, *Rare Earth Research*, Ed. Le Roy Eyring, III, 1965, p. 495.

(8) E. Banks, K. F. Stripp, H. W. Newkirk et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2450.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques titanates de sodium.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Michel Mayer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les domaines de formation des titanates de sodium participant aux équilibres dans l'isotherme 300°C du ternaire Na_2O-TiO_2-H_2O ont été précisés. Quatre phases solides se manifestent; $Na_2Ti_3O_7$; $2\,Na_2O.3\,TiO_2$; $x\,Na_2O.y\,TiO_2$ avec $0{,}66 < x/y < 1$; et une variété de $Na_2O.TiO_2$. Les deux dernières sont identifiées pour la première fois; la nouvelle forme isolée du métatitanate montre une symétrie cubique à faces centrées isotype des composés de formule $A^{I}_{2}B^{IV}O_3$.

Les titanates de sodium ont fait l'objet d'études partielles dans le cadre de la recherche de phases du type $A^{I}_{x}B^{IV}_{y}O_{z}$. Un certain nombre d'espèces ont été identifiées et quelques structures déterminées [(1), (2)]. La préparation des titanates est classique à partir du TiO_2 en présence de Na_2CO_3 [(3), (4), (5)], ou de NaOH [(6), (7)]. D'autres espèces sont mentionnées dans des systèmes ternaires [(8), (9), (10)].

Dans ce travail, nous avons recherché les domaines de formation et de stabilité de quelques espèces en établissant l'isotherme 300°C du ternaire Na_2O-TiO_2-H_2O. Les mélanges, réalisés à partir d'anatase (TiO_2) en présence de solutions aqueuses de NaOH, sont placés dans un autoclave (11). La phase solide ou « reste » est constituée par des cristaux anhydres imprégnés d'eaux mères. Au cours de ces essais de synthèse, plusieurs espèces cristallines se sont manifestées. L'isotherme 300°C est représentée sur la figure; seuls les points ensemble et solution sont déterminés. Les branches de solubilité des composés sont, à l'échelle utilisée, écrasées sur l'axe; cependant, les domaines de formation des différents titanates anhydres ont été précisés.

Composé $Na_2Ti_3O_7$ (ou $Na_2O.3\,TiO_2$); cette phase a déjà été isolée par voie ignée [(3), (4), (5), (7)] ou par voie aqueuse [(9), (10)]; dans cette isotherme, elle apparaît avec une solubilité congruente.

Composé $2\,Na_2O.3\,TiO_2$; il a été déjà mentionné [(5), (6), (8)] et cristallise anhydre à partir des solutions. Le diagramme de poudre ci-dessous indique une symétrie peu élevée. Un examen radiocristallographique conduit à température linéairement croissante (chambre Guinier-Lenné) avec une vitesse de $30°C.h^{-1}$, montre la disparition des raies de diffraction de ce composé. Vers 600°C, la réaction non réversible entre phases solides, s'établit :



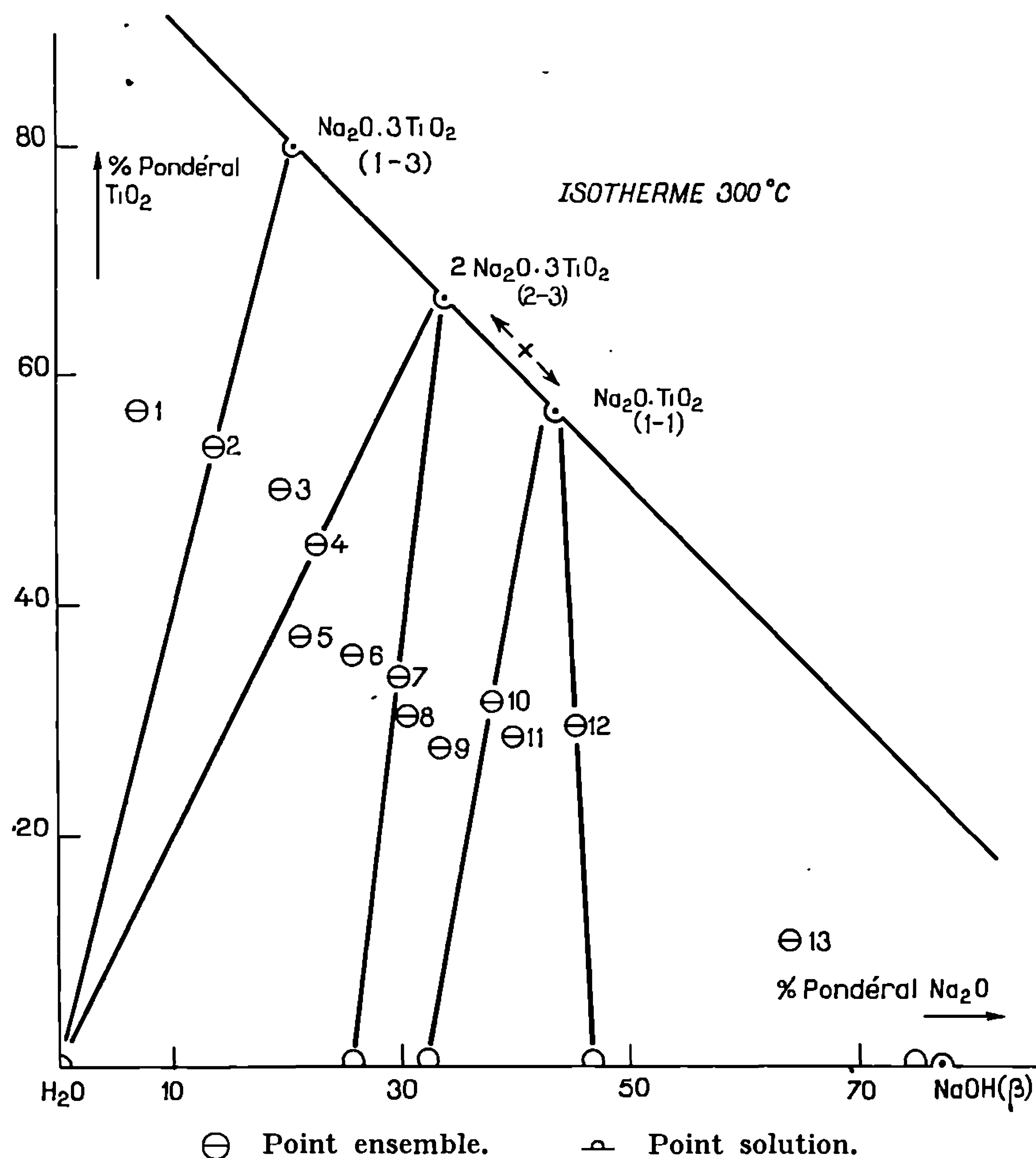
$$2\,Na_2O.3\,TiO_2 \rightarrow Na_2O.3\,TiO_2 + 4\,Na_2O.5\,TiO_2.$$

Des recuits prolongés vers 500°C ne semblent pas conduire à sa formation; de plus, cette phase ne participe pas aux équilibres du binaire Na_2O-TiO_2 en cours d'étude.

Diagramme de poudre du composé $2\,Na_2O.3\,TiO_2$ [d (Å) = f (I/I_0)] :

9,45 (f); 9,11 (f); 6,63 (m); 6,27 (tf); 6,17 (f); 4,72 (m); 4,63 (f); 2,71 (F); 2,66 (m); 2,51 (F); 2,496 (F); 2,250 (f); 2,228 (f); 2,144 (m); 2,013 (mf); 1,848 (mF); 1,826 (mf); 1,575 (f); 1,546 (tf); 1,527 (tf); 1,519 (mf); 1,503 (tf); 1,494 (tf); 1,482 (mF); 1,301 (f).

Phase X : de formule $x\,Na_2O.y\,TiO_2$ avec $0{,}66 < x/y < 1$; cette phase qui semble former des cristaux mixtes, n'a pu être déterminée. Le diagramme de diffraction X ne l'identifie à aucun des titanates décrits, une étude est en cours.



⊖ Point ensemble. ⌓ Point solution.

Diagramme de poudre de la phase X [d (Å) = f (I/I_0)] :

9,45 (f); 9,35 (m); 6,25 (f); 6,17 (F); 4,92 (f); 4,70 (m); 4,11 (m); 4,09 (m); 3,54 (f); 3,33 (tf); 3,17 (tf); 3,11 (tf); 3,08 (tf); 2,976 (m); 2,942 (m); 2,896 (tf); 2,794 (f); 2,773 (m); 2,708 (f); 2,638 (TF); 2,581 (f); 2,459 (F); 2,345 (TF); 2,316 (f); 2,296 (f); 2,285 (f); 2,246 (TF); 2,207 (tf); 2,199 (ttf); 2,169 (tf); 2,109 (F); 2,072 (F); 2,006 (tf); 1,911 (f); 1,886 (ttf); 1,781 (f); 1,755 (tf); 1,741 (tf); 1,725 (mf); 1,678 (ttf); 1,631 (m); 1,626 (f); 1,599 (F); 1,584 (F); 1,574 (ttf); 1,555 (m); 1,536 (F); 1,501 (F); 1,488 (f); 1,451 (F); 1,394 (ttf); 1,387 (ttf); 1,3665 (f); 1,366 (tf); 1,359 (mf); 1,341 (f); 1,314 (m); 1,307 (f); 1,278 (tf).

Un titanate [9] de composition non définie se formerait, mais avec $x/y > 0{,}28$.

Composé $Na_2O.TiO_2$; son diagramme de poudre est différent de celui indiqué dans les fiches A. S. T. M., mais concorde avec le spectre présenté par Batygin [7]. L'indexation des raies révèle une symétrie cubique à faces centrées (tableau I). Sa structure est isotype de celles de quelques composés du type $A^{I}_{2}B^{IV}O_3$ (tableau II). La maille du type Na Cl désordonné a déjà été décrite [[14], [15]]. Le solide obtenu se transforme irréversiblement en une autre variété plus stable en cours d'étude. D'autres auteurs ont présenté un composé de même formule mais le diagramme de poudres [[7], [13]] et le domaine de stabilité thermique [[4], [12]] font l'objet de controverses.

TABLEAU I

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$\frac{I}{I_0}$
1 1 1...............	2,601	2,598	45
2 0 0...............	2,252	2,250	100
2 2 0...............	1,591	1,591	65
3 1 1...............	1,357	1,357	45
2 2 2...............	1,299	1,299	40

TABLEAU II

Réf.	Composé	a (Å)	Densité
[14]..........	Li_2TiO_3	4,1355 ± 0,0007	3,42
Ce travail....	Na_2TiO_3	4,50 ± 0,01	3,447
[15]..........	Na_2SnO_3	4,58 ± 0,01	4,89
[15]..........	Na_2PbO_3	4,960 ± 0,005	6,35
[15]..........	Na_2ZrO_3	4,659 ± 0,005	4,10

Pour des mélanges riches en hydroxyde de sodium, les cristaux recueillis correspondent à un mélange des deux variétés α et β de la soude accompagnée du monohydrate déjà signalés [16] en présence de la variété désordonnée du métatitanate.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 194.
(2) S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1245.
(3) E. JUNKER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 228, 1936, p. 97.
(4) D. P. BUDNIKOV et S. G. TRESVYATSKI, *Dopovidi. Akad. Nauk. ukr. R. S. R.*, n° 5, 1954, p. 371.
(5) E. K. BELJAEV, N. S. H. SAFIULLIN et N. M. PANASENKO, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, *Neorg. Mater.*, 4, (1), 1968, p. 97.
(6) J. D'ANS et J. LÖFFLER, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 1446.

(7) V. G. Batygin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 12 (6), 1967, p. 762.
(8) P. Niggli, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 98, 1916, p. 241.
(9) I. Keesmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 346, nos 1-2, 1966, p. 30.
(10) K. Wefers, *Naturwissenschaften*, 54, (1), 1967, p. 18.
(11) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
(12) E. W. Washburn et E. N. Bunting, Research Paper R. P., 648, 1934, 12, n°2, p. 299.
(13) *Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File*, Spec. Techn. Publn., n° 48-M 2, A. S. T. M., Baltimore, 1963.
(14) E. Kordes, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt.*, 92, 1935, p. 139.
(15) J. Claverie, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 244.
(16) A. P. Rollet, R. Cohen-Adad et coll., *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Université de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de vibration des dérivés halogénés du dinitrométhane.* Note (*) de M. **Alpha O. Diallo**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le dibromodinitrométhane et le chlorobromodinitrométhane ont été préparés et leurs spectres infrarouges obtenus dans la région des fréquences fondamentales des vibrations de valence du groupe $C=(NO_2)_2$. Les résultats sont comparés qualitativement avec ceux du dichlorodinitrométhane qui a fait l'objet d'une étude antérieure.

Dans un travail précédent, nous avons présenté les résultats d'une étude expérimentale relative au spectre de vibration du dichlorodinitrométhane ([1]). Afin de déterminer les similitudes spectrales dans la série des composés apparentés, cette investigation a été étendue au dibromodinitrométhane et au chlorobromodinitrométhane. Les informations qu'on peut en recueillir sont en effet utiles pour élucider le rôle des différents facteurs susceptibles d'influer sur les positions des bandes associées aux modes de vibration du groupe $C-NO_2$ dans les spectres des polynitroalcanes et des mononitroparaffines halogénés qui présentent certaines régularités.

Le dibromodinitrométhane a été préparé par l'action de l'acide nitrique sur la tribromoaniline, suivie d'une distillation par entraînement à la vapeur ([2]). Le chlorobromodinitrométhane a été isolé par chloruration du potassium bromodinitrométhane préparé lui-même par un procédé analogue à celui déjà décrit à propos du dichlorodinitrométhane [([1]), ([3])].

Résultats et discussion. — Les fréquences des bandes d'absorption infrarouge des deux composés à l'état gazeux, comparées avec celles du dichlorodinitrométhane, entre 6 et 13 μ, sont indiquées dans le tableau ci-après. Le spectre de $CBr_2(NO_2)_2$ est représenté par la figure. Il n'a pas été possible d'étudier les dérivés iodés en raison de leur grande instabilité.

L'étude du tableau montre une étroite correspondance entre les fréquences des bandes d'absorption de $CCl_2(NO_2)_2$ et de $CBr_2(NO_2)_2$ dans la région de 6 à 12 μ, qui traduit sans doute une similitude dans leurs structures.

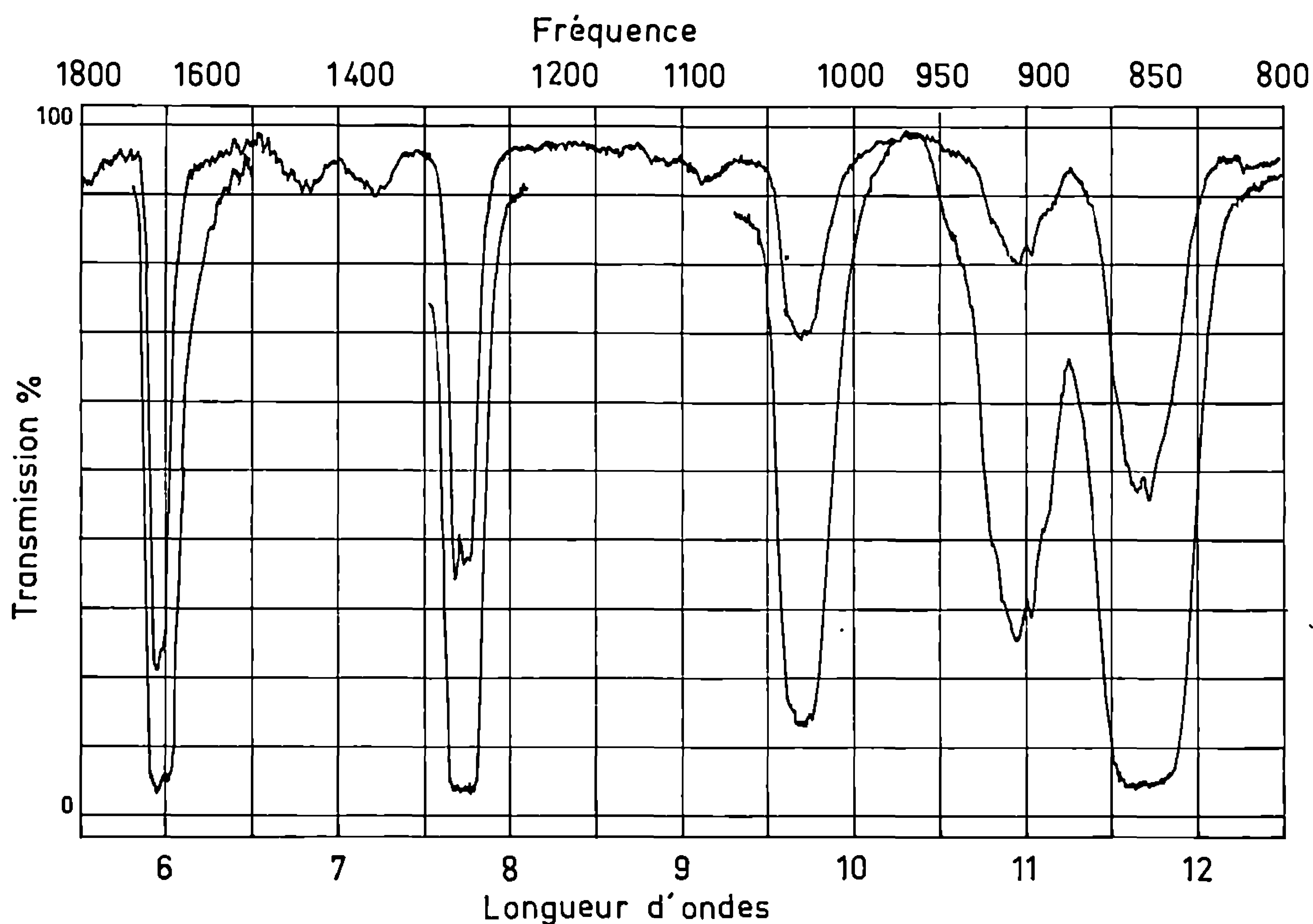
TABLEAU

Attribution des fréquences fondamentales des bandes d'absorption infrarouge des dichloro-, dibromo-, et bromochloro-, dinitrométhanes (5-15 μ)

Fréquences (cm^{-1})			Description approximative des modes de vibration	
$CCl_2(NO_2)_2$	$CBr_2(NO_2)_2$	$CBrCl(NO_2)_2$		
1636 1627	1655 1640	1649 1623	Vibrations de valence antisymétriques	$\mathrm{N}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{O}}$
1333 1296,7	1292 1281	1245	Vibrations de valence symétriques	$\mathrm{N}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{O}}$
978	1025	1060 str.	Vibration de valence antisymétrique	$\mathrm{C}\langle^{\mathrm{N}}_{\mathrm{N}}$
916 –	912 907	– –	– –	
865 –	858 851	860 –	Vibration de valence symétrique	$\mathrm{C}\langle^{\mathrm{N}}_{\mathrm{N}}$
820	–	–	Vibration de valence antisymétrique	$\mathrm{C}\langle^{\mathrm{Cl}}_{\mathrm{Cl}}$
–	–	792	Vibration de valence	C—Cl
761,6	–	–	Vibration de valence symétrique	$\mathrm{C}\langle^{\mathrm{Cl}}_{\mathrm{Cl}}$

Comme le composé chloré, on peut donc supposer que $CBr_2(NO_2)_2$ possède la symétrie C_{2v}. Par analogie avec $CCl_2(NO_2)_2$, les seules bandes fondamentales du dibromodinitrométhane dont les fréquences sont attendues dans ce domaine spectral sont les vibrations de valence N—O et C—N. Dans le cas du dichlorodinitrométhane, les bandes correspondantes sont à 1636-1627 cm^{-1} $\nu_{as}(NO_2)$, 1333-1296,7 cm^{-1} $\nu_s(NO_2)$, 978 cm^{-1} $\nu_{as}(CN_2)$ et à 865 cm^{-1} $\nu_s(CN_2)$. Si on se réfère à la figure, on voit que pour $CBr_2(NO_2)_2$ ces bandes apparaissent à 1655-1640 cm^{-1}, 1292-1281 cm^{-1}, 1025 cm^{-1} et à 855 cm^{-1} respectivement. Il est intéressant de noter que les bandes associées aux vibrations antisymétriques $\nu_{as}(NO_2)$ et $\nu_{as}(CN_2)$ d'une part, et symétriques $\nu_s(NO_2)$ et $\nu_s(CN_2)$ d'autre part, dans le

dibromodinitrométhane, sont déplacées vers les grandes et les basses fréquences respectivement par rapport à celles correspondantes dans le dichlorodinitrométhane.



La même méthode d'analyse empirique peut être utilisée pour l'attribution des fréquences des bandes du chlorobromodinitrométhane, sur la base du groupe de symétrie C_s. Les résultats proposés sont portés dans le tableau.

(*) Séance du 10 mai 1971.

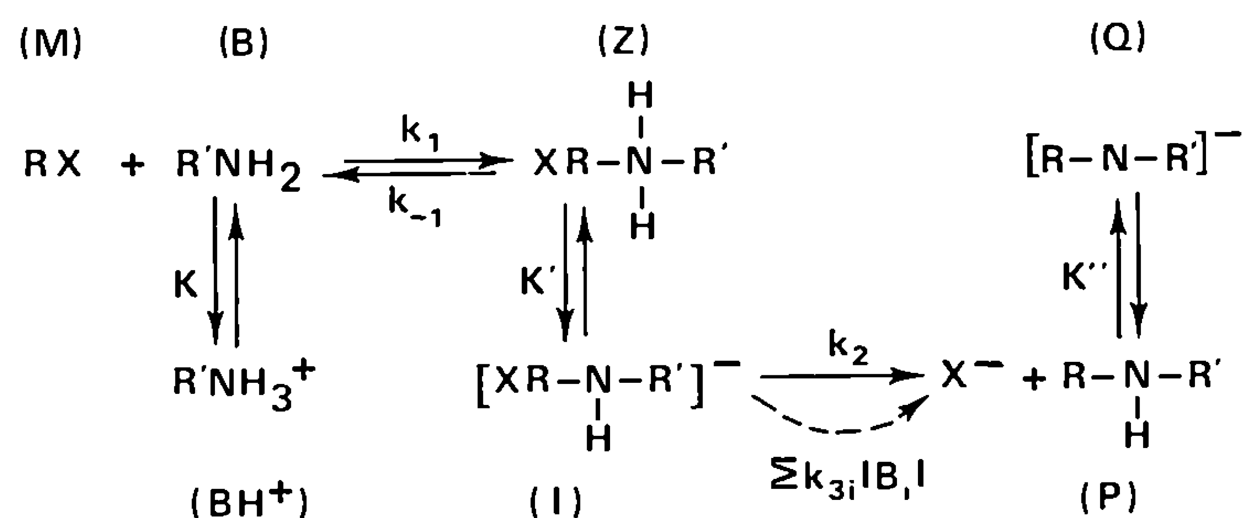
[1] A. O. Diallo, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 239.
[2] S. M. Losanitsch, *Chem. Ber.*, 15, 1882, p. 470.
[3] R. A. Gotts et L. Hunter, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 442.

Laboratoire d'Infrarouge,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Chimie physique,
Bât. 350, 91-*Orsay,*
Essonne.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence du pH sur quelques substitutions nucléophiles de l'aniline.* Note (*) de MM. **Joël Lelièvre**, **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le mécanisme réactionnel proposé pour la substitution nucléophile par les amines fait intervenir les ions H^+ et permet d'interpréter tous les phénomènes observés dans la réaction de l'aniline sur le trinitro-2.4.6 anisole. Dans ce cas particulier, l'amine n'exerce aucun effet catalytique, contrairement à ce qui a été avancé pour divers autres systèmes.

Les réactions de substitution nucléophile de divers composés aromatiques M par des amines B ont fait l'objet d'un grand nombre d'études au cours desquelles l'existence de deux complexes intermédiaires σ a été prouvée par différentes méthodes ([1]). Les données ainsi publiées amènent à admettre le mécanisme suivant :



Celui-ci comporte une réaction équilibrée, non instantanée, de constante : $K_1 = k_1/k_{-1}$, une réaction irréversible de constante k_2 et trois équilibres acide-base faisant intervenir l'amine B, le produit final P qui est susceptible de s'ioniser en milieu alcalin lorsque B est primaire et l'espèce intermédiaire désignée par Z du fait de sa structure zwittérionique. Les propriétés observées sur plusieurs systèmes suggèrent en outre que la réaction 2 peut être l'objet d'une catalyse par diverses bases B_i (dont l'amine B elle-même), ce que nous avons représenté par le terme $\sum k_{3i} | B_i |$.

Dans la plupart des cas les espèces intermédiaires sont en concentrations stationnaires, ce qui permet d'obtenir la loi cinétique. En désignant par a et b les concentrations initiales de M et de B, par x la concentration totale en produits finaux (P + Q) il vient

$$(1) \quad \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{KK' k_1 \left(k_2 + \sum k_{3i} | B_i |\right)}{[K + (H^+)] \left[k_{-1} (H^+) + K' \left(k_2 + \sum k_{3i} | B_i |\right)\right]} dt = \lambda \, dt.$$

Les études cinétiques sont très souvent effectuées en suivant l'apparition des produits P ou Q par spectrophotométrie, ce qui conduit à utiliser M en quantité a négligeable devant b : les réactions sont alors du pseudo-premier ordre (constante apparente l) et le pH, fixé par B ou par un mélange tampon, reste invariant au cours de la cinétique. Pour mettre en évidence

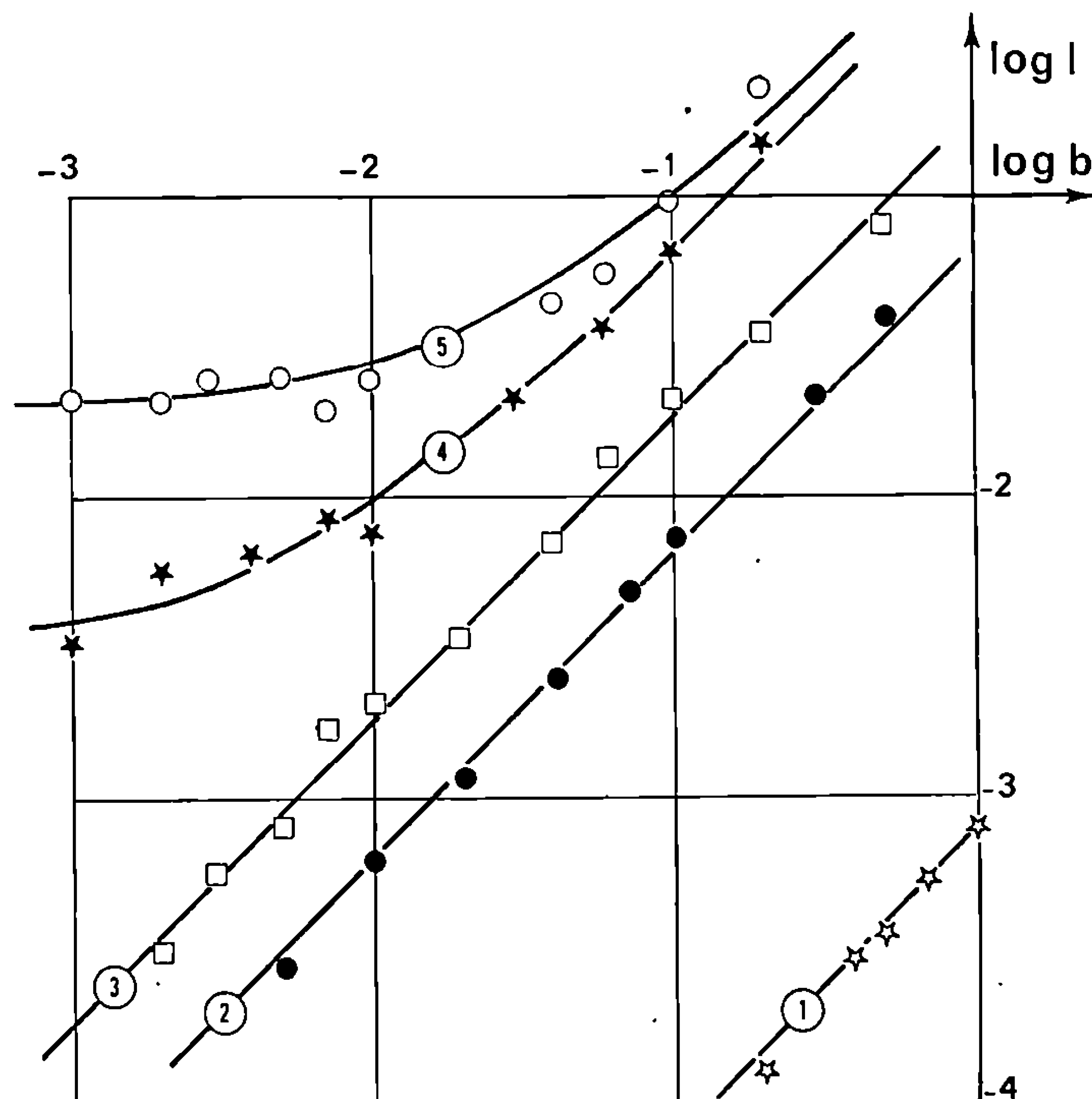


Fig. 1. — Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (l) en fonction de la concentration en aniline b à t = 20°C dans le mélange à 74,6 % de CH_3OH en présence des tampons suivants : (1) benzoate, pH 6,70; (2) citrate, pH 8,50; (3) cyano-4 phénate, pH 9,09; (4) chloro-4 phénate, pH 10,75; (5) phénate, pH 11,30.

l'influence des ions H^+ nous avons utilisé l'aniline comme réactif nucléophile car sa faible basicité permet d'utiliser un domaine de pH étendu et nous avons étudié son action sur le trinitro-2.4.6 anisole (TNA) dans un mélange eau-méthanol comportant 74,6 % en masse de CH_3OH au moyen de tampons déjà étalonnés [2].

A pH fixé et B variable (*fig.* 1), la réaction est du pseudo-premier ordre avec $l = \lambda b$. La valeur de λ, indépendante de la concentration du tampon, ne dépend que du pH : dans ce cas particulier, il n'y a donc pas de catalyse par l'aniline ou par les bases présentes dans les mélanges tampon utilisés $\left(\sum k_{3i} \,|\, B_i \,| = 0\right)$. Aux pH élevés et b faible, la vitesse devient constante car on observe alors l'attaque par les ions CH_3O^- dont la vitesse devient prépondérante.

A b constant et pH variable, les courbes comportent deux parties linéaires de pente 0 et 1 (*fig.* 2) qui correspondent à deux cas de dégénérescence de la relation (1) :

— Type I à pH élevé : $(H^+) < K'k_2/k_{-1} < K$, $\lambda = k_1$, $l = k_1 b$. La vitesse, imposée par la réaction 1, ne dépend plus de (H^+) et on en déduit k_1 $\left(\text{même lorsque } \sum k_{3i} |B_i| \neq 0\right)$.

— Type II pour $pK' + \log (k_1/k_{-1}) > pH > pK$, $\lambda = k_2 K_1 K'/(H^+)$ soit $\log l = \log k_2 K_1 K' + \log b + pH$ (pente unité) et la vitesse est imposée par la réaction 2. Des résultats semblables ont été obtenus pour ce système dans d'autres solvants mixtes (eau-dioxanne, etc.).

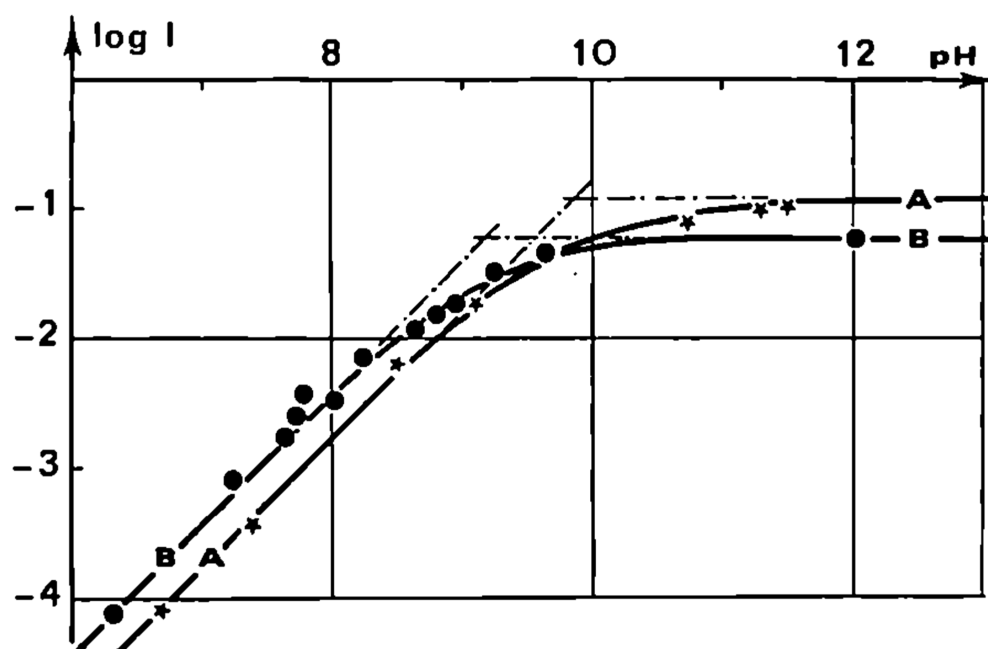


Fig. 2. — Variations de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre en fonction du pH, à concentration constante en aniline (b = 0,1 M); dans les milieux eau-méthanol à 74,6 % (A) et eau-dioxanne à 50,0 % (B).

De nombreuses études cinétiques ont été entreprises en présence de l'amine B seule, à concentration variable, et, outre son rôle de réactif elle intervient alors pour fixer le pH. En désignant par K_s le produit ionique du solvant, le pH peut être calculé par $(H^+) = (KK_s/b)^{1/2}$, ce qui implique pour les réactions du type II : $l = b^{3/2} K_1 K' \left(k_2 + \sum k_{3i} |B_i|\right) (KK_s)^{1/2}$ et la réaction est apparemment d'ordre 3/2 par rapport à B $\left(\text{si } \sum k_{3i} |B_i| \text{ est nul ou négligeable devant } k_2\right)$ ce que nous avons vérifié dans de nombreux cas. Lorsque la base B est assez forte, ce calcul n'est plus valable et l'ordre apparent peut atteindre 2 dans les conditions précédentes. De même, la présence d'amines tertiaires B' augmente en général la valeur du pH ce qui accélère les réactions du type IL La catalyse spécifique par les protons et la catalyse basique généralisée $\left(\sum k_{3i} |B_i|\right)$ ont des effets semblables et ne peuvent être différenciées par simple observation de l'ordre apparent des réactions. Dans les milieux de basse constante diélec-

trique, par contre, le problème ne se pose plus car la notion de pH perd son sens par suite de l'existence de paires d'ions et chaque base B_i exerce un effet propre.

La vitesse v_1 de la réaction 1 est presque toujours élevée et l'on peut résumer les observations précédentes en indiquant que les réactions rapides sont souvent indépendantes du pH alors que les réactions lentes en dépendent généralement. Ainsi les réactions du chlorure de picryle (Pi Cl) sur l'aniline et les amines aliphatiques dans l'eau et de nombreux solvants hydroorganiques appartiennent au type I alors que les réactions du TNA appartiennent souvent au type II. Mais, lorsqu'il est possible d'augmenter suffisamment le pH, elles peuvent être ramenées au type I comme dans l'exemple que nous avons présenté : l'intermédiaire est essentiellement sous forme Z aux pH les plus bas et sous forme I aux pH élevés ([1]). Les données cinétiques apportent des précisions intéressantes sur le rôle des diverses expèces entrant en réaction et l'on remarquera, en particulier, que les vitesses d'attaque du Pi Cl et du TNA par l'aniline ne sont pas très différentes (à 20°C, log k_1 = 0,08 et — 0,03 à 74,6 % de CH_3 OH et 0,22 et — 0,18 en milieu eau-dioxanne à 50,0 %). Les différences profondes entre ces deux réactions tiennent essentiellement aux valeurs de k_{-1} et k_2 (influence du substituant X).

Les données précédentes ont été établies dans le cas où la concentration des produits intermédiaires reste négligeable. Le mécanisme permet d'indiquer les conditions nécessaires pour obtenir leur accumulation à titre transitoire. Ces produits ne peuvent être observés que si la constante K_1 est assez grande : il faut donc utiliser des bases B assez fortes et des réactifs M d'acidité suffisante comme les dérivés trinitrés. On peut effectivement observer la coloration orangée des espèces intermédiaires en attaquant le trinitro-2.4.6 benzène ou Pi Cl par la pipéridine en présence de divers solvants organiques (dioxanne, DMSO) qui, en diminuant v_2, confèrent aux espèces intermédiaires une durée de vie très importante.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) M. J. Strauss, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 667.
(2) R. Gaboriaud et R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 66, 1869, p. 730.

Physicochimie des solutions,
E. N. S. C. P.,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 146,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

ÉLECTROCHIMIE. — *Utilisation de l'électrode tournante pour l'étude du mécanisme de l'électrodéposition du nickel*, Note (*) de MM. **Bernard Le Gorrec** et **Jacques Guitton**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que lorsque le pH interfacial est fixé, le rendement du dépôt potentiostatique du nickel est une fonction de la concentration en ions Ni^{2+}, mais que l'intensité n'en dépend pas. Ceci permet de supposer que l'électrodéposition du nickel consiste en une réduction chimique des ions Ni^{2+} par l'hydrogène préalablement formé à l'interface.

Le mécanisme de l'électrodéposition du nickel a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, l'emploi d'électrolytes à acidité potentielle non contrôlée [(1), (2)] et d'électrodes immobiles [(3), (4)], n'a pas toujours permis de mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans la cinétique de dépôt de ce métal.

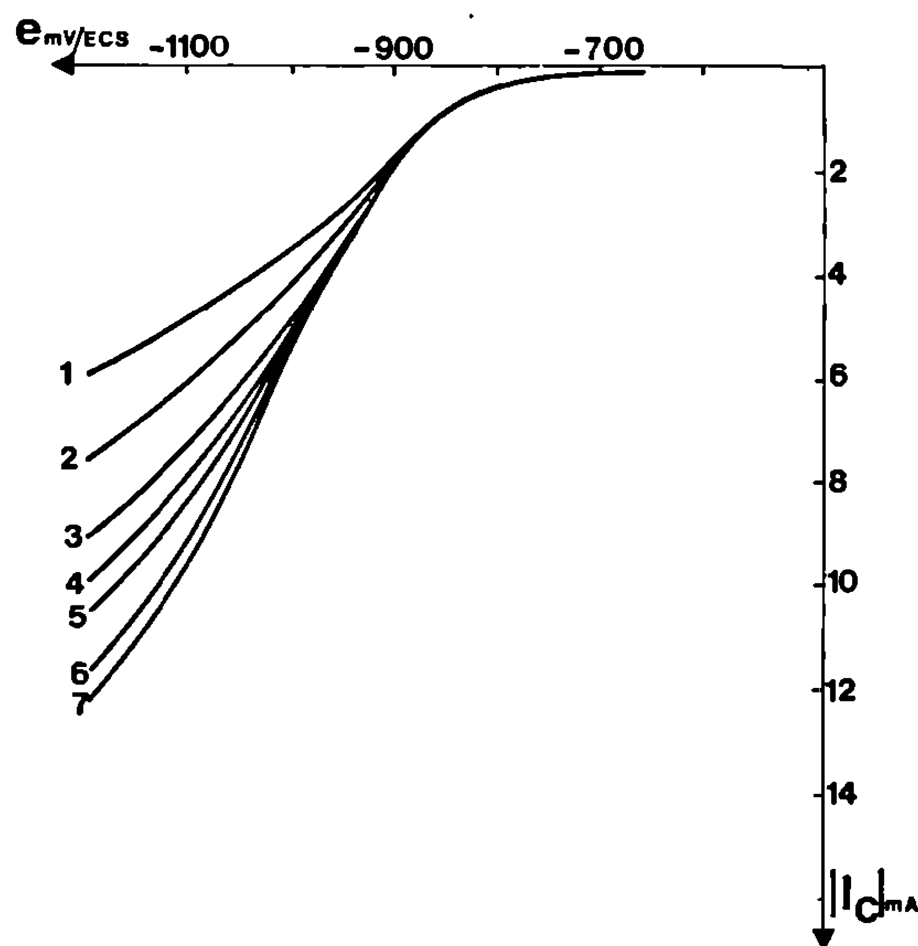


Fig. 1. — KCl : 1 M; $|H^+|_0 = 10^{-2}$ mole.l^{-1}

1. Ω =	160 tr.mn^{-1}	5. Ω =	940 tr.mn^{-1}
2.	320 »	6.	1520 »
3.	640 »	7.	2000 »
4.	750 »		

Nous nous sommes proposés d'étudier d'une part, la courbe stationnaire de polarisation cathodique de l'ion H^+ en l'absence d'ions Ni^{2+}, d'autre part celle obtenue lors de la réduction simultanée de ces deux ions.

L'électrolyte est une solution chlorhydrique de KCl ($|Cl^-| = 1$ M) contenant l'ion Ni^{2+} aux concentrations $|Ni^{2+}|_0 = 0$, $2,5.10^{-2}$, 5.10^{-2} et $12,5.10^{-2}$ mole.l^{-1}. Nous utilisons une électrode à disque tournant en nickel de 0,51 cm^2 de surface.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— Les courbes de polarisation $I_c = f(e)$ correspondant à la réduction cathodique de l'ion H^+ sont indépendantes de la vitesse Ω de rotation de l'électrode jusqu'à une tension d'autant plus négative que la vitesse est élevée. Dans cette zone, on peut considérer que la vitesse de décharge de l'ion H^+ n'est pas limitée par sa diffusion (*fig.* 1).

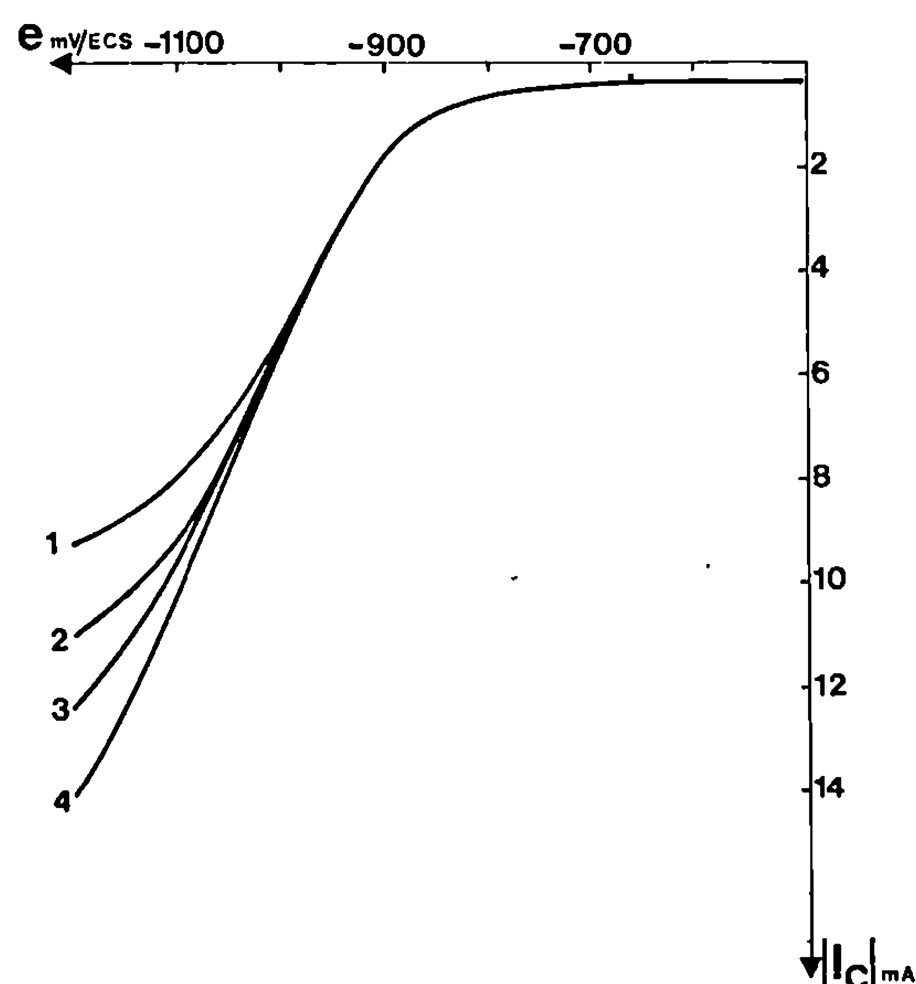


Fig. 2. — KCl : 1 M; $|H^+|_0 = 10^{-2}$ mole.l⁻¹

1. $|Ni^{2+}|_0 = 0$ mole.l⁻¹ 3. $|Ni^{2+}|_0 = 0{,}05$ mole.l⁻¹
2. 0,025 » 4. 0,125 »

— Cette partie de la courbe n'est pas modifiée par la présence d'ions Ni^{2+} en solution (*fig.* 2).

— Nous avons cependant constaté que le rendement coulométrique ρ du dépôt potentiostatique du nickel effectué dans cette zone (— 1000 mV/ECS) est bien proportionnel à la concentration $|Ni^{2+}|_0$ (*fig* 3).

— En présence d'un tampon (mélange CH_3COOH-$CH_3COO\,Na$ à pH 4,60), nous n'avons pas constaté, même à — 1 400 mV/ECS une quelconque influence de la concentration en ion nickel sur les courbes $I_c = f(e)$ (*fig.* 4). Au contraire, en milieu non tamponné, pour les tensions les plus négatives où la réaction de décharge de l'ion H^+ est limitée par la diffusion (*fig.* 2), l'intensité augmente en fonction de la concentration $|Ni^{2+}|_0$.

L'ensemble de ces observations ne peut s'interpréter à partir des mécanismes proposés dans la littérature [(1) à (6)]. Ceux-ci reposent en effet sur des résultats obtenus dans des conditions expérimentales qui ne permet-

taient pas de fixer la concentration interfaciale de l'ion H^+, ni d'en suivre sa variation. Tous ces mécanismes font intervenir la réduction cathodique d'un ion nickel et ne s'expliquent que dans la mesure où l'intensité croît avec $|Ni^{2+}|_0$, ce qui est contraire à nos observations.

Nos résultats nous conduisent à penser que le dépôt de nickel s'effectue par un processus chimique secondaire à partir d'hydrogène préalablement formé par réduction électrochimique de H^+.

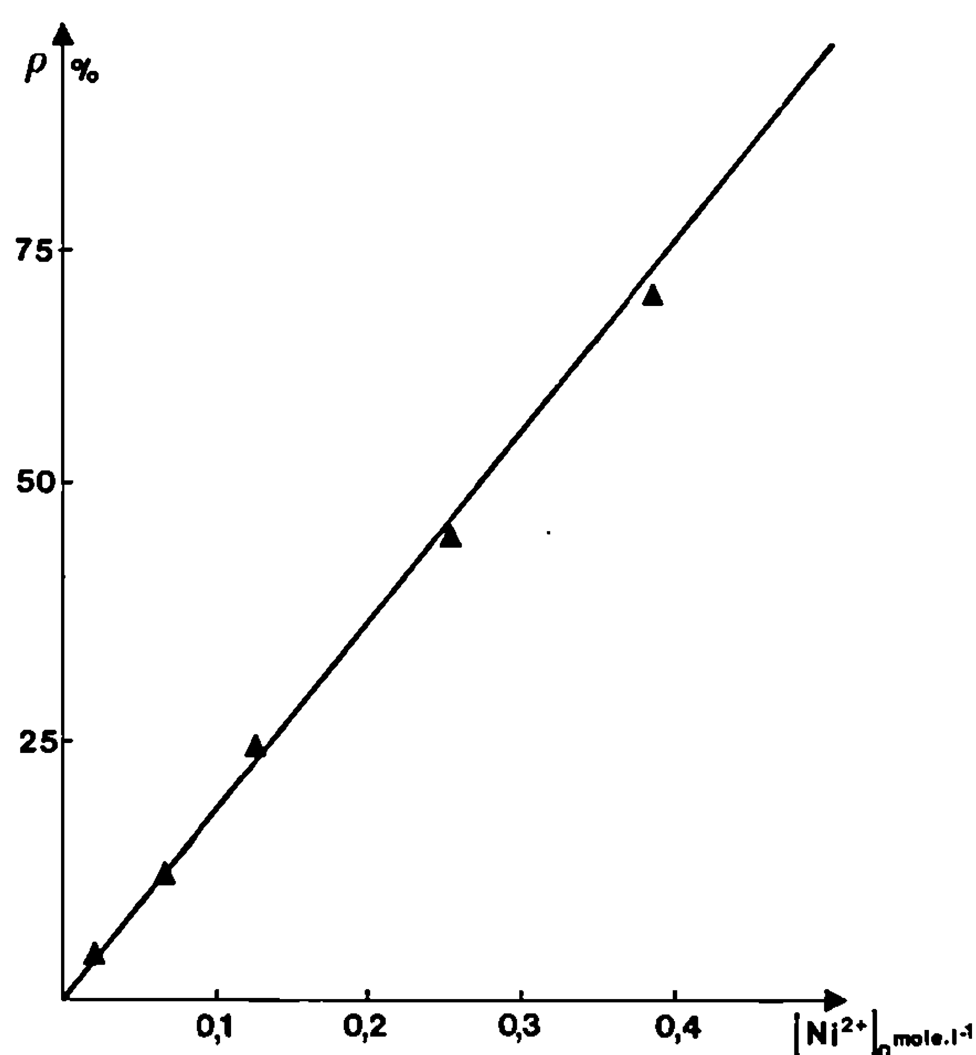
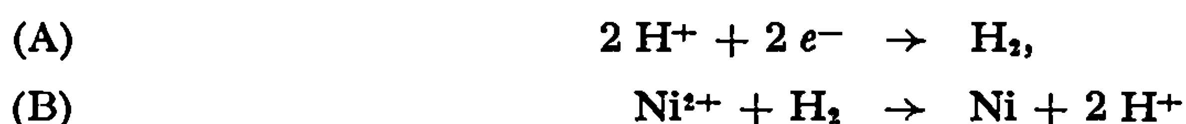


Fig. 3

Le bilan de chacune des étapes correspondant à une telle hypothèse peut s'écrire :



(A) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2,$

(B) $Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni + 2H^+$

et les courbes de polarisation cathodique correspondent uniquement à la réaction (A). Par conséquent :

— Lorsque la concentration interfaciale en ions H^+ reste constante, la courbe de polarisation $I_c = f(e)$ n'est pas modifiée par la présence d'ions Ni^{2+} en solution.

— Par contre, quand la diffusion limite la cinétique de décharge de l'ion H^+, le mécanisme étant autocatalytique, l'intensité augmente avec la concentration $|Ni^{2+}|_0$.

Nos expériences ne nous ont cependant pas permis de préciser :

— à partir de quelle forme d'hydrogène a lieu la réduction de l'ion Ni^{2+};

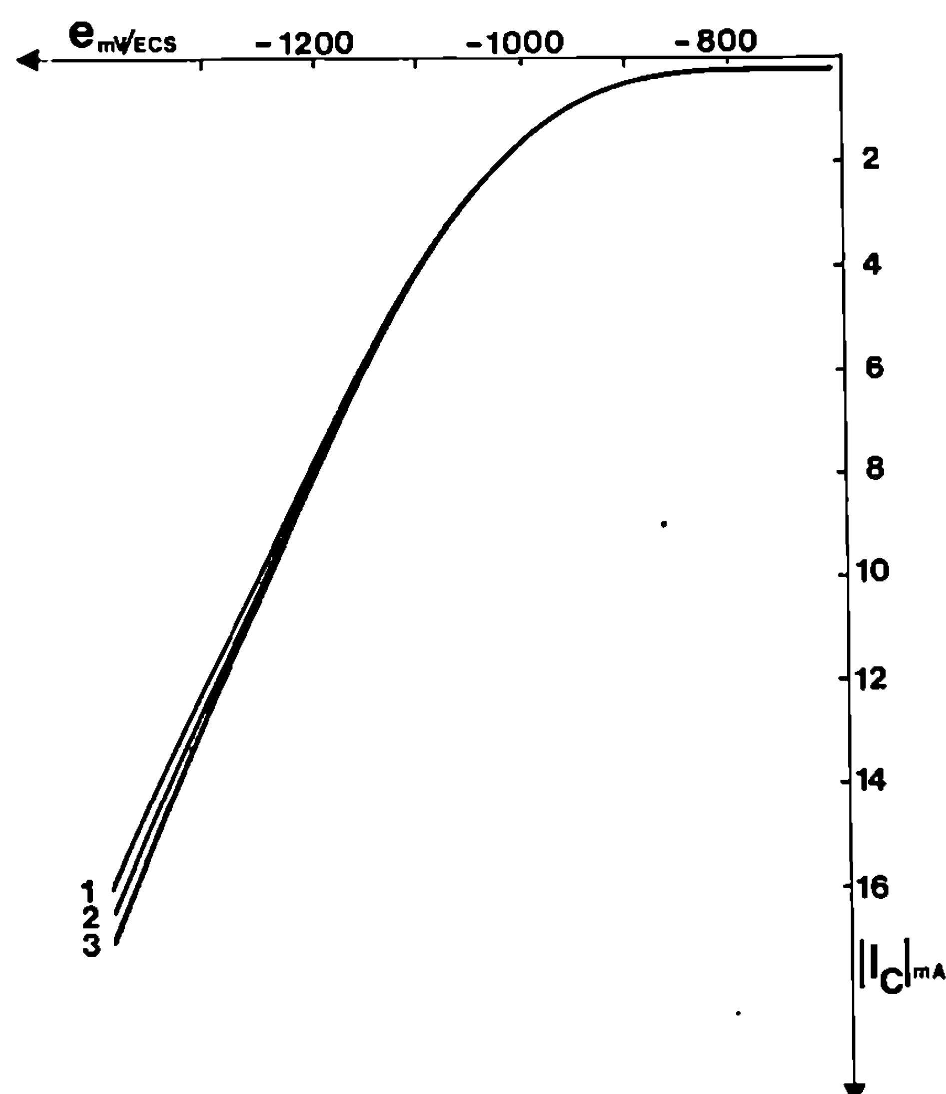


Fig. 4. — KCl : 0,5 mole.l^{-1}; CH_3COOH : 0,5 mole.l^{-1}; CH_3COONa : 0,5 mole.l^{-1}

1. $|Ni^{2+}|_0 = 0$
2. 0,05 mole.l^{-1}
3. 0,125 »

— si, comme le supposent de nombreux auteurs [(1) à (6)], cette réduction est précédée d'une réaction chimique faisant intervenir l'espèce $NiOH^+$.

Une étude complémentaire permettra de détailler ultérieurement le bilan réactionnel proposé.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) R. K. Dorsh, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 195.

(2) R. Wiart, *Thèse*, 1968.

(3) J. Matulis et R. Slizys, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1177.

(4) J. Yeager, J. P. Cels, E. Yeager et F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, 196, 1960, p. 328.

(5) R. C. V. Piatti, A. J. Arvia et J. J. Podesta, *Electrochim. Acta*, 14, 1969, p. 541.

(6) K. E. Heusler et L. Gaiser, *Electrochim. Acta*, 13, n° 1, 1968, p. 59.

École Nationale Supérieure
d'Électrochimie et d'Électrométallurgique,
39, boulevard Gambetta,
38-Grenoble, Isère.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Détermination électrochimique de la solubilité du fer et du nickel dans les cuproaluminiums.* Note (*) de Mme **Lucile Pagetti-Aimoné**, et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les cuproaluminiums contiennent toujours des additions de fer et de nickel dont le rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion de l'alliage.

Si la solubilité du fer dans le cuivre a été déterminée par rayons X [(1), (2)] et par mesure de la conductibilité électrique (3), par contre, on possède peu de renseignements sur la solubilité du fer et du nickel dans les cupro-aluminiums. Nous avons cherché à la déterminer par une méthode électrochimique.

Les échantillons de cuproaluminiums utilisés contiennent respectivement 3 et 8,5 % d'aluminium (alliages monophasés) et 11,8 % d'aluminium (alliage biphasé) et de 0 à 1 % de fer ou de nickel. Ils sont élaborés à partir de cuivre OFHC, d'aluminium de titre conventionnel 99,999, de fer OH ou de nickel ex-carbonyle, recuits sous argon à 850°C pendant 24 h et refroidis lentement à raison de 15°C/h afin de permettre la stabilisation des phases à étudier [(4), (5)]. Leur surface apparente est de 1 cm^2. Ils sont polis mécaniquement au papier 600, sous eau, puis nettoyés aux ultrasons. Le dosage des éléments est fait par spectrographie d'absorption atomique.

Les solutions utilisées sont des solutions aqueuses à 3 % de chlorure de sodium dont le pH est ajusté à 1 ($\pm$ 0,01) par addition d'acide chlorhydrique. Elles sont saturées en oxygène, agitées, thermostatées à 25°C et maintenues dans l'obscurité pour éviter l'effet Becquerel (6).

En suivant l'évolution du potentiel en fonction du temps pour les alliages à 3 et 8,5 % d'aluminium contenant des quantités variables de fer, on s'aperçoit (*fig.* 1) d'une part, que le potentiel des alliages binaires atteint très vite une valeur stationnaire, et d'autre part, que pour tous les alliages le potentiel stable est voisin de celui de l'alliage Cu-Al pur correspondant.

Pour une teneur en fer supérieure à 0,4 %, la courbe présente un minimum dont la valeur et l'aire du pic qui lui correspond croissent avec la teneur en fer de l'alliage (*fig.* 1, courbes 1 et 2, *c-d-e*).

Dans le cas de l'alliage biphasé à 11,8 % d'aluminium (courbes 3), un minimum arrondi apparaît sur la courbe potentiel-temps. Dès que la teneur en fer est de 0,1 % la courbe présente un pic comparable à celui observé avec les alliages de 3 à 8,5 % d'aluminium.

Nous proposons l'interprétation suivante des phénomènes. La matrice Cu-Al se polarise peu dans le milieu considéré puisque, quelle que soit la teneur en fer, le potentiel final de l'échantillon est voisin de celui de l'alliage

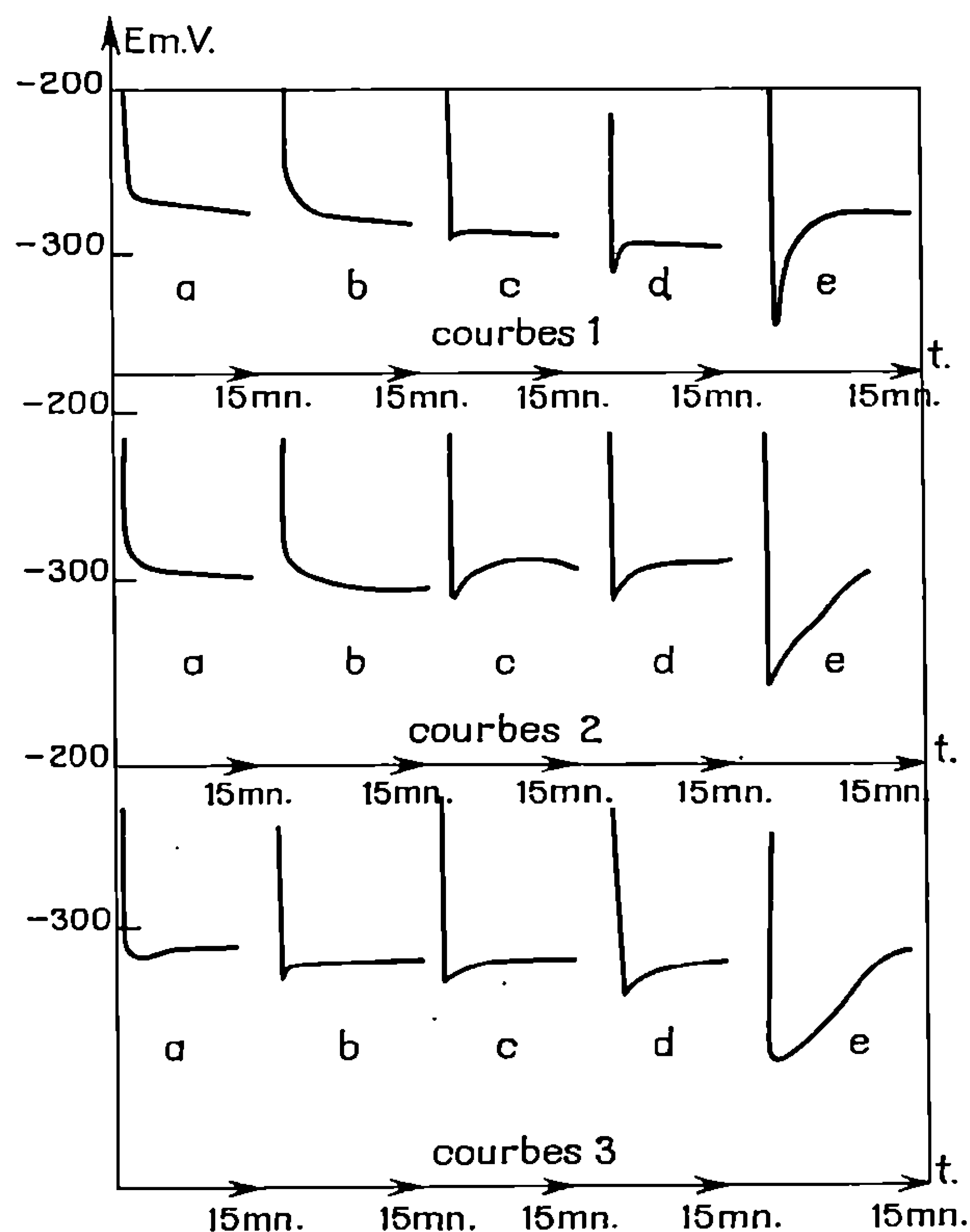


Fig. 1. — Courbes potentiel-temps.

Courbes 1.	*a* :	Al = 2,8 %	
	b :	Al = 3,25	Fe = 0,26 %
	c :	Al = 3,2	Fe = 0,45
	d :	Al = 2,9	Fe = 0,52
	e :	Al = 3,05	Fe = 0,9
Courbes 2.	*a* :	Al = 8,2 %	
	b :	Al = 8,1	Fe = 0,22 %
	c :	Al = 8,2	Fe = 0,43
	d :	Al = 8,2	Fe = 0,5
	e :	Al = 8,3	Fe = 1,14
Courbes 3.	*a* :	Al = 11,6 %	
	b :	Al = 11,4	Fe = 0,098 %
	c :	Al = 11,6	Fe = 0,29
	d :	Al = 11,2	Fe = 0,42
	e :	Al = 11,2	Fe = 1,24

binaire pur. Dès qu'un précipité riche en fer apparaît, comme son potentiel propre est plus négatif que celui de la matrice, l'alliage tend à prendre un potentiel compris entre celui du cuproaluminium et celui de la phase riche en fer. Cette dernière phase se polarise rapidement, et, comme le

système fonctionne sous contrôle cathodique, le potentiel final est celui de la matrice Cu-Al.

On comprend ainsi l'influence de la teneur en fer sur la forme des courbes potentiel-temps dès que le précipité s'est formé.

Le même processus rend compte du comportement de l'alliage biphasé $\alpha + \gamma_2$ contenant 11,8 % d'aluminium, puisque la phase γ_2 est moins noble que la phase α, ce qui explique l'existence d'un minimum arrondi sur la courbe potentiel-temps. Cependant, lorsque cet alliage contient

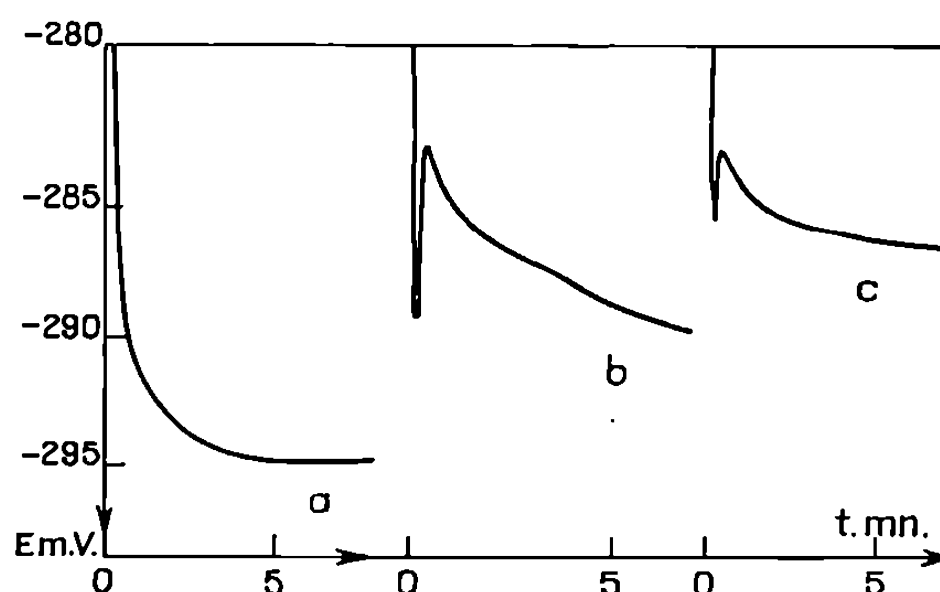


Fig. 2. — Courbes potentiel-temps.

a :	Al = 8,3 %,	Ni = 0,4 %;
b :	Al = 8,7	Ni = 0,6
c :	Al = 8,1	Ni = 0,8

en plus une phase riche en fer dont le potentiel est encore plus négatif que celui de la phase γ_2, les courbes potentiel-temps deviennent comparables à celles observées avec les alliages à 3 ÷ 8,5 % d'aluminium, l'effet de la phase γ_2 devenant négligeable.

Les expériences que nous avons faites indiquent que la solubilité du fer est voisine de 0,4 % dans les aliiages à 3 % et 8,5 % d'aluminium et de 0,1 % dans les alliages à 11,8 % d'aluminium.

La mesure de la solubilité du nickel dans les cuproaluminiums a été conduite suivant la même méthode que pour le fer.

A titre d'exemple, la figure 2 montre l'évolution en fonction du temps du potentiel de l'alliage à 8,5 % d'aluminium contenant de 0,5 à 1 % de nickel. On observe bien l'existence d'un minimum dès que la teneur en nickel est suffisante.

La solubilité du nickel est voisine de 0,6 % dans les alliages à 8,5 % d'aluminium, elle est de 0,9 % pour ceux à 11,8 % d'aluminium. Dans le cas des alliages à 3 % d'aluminium, la sensibilité de la méthode n'est pas assez grande pour permettre de déterminer la solubilité du nickel.

Ces résultats montrent que la solubilité d'un élément dans un métal ou un alliage peut être déterminée à partir des courbes potentiel-temps lorsque le potentiel de la matrice et celui du précipité sont suffisamment différents.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) T. S. HUTCHISON et J. RECKIE, *Phys. Rev.*, 83, n° 4, 1951, p. 854.
(2) D. HANSON et G. W. FORD, *J. Inst. of Metals*, 32, 1924, p. 333.
(3) J. RECKIE, *J. Appl. Phys.*, octobre 1951, p. 1293.
(4) F. LE MAITRE, *Thèse*, Nantes, 1967.
(5) F. GAILLARD, *Thèse*, Paris, 1969.
(6) L. PAGETTI-AIMONÉ et J. TALBOT, *Corr. Trait. Prot. Fin.*, 18, n° 3, avril-mai 1970, p. 135.

Laboratoire de Génie chimique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Précipitation du zirconium sous forme de composés intermétalliques nickel-zirconium par diffusion du nickel dans un alliage magnésium-zirconium.* Note (*) de MM. **Joseph Pegoud** et **Jean Guillaumin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par microscopie optique et électronique et par microdiffraction, les effets de la diffusion du nickel dans l'alliage Mg-Zr 0,5 %. Les précipités d'hydrure de zirconium ne sont pas affectés par la diffusion du nickel tandis que le zirconium en solution est insolubilisé sous forme de fines particules constituées des composés intermétalliques : Ni_5Zr, Ni_5Zr_2, $Ni_{10}Zr_7$, Ni Zr ou $NiZr_2$.

Dans les combustibles nucléaires de la filière uranium naturel-graphite-gaz, l'uranium est protégé par une gaine en alliage Mg-Zr à 0,5 % de zirconium. Il est possible de lier ces deux matériaux par diffusion en phase solide ou liquide d'une mince couche intermédiaire de nickel ([1]). La diffusion du nickel, amorcée pendant le traitement thermique qui permet de réaliser la liaison, peut se poursuivre par la suite si la liaison est maintenue à haute température.

Pour étudier les effets de la diffusion du nickel dans l'alliage Mg-Zr, nous avons placé des feuilles de nickel, d'épaisseur 50 μ, entre des plaquettes en Mg-Zr filé et porté l'ensemble des deux matériaux à 520°C pendant 1 h sous atmosphère d'argon. A cette température, le nickel et le magnésium forment un alliage liquide de composition eutectique (23,5 % Ni) dont le point de fusion est 507°C. Après refroidissement et solidification, nous avons obtenu des échantillons formés de deux épaisseurs de Mg-Zr liées par une couche d'alliage Mg-Ni.

Ces échantillons ont ensuite été traités thermiquement pendant quelques centaines d'heures à 450°C sous atmosphère de CO_2 contenant 200 v. p. m. de vapeur d'eau. A cette température, deux phénomènes se produisent.

D'une part, l'alliage Mg-Zr subit une évolution structurale. Une partie du zirconium en solution solide se combine avec l'hydrogène contenu dans l'alliage ou absorbé à partir des traces de vapeur d'eau de l'atmosphère de traitement. Il en résulte une fine précipitation d'hydrure de zirconium qui, après quelques heures de maintien à haute température, représente 5 à 10 % de la totalité du zirconium.

D'autre part, à partir de la couche de Mg-Ni, le nickel diffuse dans l'alliage Mg-Zr.

L'examen micrographique des échantillons montre que la diffusion du nickel entraîne une augmentation du nombre des précipités (*fig.* 1).

L'épaisseur de la zone à forte densité de précipités croît linéairement en fonction de la racine carrée du temps de maintien à 450°C.

A l'avant du front de diffusion, le matériau présente la structure habituelle de l'alliage Mg-Zr traité à haute température sous atmosphère de CO_2. On observe une fine précipitation d'hydrure de zirconium, peu abondante et groupée en bandes grossièrement parallèles au filage.

TABLEAU

Nature et orientations des composés nickel-zirconium identifiés par microdiffraction

Composés	Fréquence de rencontre	Structure	Paramètre en Å d'après (2) a	b	c	Orientations observées
Ni_5Zr	3/13	Cubique faces centrées	6,707	–	–	$(020)\ Ni_5Zr \parallel (3\bar{3}02)$ Mg ; $[002]\ Ni_5Zr \parallel [11\bar{2}0]$ Mg
Ni_5Zr_2	2/13	Orthorhombique	6,5	10,1	12,1	–
$Ni_{10}Zr_7$	3/13	Orthorhombique bases centrées	12,39	9,16	9,21	$(022)\ Ni_{10}Zr_7 \parallel (11\bar{2}0)$ Mg ; $[01\bar{1}]\ Ni_{10}Zr_7 \parallel [11\bar{2}4]$ Mg
NiZr	2/13	Id.	3,27	9,94	4,10	(111) NiZr $\parallel (10\bar{1}1)$ Mg ; $[1\bar{1}0]$ NiZr $\parallel [12\bar{3}\bar{1}]$ Mg
$NiZr_2$	3/13	Tétragonal centré	6,48	–	5,24	$(132)\ NiZr_2 \parallel (11\bar{2}0)$ Mg ; $[31\bar{3}]\ NiZr_2 \parallel [4\bar{4}0\bar{1}]$ Mg

A l'arrière du front, les constituants hors solution sont beaucoup plus nombreux. Leur répartition, n'est pas uniforme : des bandes dépourvues de toute précipitation (zones initialement pauvres en zirconium) séparent des bandes à forte densité de précipités (*fig.*) 1 et 2). Dans les joints de grains, les précipités ont coalescé en particules relativement grossières (*fig.* 2 et 3 *a*), la précipitation se présente, soit sous forme de plaquettes de dimension moyenne 0,1 μ, soit sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets orientés dont la longueur peut atteindre plusieurs microns.

Nous avons cherché à identifier ces constituants par microdiffraction. Quelques précipités ont donné des diagrammes qui correspondaient à l'hydrure de Zr ε de structure tétragonale à faces centrées et de paramètres $a = 4{,}97$ Å, $c = 4{,}48$ Å. Cette observation indique que les précipités d'hydrure de zirconium ne sont pas affectés par la diffusion du nickel et que, dans nos conditions d'expériences, le zirconium a plus d'affinité pour l'hydrogène que pour le nickel.

La plupart des diagrammes de microdiffraction obtenus étaient caractéristiques de composés intermétalliques nickel-zirconium. Le tableau résume nos observations.

Certains clichés n'ont pu être attribués ni à l'hydrure de zirconium, ni à l'un des composés nickel-zirconium figurant dans le tableau précédent. Ces diagrammes se rapportent vraisemblablement au composé $Ni_7 Zr_2$. Les données cristallographiques relatives à ce composé étant incomplètes ([2]), nous n'avons pu l'identifier.

Au niveau du front de diffusion, le nickel se combine donc avec le zirconium restant en solution et provoque son insolubilisation sous la forme de l'un des six composés intermétalliques nickel-zirconium stables à la température d'expérience [([2]), ([3]), ([4])]. $Ni Zr_2$ se forme vraisemblablement dans les zones riches en zirconium et $Ni_5 Zr$ dans les régions relativement pauvres en zirconium.

Les bâtonnets sont, le plus souvent, disposés parallèlement à l'une des directions $[11\bar{2}0]$ de la matrice. Les distances entre les plans d'accolement perpendiculaires à ces directions sont les suivantes :

$$d_{(11\bar{2}0)\,Mg} = 1,604\ \text{Å},$$
$$d_{(200)\,Ni_5 Zr} = 3,353\ \text{Å},$$
$$d_{(022)\,Ni_{10} Zr_7} = 3,247\ \text{Å},$$
$$d_{(132)\,Ni Zr_2} = 1,615\ \text{Å}.$$

On peut remarquer que $d_{(200)\,Ni_5 Zr}$ et $d_{(022)\,Ni_{10} Zr_7}$ sont peu différents de $2\,d_{(11\bar{2}0)\,Mg}$ et que $d_{(132)\,Ni Zr_2}$ est très proche de $d_{(11\bar{2}0)\,Mg}$. Ces faibles différences (respectivement de 4,3, 1,2 et 0,7 %), permettent la formation d'interfaces précipité-matrice de faible énergie. Après germination, la croissance des précipités a lieu préférentiellement à partir des interfaces de moindre énergie, c'est-à-dire, suivant l'une des directions $[11\bar{2}0]$ du magnésium.

La diffusion du nickel a donc pour effet de transformer l'alliage Mg-Zr en un alliage Mg-Zr-Ni constitué d'une solution solide de nickel (moins de 0,1 %) dans le magnésium et de précipités (composés nickel-zirconium et hydrure de zirconium).

Explication des Planches

Fig. 1. — Micrographie réalisée au voisinage du front de diffusion après 200 h à 450°C. Zone de diffusion du nickel. (G × 100).

Fig. 2. — Aspect de la zone de diffusion en microscopie optique. (G × 1000.)

Fig. 3 (*a* et *b*). — Précipités (composés intermétalliques nickel-zirconium) observés au microscope électronique dans l'alliage Mg-Zr après diffusion du nickel.
(*a* G × 7 500 — *b* G × 30 000).

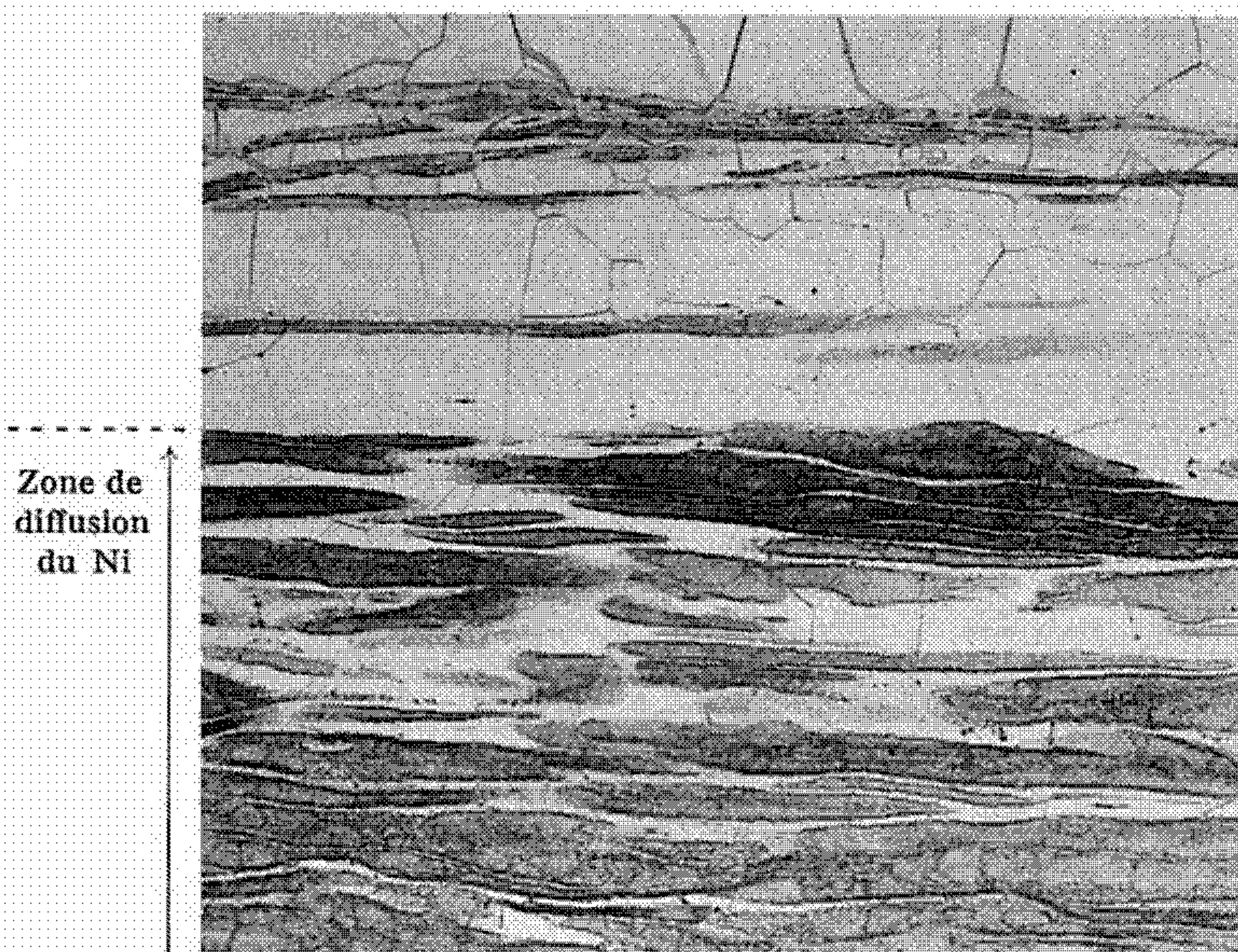


Fig. 1

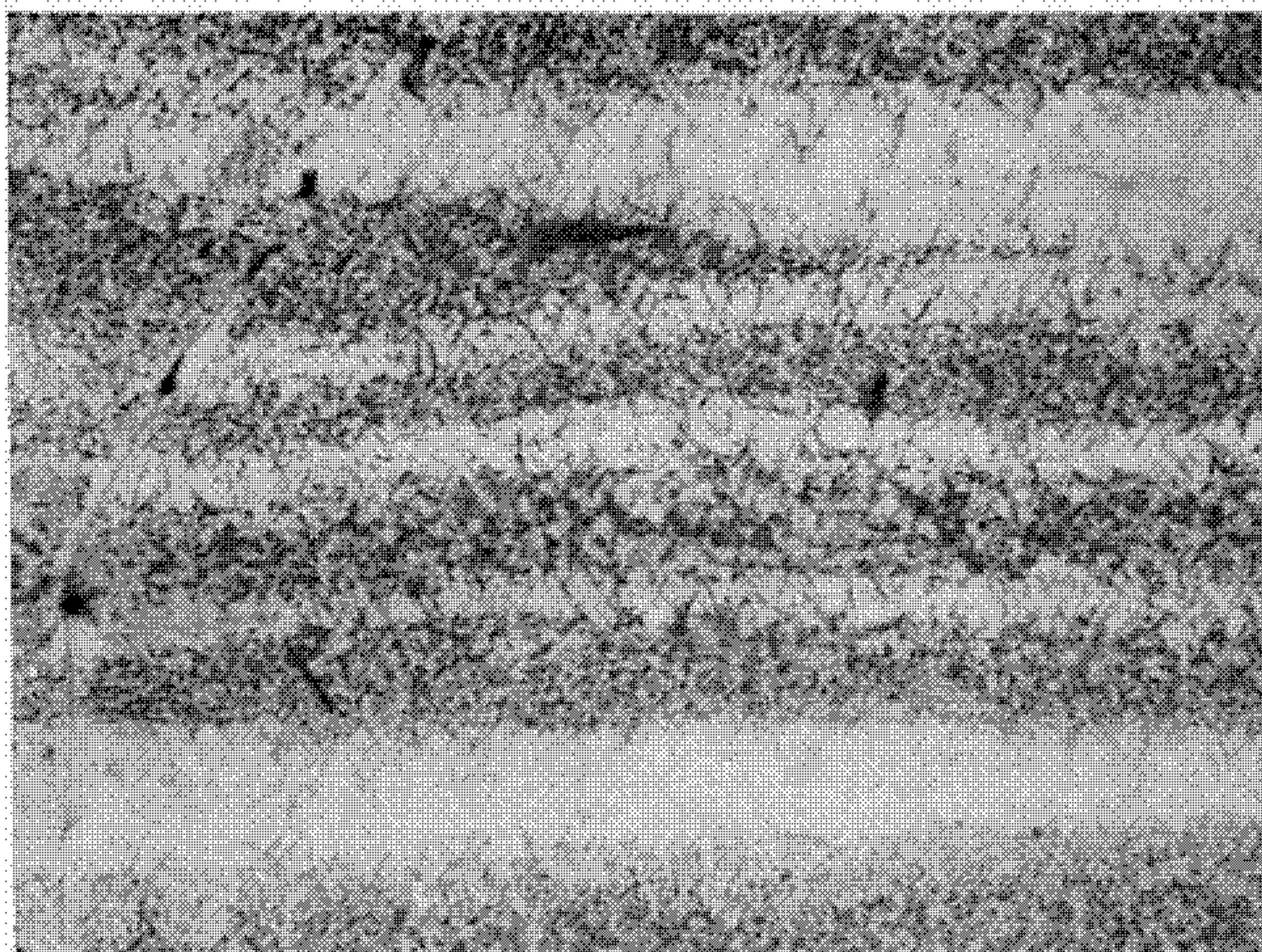
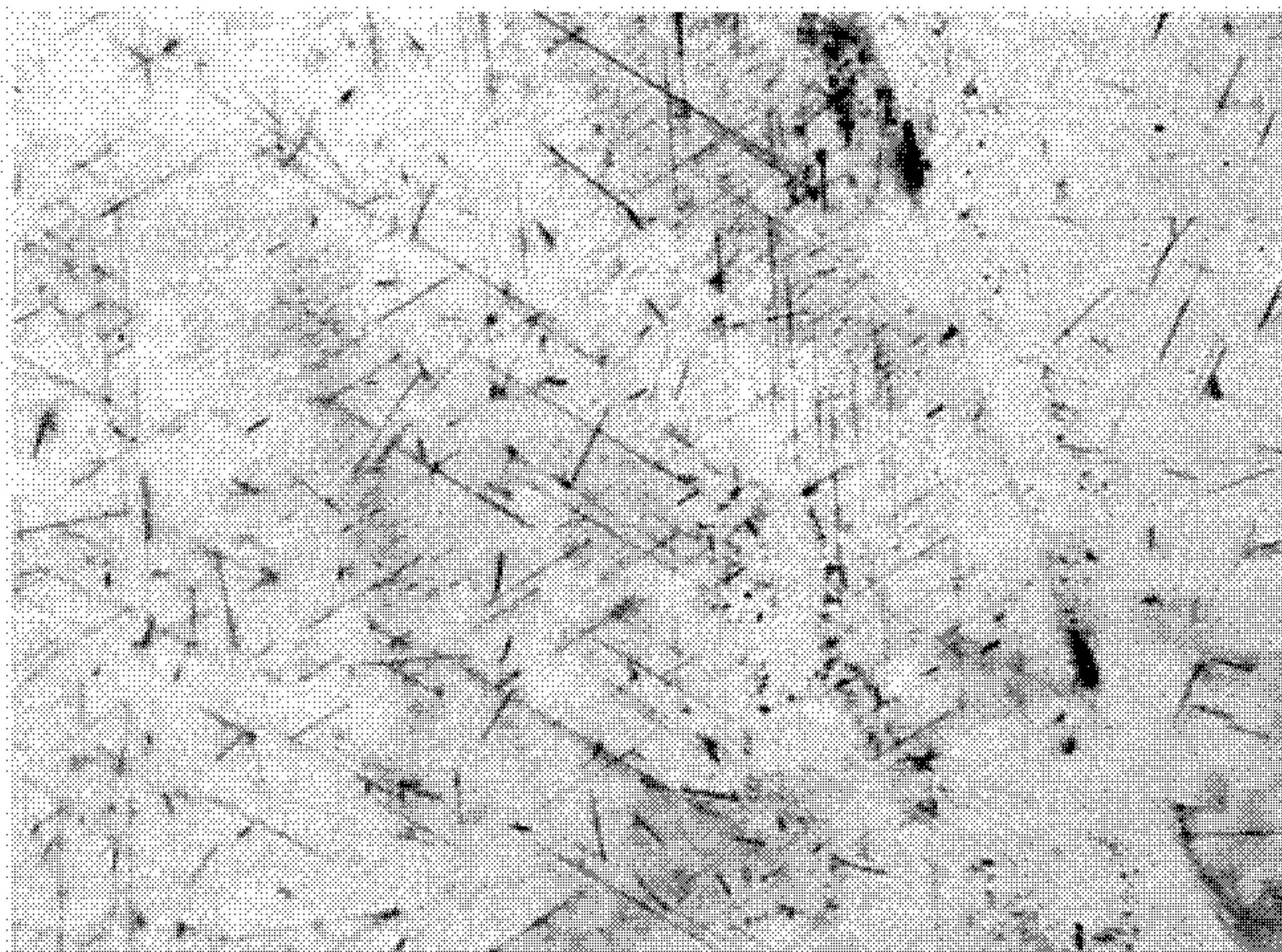
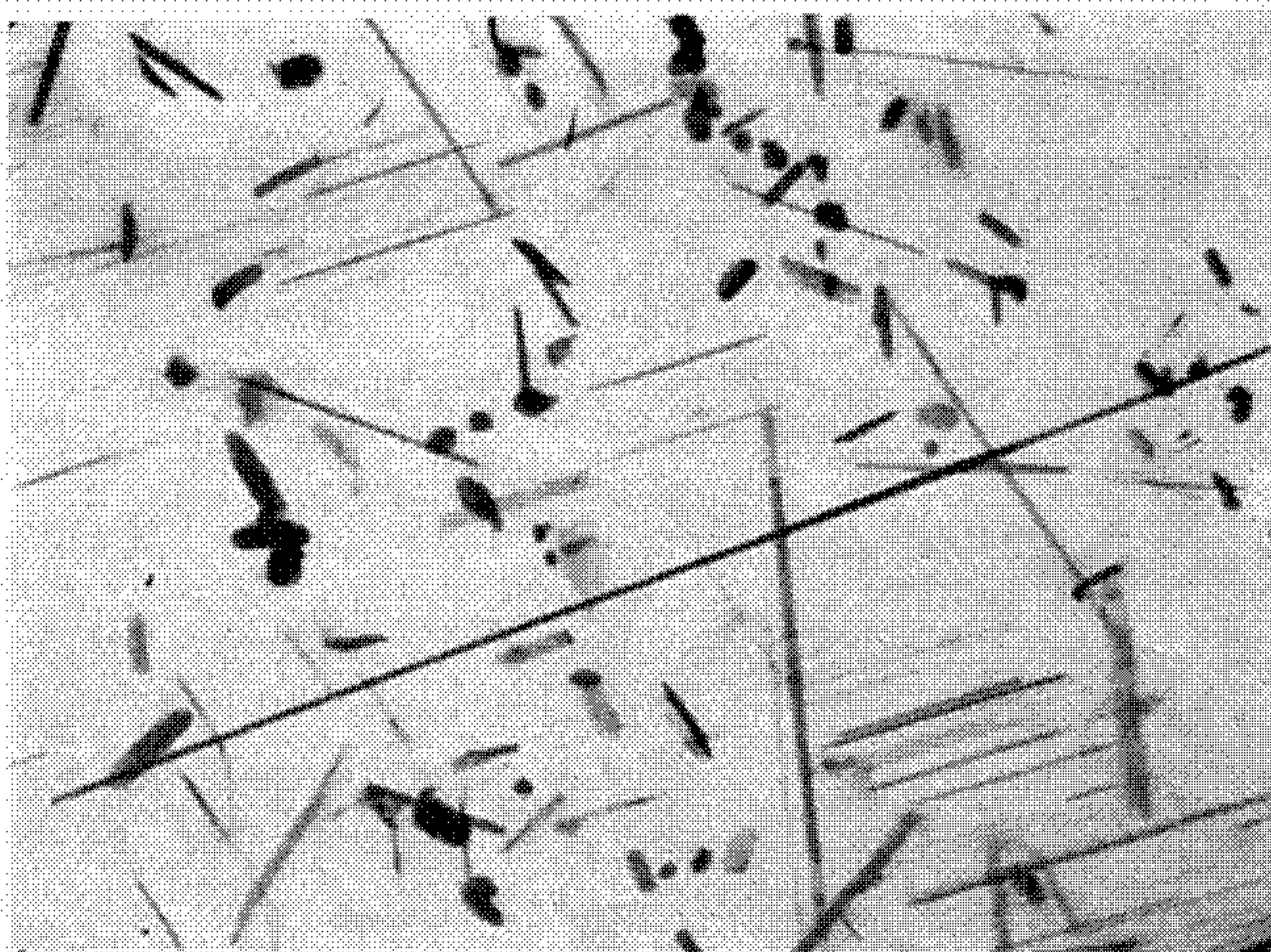


Fig. 2



(*a*)



(*b*)

Fig. 3

Comme une partie du nickel est fixée sous forme de composés nickel-zirconium, la diffusion de cet élément dans l'alliage Mg-Zr est plus lente que dans le magnésium non allié. La pénétration du nickel dépend cependant du titre en zirconium de la solution solide. Dans le cas limite où la totalité du zirconium est insolubilisée sous forme d'hydrure, les vitesses de diffusion du nickel dans le Mg-Zr et dans le magnésium non allié doivent être comparables.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) V. KRAUS, *Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genève (septembre 1964), 11, *Nuclear Fuels*, II, *Types and Economics*, p. 131.

(2) R. P. ELLIOTT, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplément, 1961, p. 679.

(3) W. E. SWEENEY Jr et A. P. BATT, *J. Mat. Nucl.*, 13, n° 1, 1964, p. 87.

(4) F. BROSSA, A. HUBAUX, D. QUATAERT et H. W. SCHLEICHER, *Mém. scient. Rev. Met.*, 63, n° 1, 1966, p. 1.

Société Industrielle
de Combustible Nucléaire,
Laboratoires,
38-*Veurey-Voroize,*
Isère.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la précipitation de la phase σ dans les alliages* Ni-Co-Cr-Mo *à bas carbone.* Note (*) de MM. **Claude Morizot**, **Yves Honnorat** et **Alain Vignes**, présentée par M. Paul Bastien.

Les mécanismes de précipitation de la phase σ sont étudiés dans des alliages Ni-Co-Cr-Mo à bas carbone. Les joints de grains sont des sites de nucléation privilégiés, saturés très rapidement.

La température a une grande influence sur la morphologie des précipités apparaissant sur des sites intragranulaires.

Le développement d'alliages austénitiques superréfractaires vers des compositions plus chargées en éléments durcissants ou en chrome s'est trouvé freiné par la précipitation en service de phases topologiquement compactes. En particulier, une phase σ réputée fragile, précipite lentement sous forme de fines plaquettes intragranulaires entre 700 et 1000°C dans les alliages à base de nickel, cobalt, chrome et molybdène durcis par précipitation de phase γ' (du type Ni_3 Al) et de carbure [(1) à (4)]. Une technique de calcul, le Phacomp [(5)], [(6)] permet de classer les alliages de cette famille en fonction de leur aptitude a la précipitation de phase σ. La fragilité des bases théoriques et certaines difficultés pratiques d'application de cette technique expliquent certains de ses échecs lors d'essais d'extension à d'autres familles d'alliages. De plus, le Phacomp est une simple technique de calcul, permettant de prévoir l'apparition de phase σ mais ne fournissant aucun renseignement sur la cinétique de précipitation de la phase σ, ni sur l'origine de sa morphologie en plaquettes.

Les résultats présentés concernent la précipitation de la phase σ dans deux alliages Ni-Co-Cr-Mo à bas carbone, de composition voisine de celle de la matrice austénitique résiduelle d'un alliage superréfractaire du type UDIMET 700 après précipitation de la phase durcissante γ' et des carbures. Le tableau ci-dessous en donne l'analyse ainsi que le nombre de lacunes électroniques moyen $\overline{N}_v$ calculé par la méthode de Sims (6). L'alliage A a

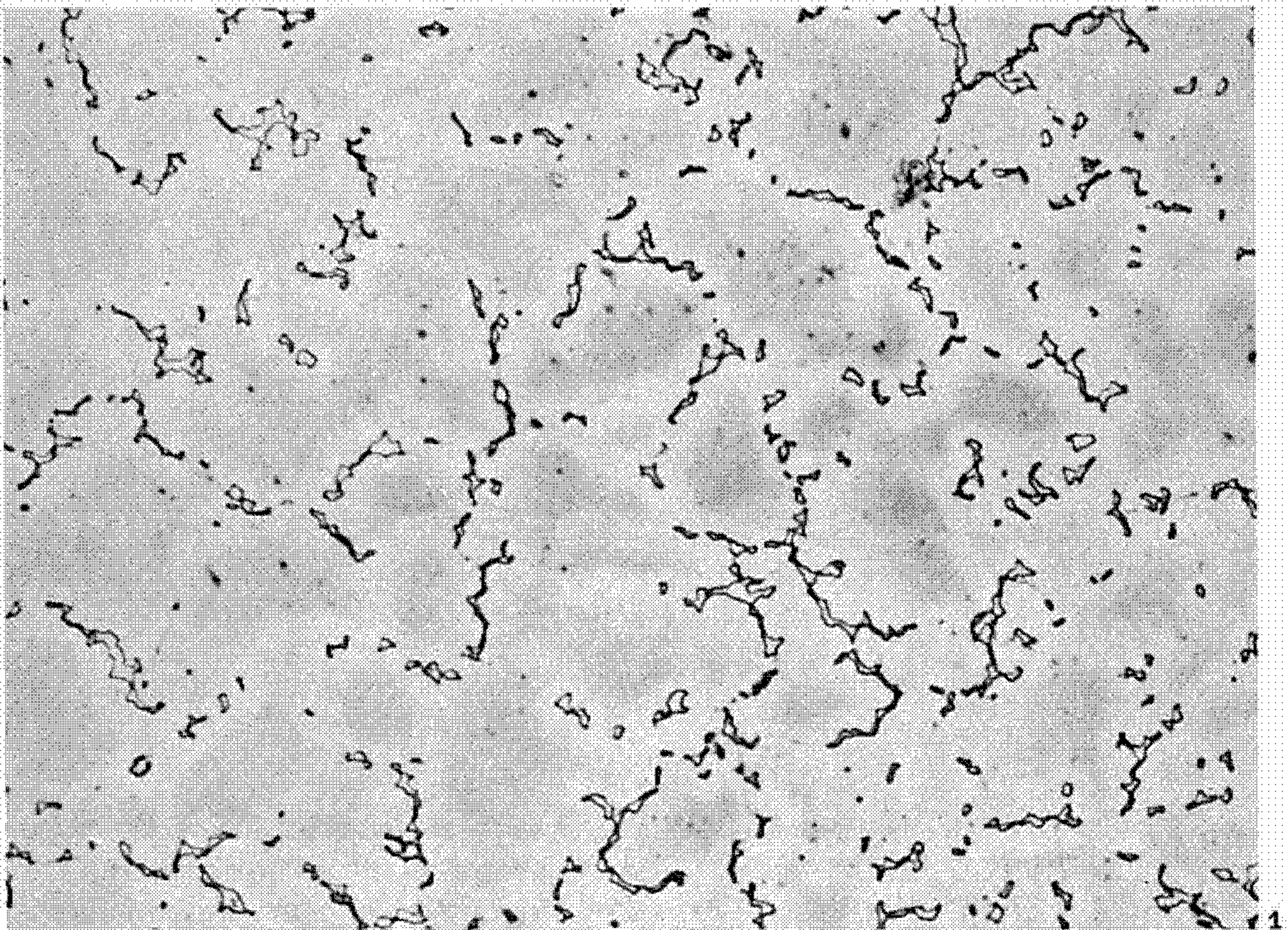
Explication des Planches

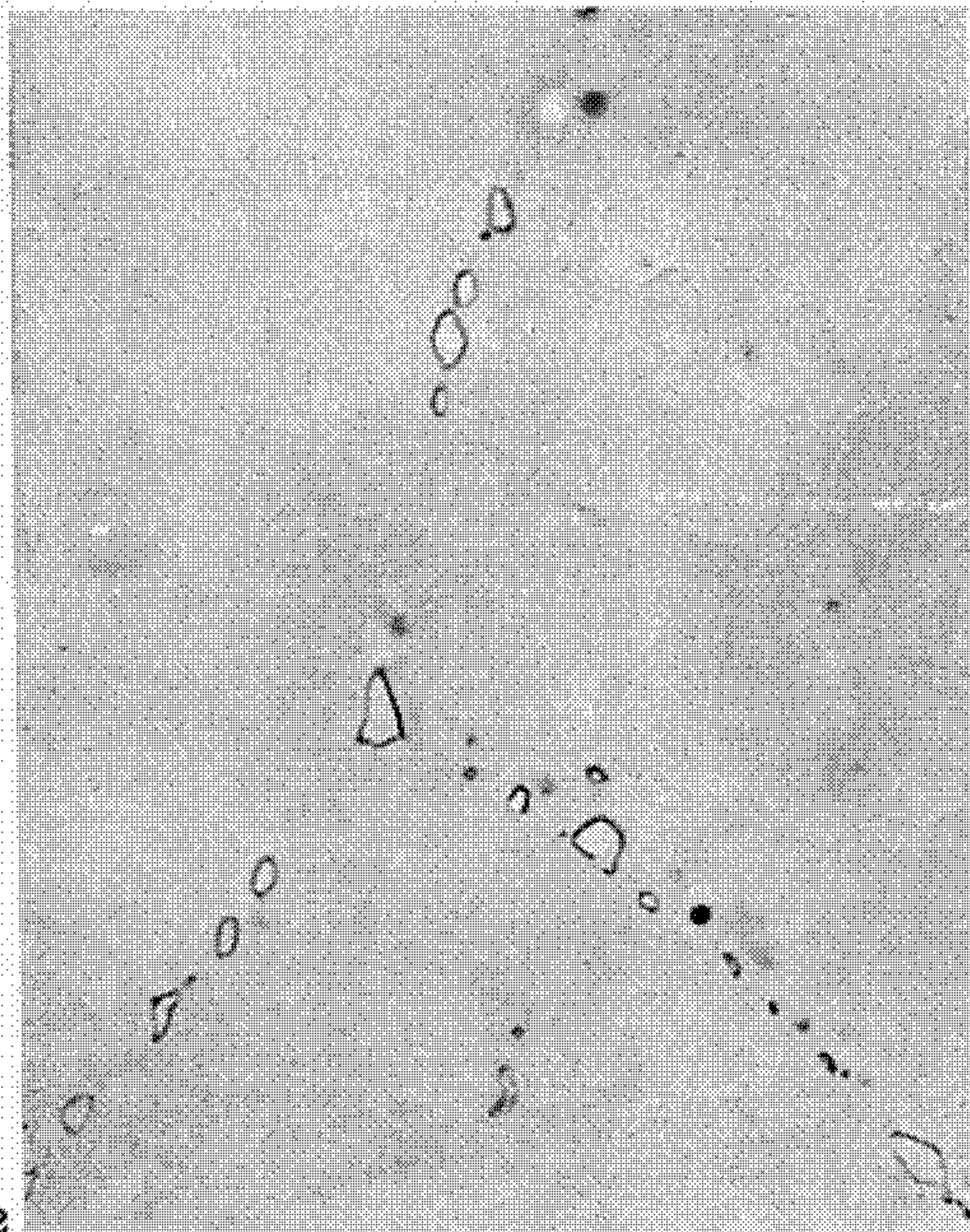
Planche I

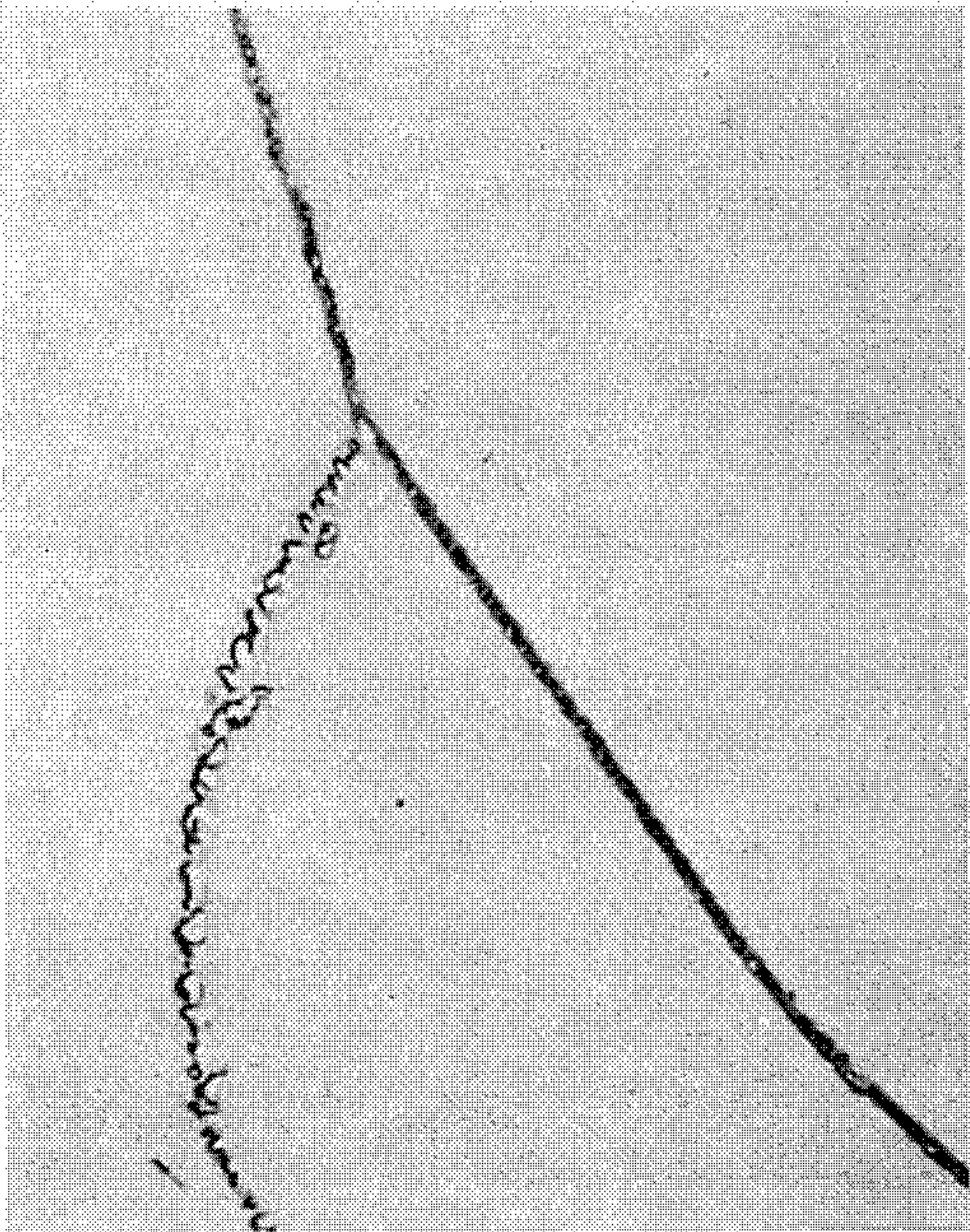
Fig. 1. — Micrographie optique (G × 250). Alliage B. Structure brute de solidification.

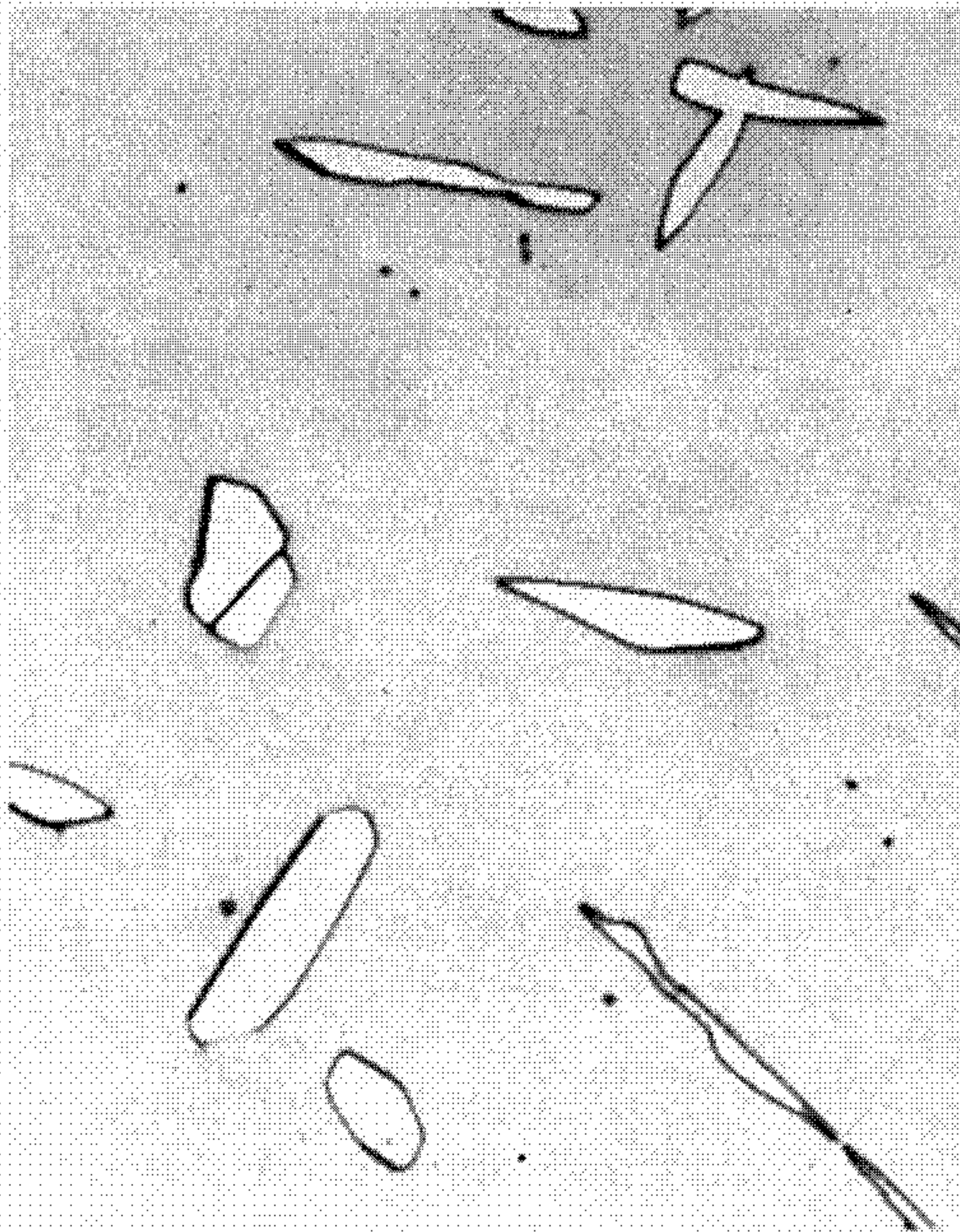
Fig. 2. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intergranulaires. 1050°C; 8 h; T. A.

Fig. 3. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intergranulaires. 815°C; 8 h; T. A.

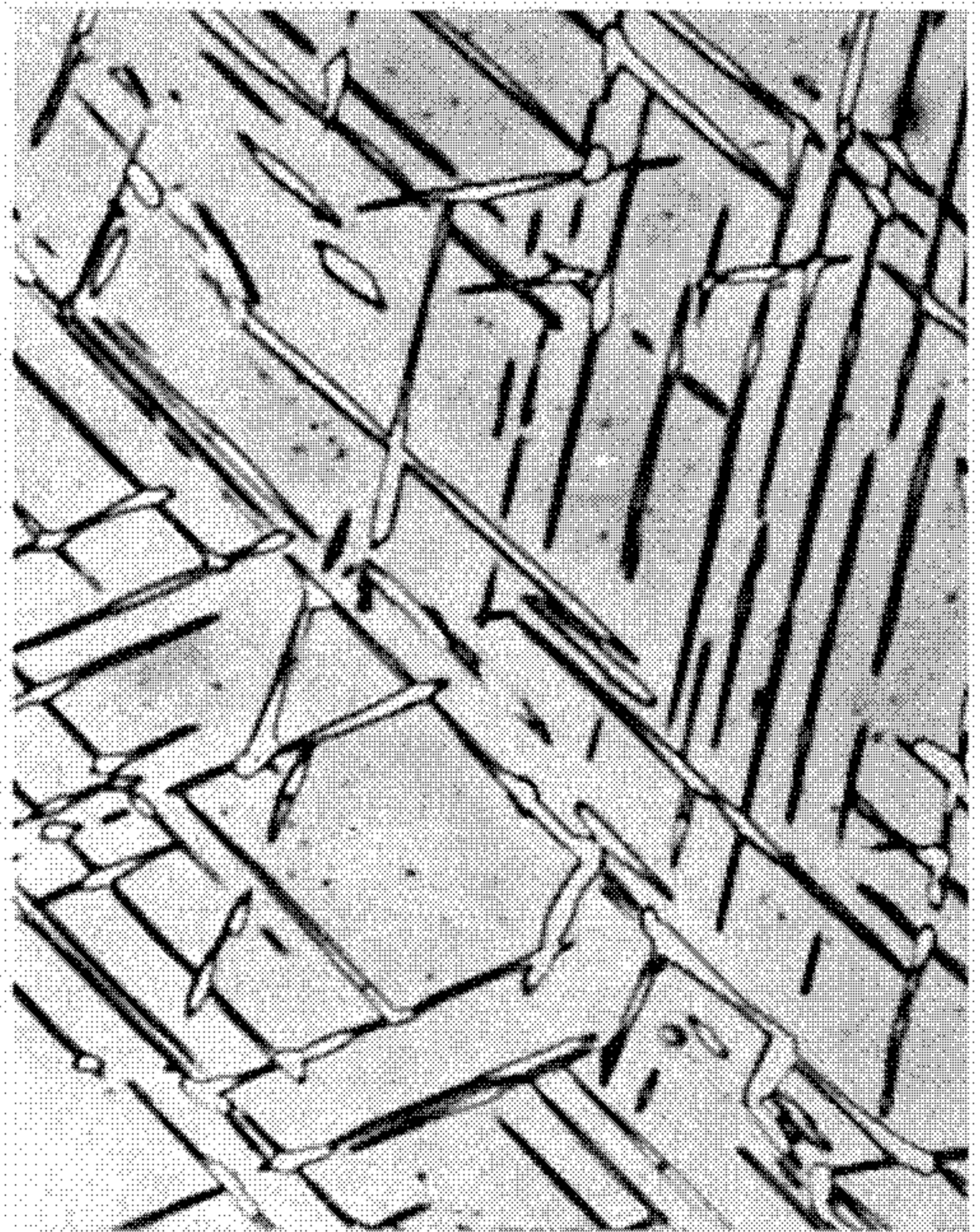

1


2

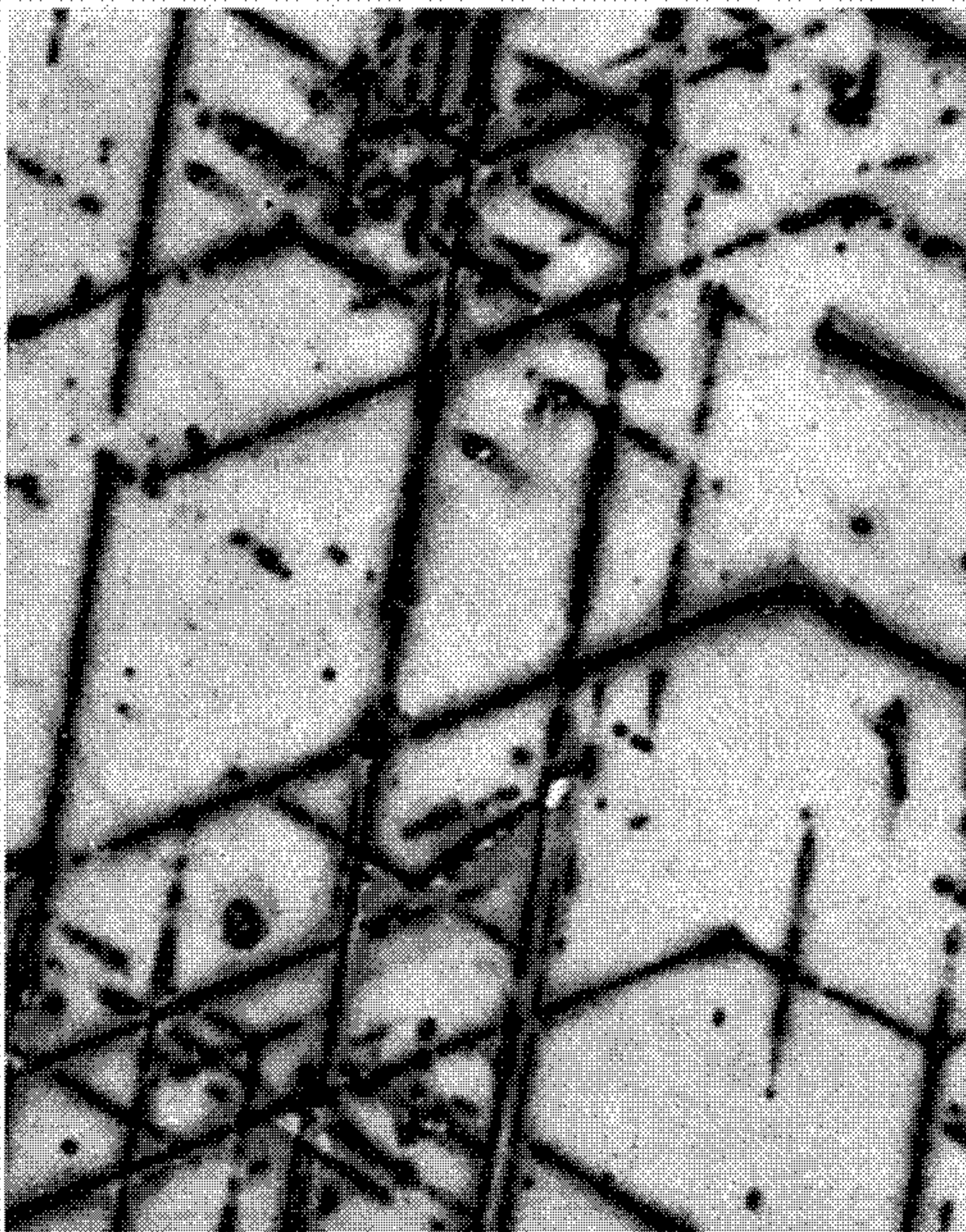

3



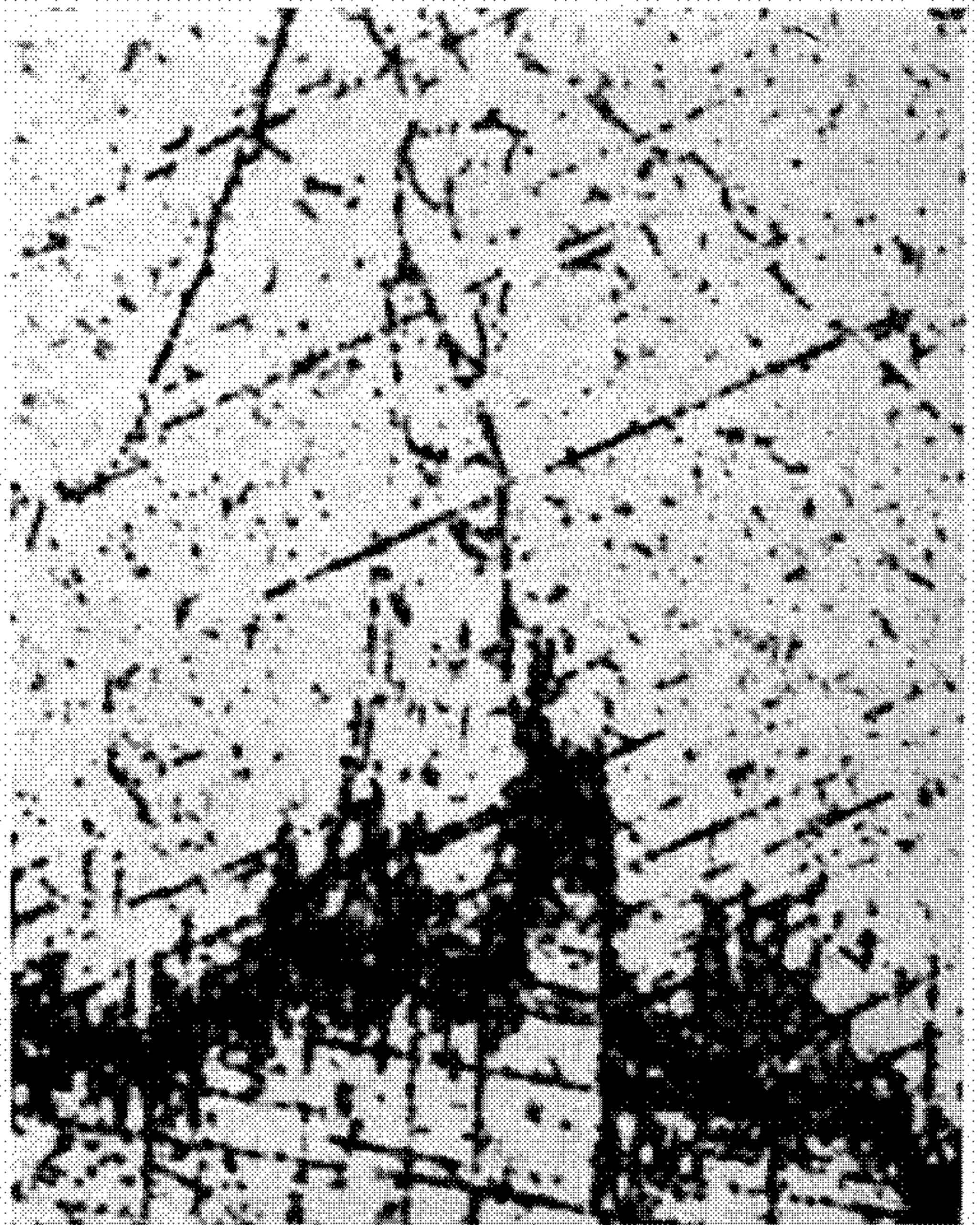
4



5



6



7

Planche II

Fig. 4. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intragranulaires. 1000°C; 256 h; T. A.

Fig. 5. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intragranulaires. 900°C; 256 h; T. A.

Fig. 6. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intragranulaires. 815°C; 256 h; T. A.

Fig. 7. — Micrographie optique (G × 1000). Alliage B. Précipités intragranulaires. 700°C; 256 h; T. A.

un nombre $\overline{N}_v$ inférieur au $\overline{N}_v$ critique d'apparition de phase σ. L'alliage B est fortement sigmagène.

Analyse des alliages

	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	$\overline{N}_v$
Alliage A...	0,0254	0,02	0,0040	0,003	0,03	30,26	26,34	8,00	35,16	2,42
» B...	0,0309	0,04	0,0055	0,001	0,04	25,34	30,79	8,10	35,35	2,61

A l'état brut de coulée, une phase massive identifiée par diffraction des rayons X comme étant une phase σ, est observée dans les espaces interdendritiques des deux alliages (*fig.* 1). Les analyses à la microsonde ont montré que, dans ces alliages, la formation de phase σ était due à une très forte ségrégation du molybdène et une forte ségrégation inverse du nickel et du cobalt, le chrome ne présentant pas de ségrégation marquée. La phase σ observée a la composition suivante : nickel, 15 à 20 %; chrome, 30 à 35 %; cobalt, 25 à 30 % molybdène, 20 à 25 %).

Pour l'étude des mécanismes de précipitation de la phase σ en phase solide, les échantillons subissent un traitement d'homogénéisation par maintien de 64 h à 1300°C sous atmosphère d'argon suivi d'une trempe à l'air. Les analyses à la microsonde montrent que les ségrégations sont éliminées. A l'issue de ce traitement, la phase σ n'est plus observée dans les échantillons. Les traitements ultérieurs de précipitation, de durée comprise entre 15 mn et 256 h ont été effectué à l'air.

Dans l'alliage A, la phase σ apparaît aux joints de grain entre 800 et 900°C après des traitements de durée inférieure à 1h. Par contre à 1000°C, la phase σ n'apparaît aux joints de grain qu'après 256 h. Dans l'alliage B, au contraire, la phase σ précipite très rapidement aux joints de grain après des traitements de durée inférieure à 15 mn entre 800 et 1100°C (température la plus élevée étudiée) (*fig.* 2 et 3). La vitesse de nucléation aux joints de grain dans cet alliage a été caractérisée par une série de comptages du nombre de précipités par unité de longueur de joint de grain. Les méthodes d'examen utilisées sont la microscopie électronique par transmission sur répliques

non extractives et la microscopie optique, et la figure 8 donne les résultats obtenus. La nucléation est très rapide, tous les germes sont apparus après un traitement d'une durée inférieure à 1 h et très abondante. Après 15 mn de traitement à 815°C, il y a plus d'un précipité par micron de joint de grain. En accord avec les théories de la nucléation, le nombre de germes croît lorsque la température décroît. Après la courte période de nucléation

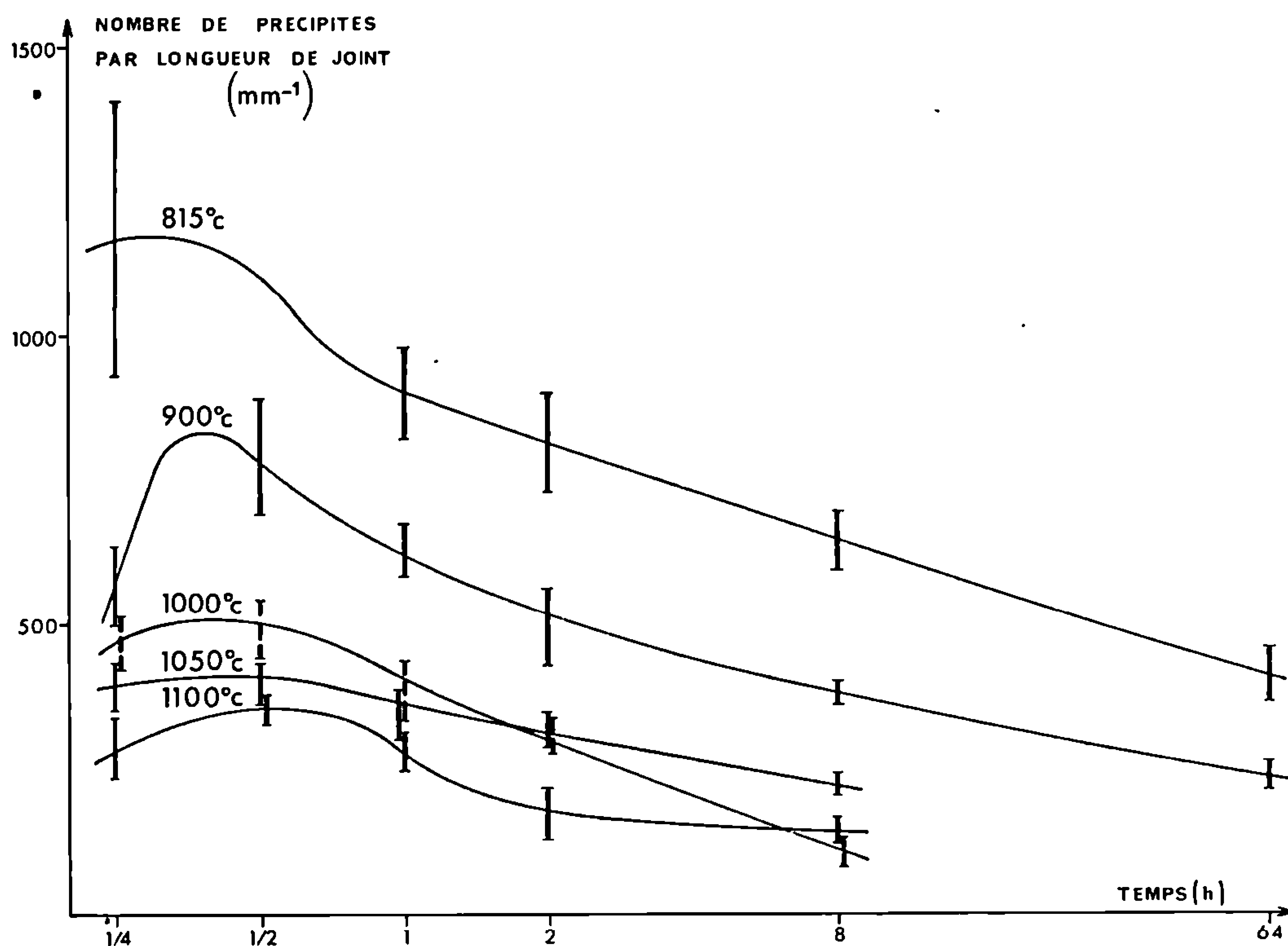


Fig. 8. — Variation du nombre de précipités de phase σ aux joints de grains en fonction de la température et de la durée du traitement.

le nombre de précipités décroît avec la durée du traitement isotherme : les précipités fusionnent lors de leur croissance ou coalescent.

La précipitation intragranulaire de la phase σ dans ces alliages a également été étudiée. Dans l'alliage A, seules quelques rares plaquettes sont observées à proximité des joints de grain après des traitements d'une durée supérieure à 64 h à des températures comprises entre 800 et 900°C. Dans l'alliage B, au contraire, la précipitation intragranulaire est très abondante. Ainsi, à 1000°C, des plaquettes courtes et larges sont observées après un traitement de 8 h. Lors de traitements de plus longue durée, elles croissent en largeur et tendent à devenir sphériques (*fig.* 4). A 900°C, des plaquettes fines apparaissent à proximité des joints de grain après 8 h de traitement et à l'intérieur du grain après 64 h de traitement. Elles restent fines lors

de recuits de plus longue durée (*fig.* 5). A 815°C, des plaquettes apparaissent à l'intérieur du grain après 64 h de traitement; ces plaquettes sont nettement plus fines qu'à 900°C et elles le demeurent lors de traitements de plus longue durée (*fig.* 6). A 700°C, après 64 h de traitement, de nombreux petits précipités intragranulaires apparaissent, leur nombre croît lors de traitements de plus longue durée (*fig.* 7).

La mise en évidence d'une précipitation intergranulaire très rapide et très abondante de la phase σ dans les deux alliages étudiés, alors que la précipitation de la phase σ est uniquement intragranulaire dans les alliages superréfractaires, permet de conclure à une forte interaction entre les diverses réactions de précipitation intervenant dans les alliages superréfractaires.

La différence entre les domaines de température de précipitation de la phase σ dans les deux alliages peut être expliquée par nos premiers résultats d'étude à la microsonde du système Ni-Co-Cr-Mo. Lorsque la température décroît de 1150 à 815°C, le domaine de stabilité de la phase σ varie peu, mais la limite de phase $\gamma/\gamma + \sigma$ est rejetée vers les faibles teneurs en chrome et molybdène et les fortes teneurs en nickel et cobalt.

Enfin, la température exerce une forte influence sur la croissance, et partant, sur la morphologie des précipités apparaissant sur des sites intragranulaires.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) J. Johnson, J. Walsh et M. J. Donachie, *J. Inst. Metals*, 95, 1967, p. 379-380.

(2) H. J. Murphy, C. T. Sims et G. R. Heckmann, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1961-1978.

(3) J. R. Mihalisin, C. G. Bieber et R. T. Grant, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2399-2414.

(4) R. L. Dresfield et R. L. Ashbrook, N. A. S. A. Technical Note, NASA-TND-5-185, 1870.

(5) W. Boesch et J. Slaney, *Metal Progress*, 86, 1964, p. 109-111.

(6) C. T. Sims, *J. Metals*, 18, 1966, p. 1119-1130.

Cl. M. et Y. H. :
Creusot-Loire, Aciéries d'Imphy,
Études et Recherches,
58-*Imphy, Nièvre;*
A. V. :
École Nationale Supérieure des Mines
de Paris,
Laboratoire des Matériaux,
91-*Corbeil-Essonnes,*
Essonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique d'adsorption de l'oxygène à la surface de cristaux uniques de niobium aux températures élevées et aux basses pressions.* Note (*) de MM. **Dominique Simon** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude de l'adsorption de l'oxygène sur des cristaux uniques de niobium a été effectuée aux températures élevées (525-960°C) et à basse pression d'oxygène (essentiellement 6.10^{-5} Torr). Ce travail complète des observations antérieures réalisées avec des échantillons polycristallins. Les résultats obtenus sur (111), (110) et (100) montrent des différences de vitesse d'adsorption pour ces faces. La cinétique est linéaire avec deux énergies d'activation pour chaque orientation, comme pour les polycristaux, l'une de 3 kcal/mole à haute température, l'autre, à plus basse température, comprise entre 45 et 15 kcal/mole, selon l'orientation choisie. Une interprétation de ces résultats est proposée.

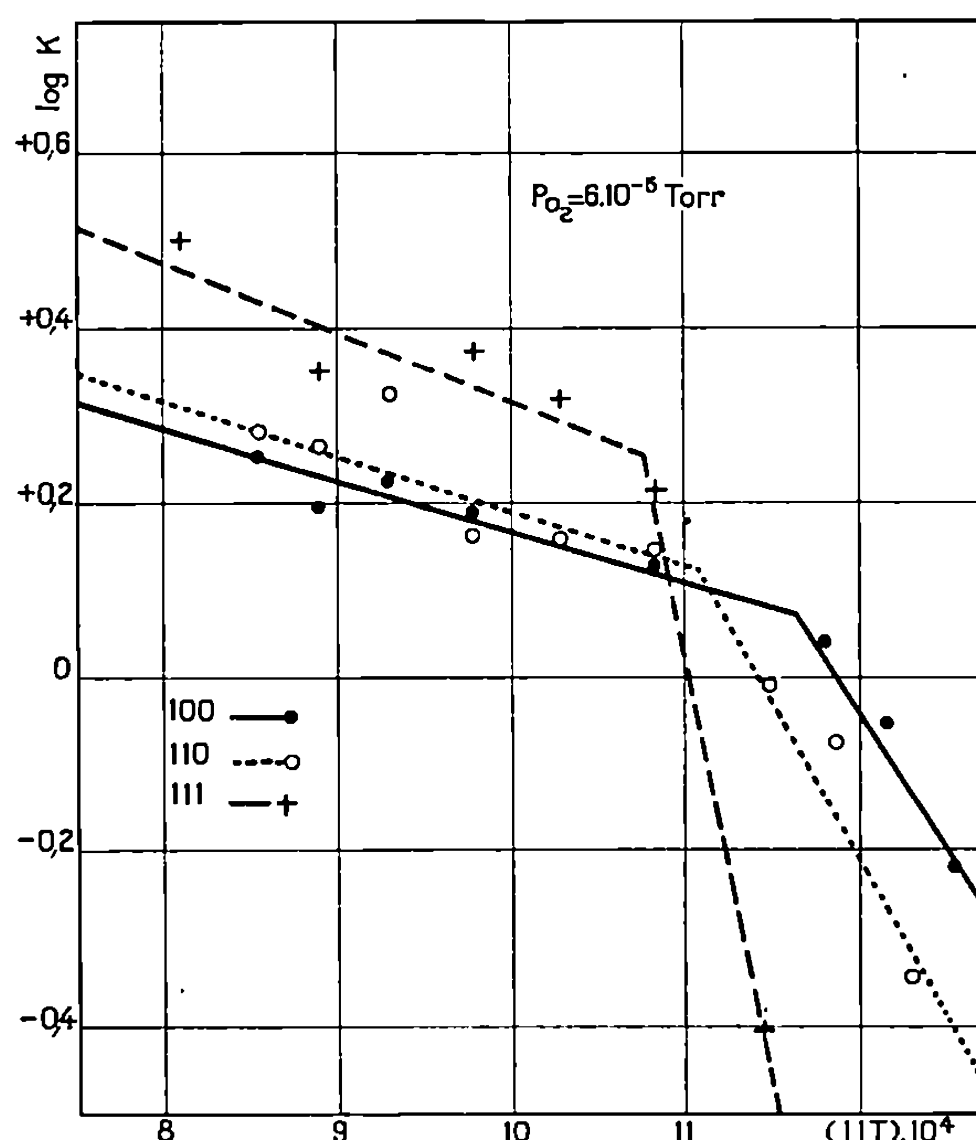
Parmi les recherches effectuées sur l'oxydation du niobium à haute température et aux très basses pressions, aux environs de 10^{-4} Torr d'oxygène, il convient de citer plus spécialement les travaux d'Inouye entre 850 et 1200°C [1] et ceux de Kofstad et Espevik entre 1200 et 1700°C [2]. De notre côté, nous avions réalisé avec D. Mollimard en particulier [3] une étude cinétique de l'adsorption de l'oxygène sur des échantillons polycristallins entre 10^{-4} et 10^{-6} Torr et de 550 à 950°C, qui nous avait conduits à présenter un mécanisme réactionnel. Le présent travail a eu pour objet la poursuite de cette étude sur des cristaux uniques de niobium d'orientations variées [5] : (111), (110) et (100).

La préparation de surface des cristaux uniques est la suivante : après polissage mécanique, puis électrolytique, on effectue un chauffage à 1000°C sous vide poussé (10^{-7} Torr) pendant 24 h.

L'étude cinétique a été réalisée, sous une pression de 6.10^{-5} Torr et à des températures comprises entre 525 et 960°C. La cinétique est dans tous les cas linéaire. On a donc la relation $\Delta m/S = kt$; Δm, prise de masse; S, surface de l'échantillon; t, le temps; k, la constante de vitesse.

Les valeurs de $\log k$ en fonction de $1/T°K$ ont été reportées dans la figure. On constate que pour chacun des trois plans considérés les points s'alignent sur deux droites distinctes. La température de transition T_t est approximativement de 650°C pour le plan (111), 640°C pour (110) et 590°C environ pour (100). Au-dessus de ces températures, les énergies d'activation sont les mêmes pour les trois plans considérés et en dessous elles sont fonction de l'orientation cristalline. Il est à noter qu'en aucun cas il n'apparaît d'oxyde visible sur la surface par observation au microscope.

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus antérieurement sur échantillons polycristallins pour lesquels on observait également deux énergies d'activation et une température de transition de 700°C environ. Toutefois, pour les polycristaux les essais avaient été effectués à 9.10^{-5} Torr,



mais comme pour ces derniers la constante de vitesse suit aux diverses températures en fonction de la pression, une loi de la forme $k = \text{Cte}.p_{O_2}^{1/2}$, on peut admettre que les énergies d'activation sont identiques à 6.10^{-5} Torr. Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats (E en kcal.mole^{-1}) :

	E (100)	E (110)	E (111)	E polycrista
$T > T_l$	3	3	3	3
$T < T_l$	15	16	45	27

Une série d'essais effectués avec le plan (111) à 9.10^{-5} Torr au-dessus de 700°C semble confirmer pour ces conditions, la loi $k = \text{Cte}.p_{O_2}^{1/2}$ pour les monocristaux.

Les courbes de la figure montrent que les vitesses relatives d'adsorption de l'oxygène en fonction de l'orientation cristalline se modifient avec la température. A haute température (111) s'oxyde le plus rapidement et on a le classement suivant $(111) > (110) \# (100)$ et à température plus basse, $(100) > (110) > (111)$. Ce changement s'explique par les différences d'énergies d'activation.

On peut appliquer le schéma réactionnel que nous avions déjà utilisé pour les polyeristaux. A haute temrérature la réaction limitant la vitesse serait


$$O_2(\text{gaz}) \rightarrow O_2(\text{physisorbé})$$

avec une énergie d'activation de 3 kcal/mole.

Dans ce cas, le nombre u de molécules fixées par unité de temps et de surface est de la forme

$$u = \frac{\sigma p_{O_2}}{\sqrt{2\pi m k T}} f(\theta) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right),$$

σ représente la probabilité de fixation d'une particule de l'adsorbat possédant l'énergie requise sur un site d'adsorption supposé libre et $f(\theta)$ une fonction du taux de recouvrement de la surface. E est l'énergie d'activation et m la masse d'une molécule d'oxygène. On peut calculer lcs valeurs du produit $\sigma f(\theta)$ pour les diverses orientations et à différentes températures. Celles-ci sont résumées dans le tableau suivant. Il est à noter que pour (100) et (110) les résultats trouvés sont pratiquement identiques.

T (°K)	Plan (111). Valeurs de $\sigma f(\theta)$	T (°K)	Plan (100). Valeurs de $\sigma f(\theta)$
973	0,26	1023	0,18
1023	0,29	1073	0,19
1233	0,32	1173	0,19

Si l'on admet que $\sigma = 1$, la valeur de $f(\theta)$ est 0,3 pour le plan (111), égale à celle obtenue avec les polycristaux et seulement 0,2 pour les plans (100) et (110). Dans ce dernier cas, 1/5 de la surface paraît être utilisée par la réaction. Il semble donc qu'on puisse interpréter les différences de vitesse à haute température comme liées à une différence du nombre de sites susceptibles de recevoir l'oxygène pour la physisorption. De toute façon, l'énergie de 3 kcal peut s'interpréter en supposant un complexe activé mobile à la surface du métal avec deux degrés de translation parallèlement à celle-ci et 1 degré de rotation autour d'un axe perpendiculaire (3/2 de RT pour 1000°K $\simeq$ 3 kcal/mole). En dessous de la température de transition, on aurait adsorption chimique avec les réactions :



$$O_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons O_2(\text{physisorbé})$$

et



$$O_2(\text{physisorbé}) + 2 \text{ sites} \rightarrow 2\,O \text{ chimisorbés.}$$

Dans ces conditions, l'énergie d'activation de chimisorption, E_a, que l'on peut déduire d'une représentation de Lennard-Jones correspond au point d'intersection des courbes d'énergie potentielle de physisorption d'une molécule O_2 et de chimisorption de deux atomes d'oxygène [(3), (4)]. On a alors $E_a = D - 2\chi + E_d$; D, 2χ et E_d sont respectivement les enthalpies de dissociation de la molécule O_2, de désorption de deux atomes O et l'énergie d'activation de désorption.

On peut ainsi uniquement obtenir la différence $E_d - 2\chi$ qui pour les plans (111), (100) et (110) prend les valeurs — 73, — 103 et — 102 kcal/mole (D = 118 kcal/mole).

L'ensemble de ces résultats montre clairement qu'il existe dans le cas de l'adsorption de l'oxygène sur le niobium, aux basses pressions, deux mécanismes en fonction de la température. L'un doit correspondre à la physisorption de molécules d'oxygène et son énergie d'activation est indépendante de la face cristalline considérée ([6]), l'autre possède par contre une énergie d'activation fonction de l'orientation et éventuellement de l'existence de joints de grains (cas des polycristaux) et paraît lié à un phénomène de chimisorption.

(*) Séance du 15 mars 1971.

(1) H. Inouye, *Columbium Metallurgy*; Metallurgical Society Conference (A. I. M. E.), 10, 1960, édité par D. G. Douglass et F. W. Kunz, Interscience, New-York, p. 649.

(2) Kofstad et S. Espevik, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 153.

(3) D. Mollimard, J. Bardolle, D. Simon, C. Perrin et G. Dalibard, *Rev. Phys. appl.*, 5, 1970, p. 599-608.

(4) G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1111-1126.

(5) Ces cristaux uniques ont été préparés par M. Rocher de la Société « Alcatel ». L'ensemble de ce travail a été financé par un contrat D. R. M. E.

(6) Cette constance de l'énergie d'activation nous a conduit à choisir cette hypothèse plutôt qu'une chimisorption peu activée qui peut aussi être envisagée.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences,
45-*Orléans*-02, *Loiret,*
et *Centre de Recherches*
du C. N. R. S.
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la localisation des ions* Eu^{+++} *dans le réseau de la fluorapatite luminescente.* Note (*) de MM. **Mehdi Chafaï**, **Jean-Claude Heughebaert**, Mmes **Christiane Linarès**, **Françoise Gaume-Mahn** et M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les différentes réactions de dopage de la fluorapatite par les ions Eu^{+++} peuvent conduire *a priori* à leur localisation dans deux types de sites. On montre que la localisation s'effectue cependant toujours dans le même site, en faisant intervenir des phénomènes parfois complexes.

On sait que le réseau des apatites présente deux types de sites cationiques (*fig.* 1). Les sites I, relativement éloignés du tunnel du réseau, possèdent la symétrie C_3. Les sites II, en bordure du tunnel, présentent la symétrie C_{1h} [1].

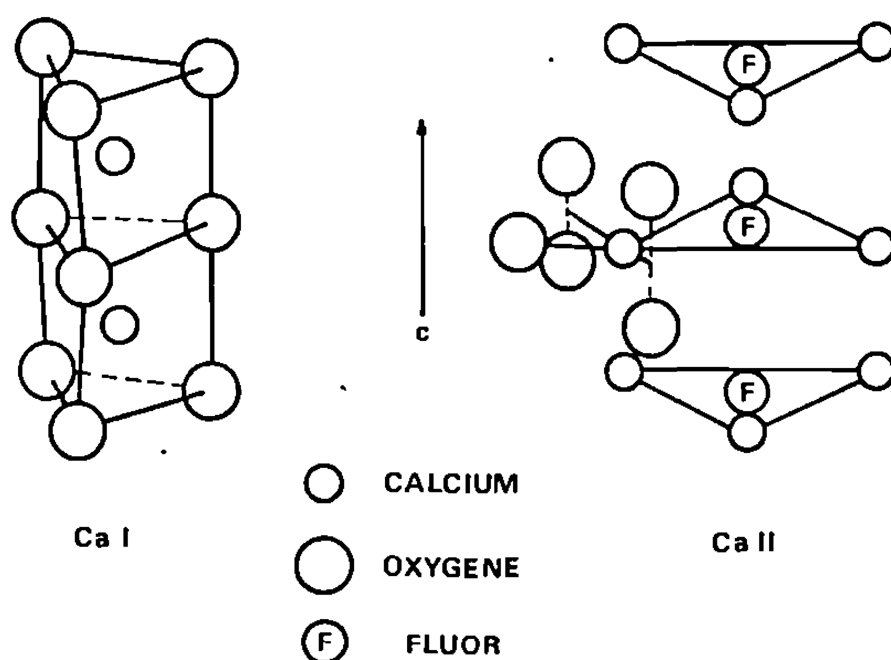
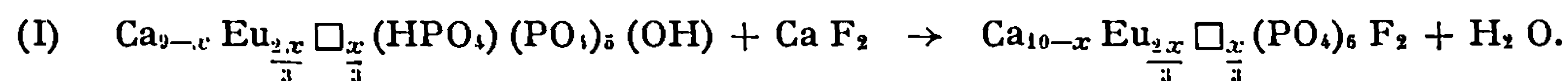


Fig. 1. — Sites des ions Ca I et des ions Ca II dans l'apatite.

Lorsqu'on se propose d'introduire dans le réseau de la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, un dopant tel que l'ion Eu^{+++}, on peut faire intervenir des réactions susceptibles de conduire à une localisation préférentielle de ces ions soit dans les sites I, soit dans les sites II.

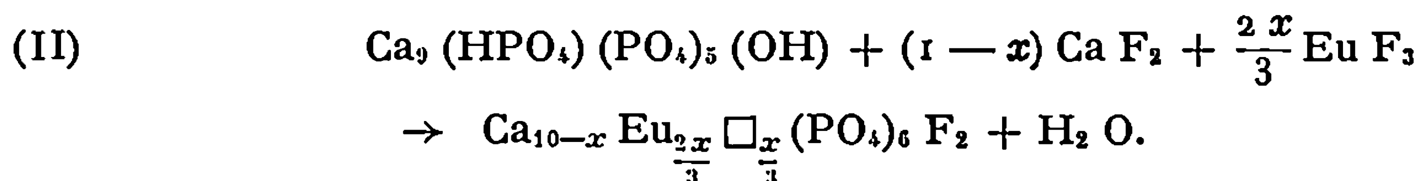
La localisation préférentielle dans les sites I peut être obtenue en préparant la fluorapatite dopée par action du fluorure de calcium sur du phosphate tricalcique apatitique dopé :



$$\text{(I)} \quad Ca_{9-x}Eu_{\frac{2x}{3}}\square_{\frac{x}{3}}(HPO_4)(PO_4)_5(OH) + CaF_2 \rightarrow Ca_{10-x}Eu_{\frac{2x}{3}}\square_{\frac{x}{3}}(PO_4)_6F_2 + H_2O.$$

En effet cette réaction se traduit sur le plan structural par une pénétration des ions Ca^{++} et F^- suivant les tunnels du réseau, si bien que les ions Ca^{++} ainsi introduits occupent naturellement les sites II et peuvent même déplacer les ions Eu^{+++} qui s'y trouveraient localisés.

La localisation préférentielle des ions Eu^{+++} dans les sites II peut être envisagée par ailleurs lorsqu'on fait réagir le phosphate tricalcique apatitique non dopé avec du fluorure de calcium dopé, ou bien avec un mélange de fluorure de calcium et de fluorure d'europium :



(II)
$$Ca_9\,(HPO_4)\,(PO_4)_5\,(OH) + (1 - x)\,Ca\,F_2 + \frac{2x}{3}\,Eu\,F_3 \rightarrow Ca_{10-x}\,Eu_{\frac{2x}{3}}\,\square_{\frac{x}{3}}\,(PO_4)_6\,F_2 + H_2\,O.$$

Ces deux réactions ont été mises en œuvre soit en suspension aqueuse à la température ordinaire ([2]), soit par voie sèche. Dans ce dernier cas, le

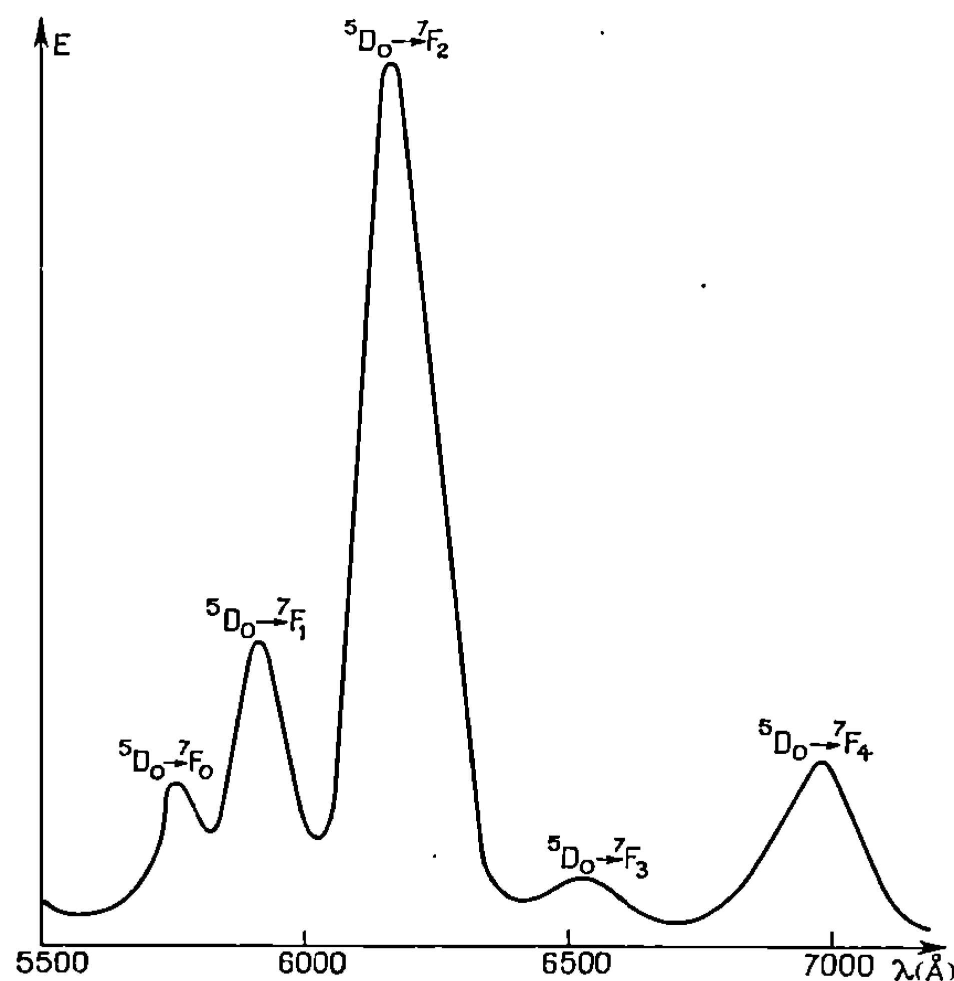


Fig. 2. — Spectre de fluorescence de la fluorapatite dopée avec des ions Eu^{+++} par les réactions (I) et (II); $T = 300°K$; $\lambda_{exc} = 2\,537$ Å.

chauffage a été réalisé de telle manière que les réactions se produisent avant que le phosphate tricalcique apatitique ne se transforme en phosphate tricalcique β, rhomboédrique.

La symétrie du site des ions Eu^{+++} dans les deux fluorapatites dopées, a été déterminée par spectroscopie de luminescence [([3]), ([4])]. On obtient dans les deux cas le même spectre d'émission (*fig.* 2). Ce spectre permet d'établir la localisation des ions Eu^{+++} dans les sites de type I : si on se réfère en effet aux résultats de Blasse et Bril ([5]), la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ n'est possible que si l'ion activateur se trouve dans un site de symétrie C_n, C_s ou C_{nv}. Seuls les sites I possèdent l'une de ces symétries (C_3). En outre, on peut observer que l'intensité relative des bandes du spectre est conservée quand la teneur en ions Eu^{+++} varie. Cette dernière observation permet de conclure que toutes les bandes correspondent au même site. Il apparaît

ainsi qu'un système chimique qui doit conduire à une localisation dans les sites II (réaction II) conduit en fait à une localisation dans les sites I.

Pour compléter cette étude, nous avons déterminé la localisation des ions Eu^{+++} dans le réseau de l'apatite quand le dopage s'effectue à une température relativement élevée, dans des conditions telles qu'une localisation dans les sites II soit possible. Nous avons pour cela préparé la fluora-

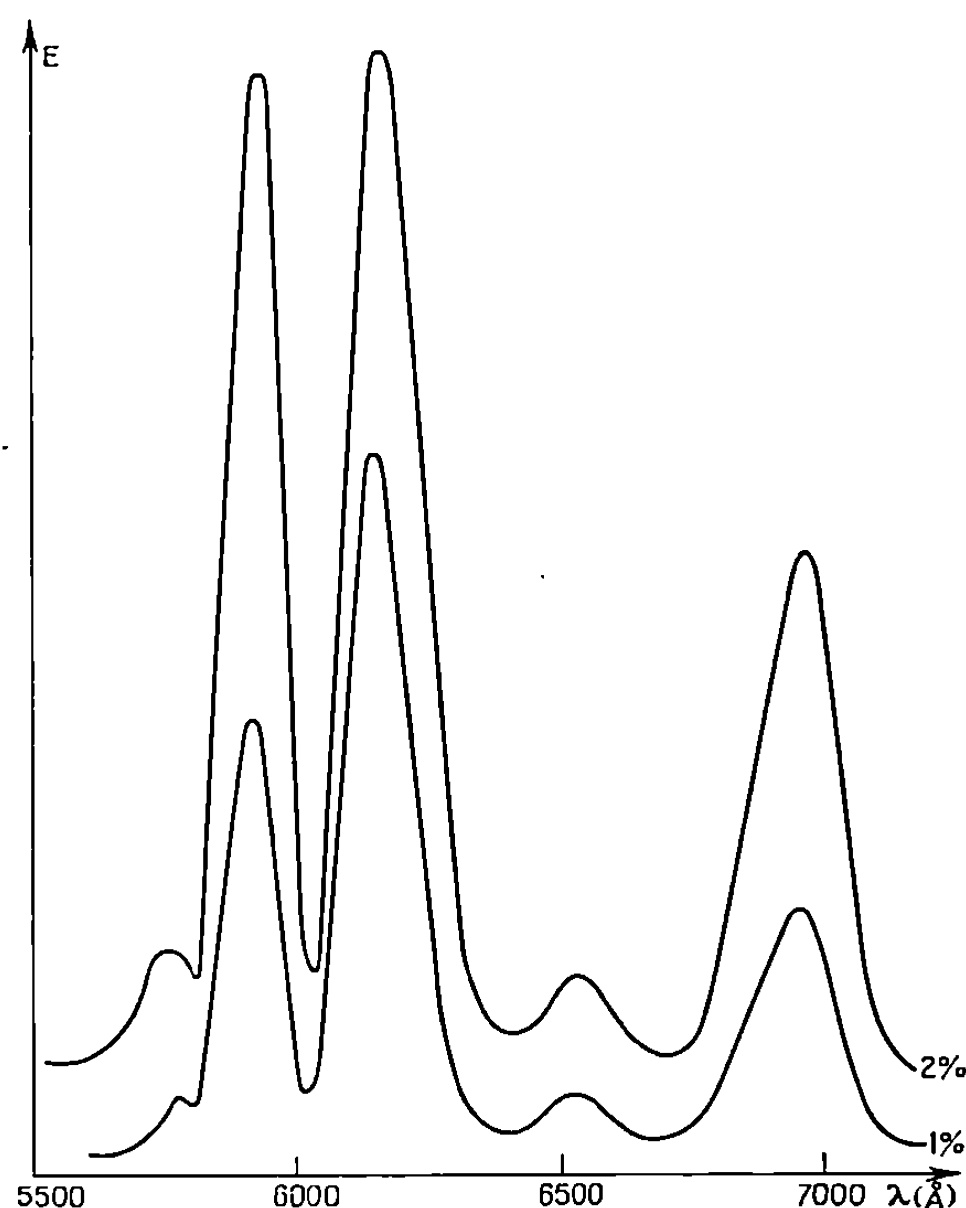
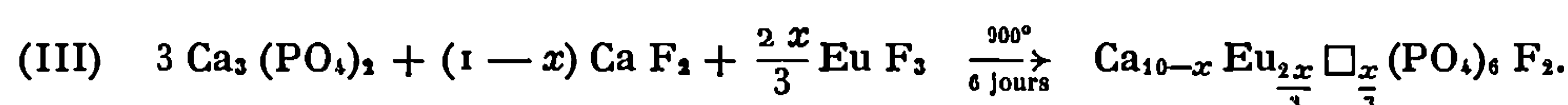


Fig. 3. — Spectres de fluorescence des produits obtenus par la réaction (III), et contenant une proportion de 1 et 2 ions europium pour 100 ions calcium; $T = 300°K$; $\lambda_{exc} = 2\,537$ Å.

patite dopée en faisant réagir le phosphate tricalcique anhydre β, rhomboédrique et le mélange de fluorures de calcium et d'europium selon la réaction :

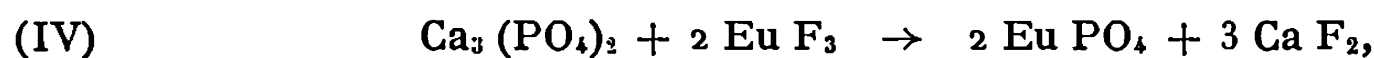


$$\text{(III)}\quad 3\,Ca_3(PO_4)_2 + (1 - x)\,CaF_2 + \frac{2x}{3}\,EuF_3 \xrightarrow[6\text{ jours}]{900°} Ca_{10-x}\,Eu_{\frac{2x}{3}}\,\square_{\frac{x}{3}}\,(PO_4)_6\,F_2.$$

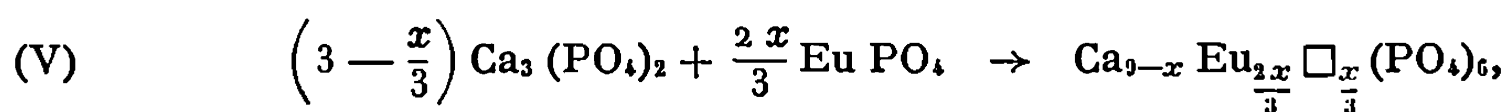
Le spectre de fluorescence de l'apatite obtenue (*fig.* 3) diffère du précédent par l'intensité relative des bandes. En outre, nous avons constaté que cette intensité relative varie en fonction de la concentration des ions Eu^{+++} dans le système. On peut en déduire que les ions Eu^{+++} occupent plusieurs types de sites cationiques. Mais on remarque également, par diffraction des rayons X, qu'on obtient deux phases : la fluorapatite, et le phosphate d'europium $EuPO_4$ ([6]). L'étude par luminescence de ce dernier phosphate nous a

permis d'établir que le spectre de la figure 3 correspond à des ions Eu^{+++} occupant les sites I de la fluorapatite dopée et les sites du phosphate d'europium.

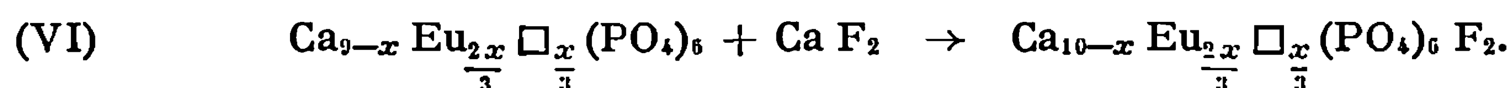
On voit donc que dans ce dernier cas, le système chimique a évolué de façon à donner naissance à du phosphate d'europium de telle manière que les ions Eu^{+++} ne se localisent pas dans les sites II. On peut représenter les réactions à l'état solide qui interviennent probablement, par la suite des équations (IV), (V) et (VI) :



(IV) $$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,EuF_3 \rightarrow 2\,EuPO_4 + 3\,CaF_2,$$



(V) $$\left(3 - \frac{x}{3}\right) Ca_3(PO_4)_2 + \frac{2x}{3} EuPO_4 \rightarrow Ca_{9-x}\,Eu_{\frac{2x}{3}}\,\square_{\frac{x}{3}}\,(PO_4)_6,$$



(VI) $$Ca_{9-x}\,Eu_{\frac{2x}{3}}\,\square_{\frac{x}{3}}\,(PO_4)_6 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10-x}\,Eu_{\frac{2x}{3}}\,\square_{\frac{x}{3}}\,(PO_4)_6\,F_2.$$

En conclusion, on voit que l'affinité des ions Eu^{+++} pour les sites de haute symétrie oriente l'évolution chimique des systèmes mis en œuvre de telle manière que ces ions occupent les sites de symétrie C_3.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) P. D. JOHNSON, *Luminescence of organic and inorganic materials* (John Wiley and Sons, Inc.), New York, 1962, p. 563-575.

(2) G. MONTEL, *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.

(3) C. LINARÈS, *J. Phys.*, 29, 1968, p. 917-925.

(4) F. GAUME-MAHN, C. LINARÈS, M. BLANCHARD et J. C. SOUILLAT, *Appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux solides*, Masson et Cie, Paris, 1969-1970, p. 83-96.

(5) G. BLASSE et A. BRIL, *Philips Res. Reports*, 21, 1966, p. 368.

(6) H. SCHWARTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 323, 1963, p. 46.

Laboratoire de Speciroscopie et de Luminescence,
Équipe de Recherche du C. N. R. S. no 10,
Université Claude Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre,*
69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. no 263,
Université Paul Sabaiier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse des perrhénates de thorium* Th $(ReO_4)_4$ *et de neptunium* Np $(Re\,O_4)_4$. Note (*) de M. **Jean-Paul Silvesthe**, Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**, transmise par M. Georges Champetier.

Préparation d'un perrhénate de thorium Th $(Re\,O_4)_4$ et d'un perrhénate de neptunium Np $(Re\,O_4)_4$, soit par action de l'oxyde $Re_2\,O_7$ vapeur sur les oxydes Th O_2 et Np O_2 à haute température en tube scellé, soit par action de l'acide perrhénique Re O_4 H sur divers sels de thorium et de neptunium en milieu aqueux. Identification de plusieurs hydrates.

Les perrhénates des Actinides, excepté celui d'uranyle $(UO)_2\,(Re\,O_4)_2$ isolé récemment (1), n'ont pas fait l'objet d'étude jusqu'alors. La présente note concerne la préparation des perrhénates de thorium et de neptunium.

La dissolution dans l'acide perrhénique Re O_4 H 0,5 M à ébullition, d'un sel de thorium (nitrate, acétate, oxalate ou carbonate) dans le rapport atomique Re : Th = 4 : 1, suivie d'évaporation à sec, broyage puis chauffage à 400°C pendant quelques heures donne une poudre blanchâtre. Ce produit anhydre, soluble dans l'eau et hygroscopique à l'air, est amorphe aux rayons X. Sa composition déterminée par thermogravimétrie sous courant d'argon, correspond à la formule globale Th $Re_4\,O_{16}$. La réaction de dissociation qui débute vers 600°C est la suivante :



$$Th\,Re_4\,O_{16} \rightarrow Th\,O_2 + 2\,Re_2\,O_7 \nearrow$$

Le spectre d'absorption en infrarouge présente les bandes caractéristiques des seuls ions Re O^{4-}. Il permet de préciser qu'il s'agit du perrhénate de thorium Th $(Re\,O_4)_4$.

L'étude tensiogravimétrique de ce composé met en évidence deux hydrates à 3 et 4 molécules d'eau dont les domaines d'existence respectifs s'étendent de 3 à 4 et de 5,5 à 11 mm de mercure de tension de vapeur d'eau à 20°C. L'hydrate Th $(Re\,O_4)_4$, 4 $H_2\,O$ présente deux formes allotropiques : l'une (I) s'obtenant par hydratation du produit anhydre et l'autre (II) principalement par cristallisation à partir de la solution saturée.

L'étude d'un monocristal de la forme I a conduit aux données cristallographiques suivantes : structure monoclinique $a = 13{,}7$ Å; $b = 8{,}62$ Å; $c = 7{,}22$ Å; $\beta = 96°$.

Par réaction solide-gaz réalisée à 600°C pendant plusieurs jours en tube de verre scellé à partir d'un mélange d'oxydes $Re_2\,O_7$ et Th O_2 dans la proportion moléculaire 2 : 1, on obtient aussi le perrhénate de thorium Th $(Re\,O_4)_4$ anhydre. Il présente alors, aux rayons X, un certain degré de cristallisation.

Les spectres Debye-Scherrer du composé anhydre et de ses différents hydrates sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

$Th(ReO_4)_4$

d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$
6,55...	1	3,95...	5	3,28...	25	2,84...	2	2,48...	3
6,29...	15	3,79...	100	3,22...	55	2,71...	2	2,44...	3
5,07...	2	3,72...	3	3,14...	25	2,70...	1	2,36...	2
4,72...	1	3,64...	55	2,98...	1	2,64...	5	2,33...	15
4,59...	5	3,37...	30	2,94...	2	2,60...	4	2,29...	3
4,04...	3	3,35...	60	2,91...	1	2,53...	1	2,28...	15

$Th(ReO_4)_4, 3 H_2O$

d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$
8,91...	40	4,92...	5	3,73...	95	3,40...	90	2,93...	30
7,04...	20	4,58...	90	3,70...	85	3,25...	60	2,92...	55
6,36...	45	4,17...	15	3,66...	50	3,16...	45	2,86...	10
5,91...	10	4,02...	40	3,62...	80	3,11...	30	2,83...	5
5,69...	5	3,95...	100	3,53...	75	3,04...	25	2,80...	15
5,51...	20	3,81...	65	3,44...	15	2,97...	10	2,72...	15

$Th(ReO_4)_4, 4 H_2O$ (forme I)

d_{obs}	$\frac{I}{I_0}$	d_{calc}	$h\ k\ l$
13,6....	10	13,6	1 0 0
7,35....	35	7,28	1 1 0
7,27....	50	7,24	{ 0 0 1 0 0 $\bar{1}$
6,81....	25	6,80	2 0 0
6,72....	20	6,69	1 0 $\bar{1}$
6,20....	10	6,13	1 0 1
5,58....	5	5,54	{ 0 1 $\bar{1}$ 0 1 1
5,29....	25	5,28	1 1 $\bar{1}$
5,03....	1	5,00	1 1 1
4,77....	3	4,72	2 0 1
4,50....	25	4,48	2 1 1
4,28....	4	4,31	0 2 0
4,15....	10	4,14	2 1 1
4,08....	90	4,11	1 2 0
3,96....	2	4,01	3 1 0
3,68....	100	3,70	{ 0 2 $\bar{1}$ 0 2 1

d_{obs}	$\frac{I}{I_0}$	d_{calc}	$h\ k\ l$
3,62....	25	3,62	{ 0 0 $\bar{2}$ 0 0 2 1 2 $\bar{1}$
3,51....	15	3,53	1 2 1
3,46....	8	3,41	1 0 2
3,40....	65	3,40	4 0 0
3,39....	70	3,38	3 1 1
3,36....	25	3,34	2 0 $\bar{2}$
3,23....	10	3,21	4 0 $\bar{1}$
3,20....	15	3,18	2 2 1
3,18....	50	3,17	1 1 2
3,10....	5	3,12	2 1 $\bar{2}$
3,07....	1	3,065	2 0 2
3,015...	10	3,007	4 1 $\bar{1}$
2,945...	8	2,946	3 2 $\bar{1}$
2,910...	1	2,888	2 1 2

Le perrhénate de neptunium tétrahydraté $Np(ReO_4)_4, 4 H_2O$ a été obtenu par addition, dans le rapport atomique Re : Np = 4 : 1, d'acide perrhénique ReO_4H 0,5 M à une suspension d'hydroxyde de neptu-

nium Np $(OH)_4$ suivie d'une évaporation à sec par chauffage sous courant d'argon à 80°C. Le produit obtenu est une poudre vert clair. Son spectre Debye-Scherrer (tableau II) est analogue à celui de Th $(ReO_4)_4$, 4 H_2O (forme II).

Le perrhénate de neptunium anhydre a pu être obtenu directement par réaction solide-gaz réalisée à 500°C pendant 14 h en tube de verre scellé, à partir d'un mélange des oxydes Re_2O_7 et NpO_2 dans la proportion moléculaire 2 : 1. C'est une poudre hygroscopique rose pâle bien cristallisée. Son spectre Debye-Scherrer est donné dans le tableau II. Notons que son hydratation à l'air conduit au même hydrate que celui obtenu lors de la préparation par voie aqueuse. Par ailleurs, cet hydrate, chauffé sous argon à 300°C, redonne le perrhénate de neptunium anhydre.

TABLEAU II

Np $(ReO_4)_4$, 4 H_2O

d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
7,96...	m	4,46...	f	3,79...	m	3,31...	f	3,01...	f
6,75...	TF	4,22...	F	3,77...	tf	3,24...	ttf	2,94...	ttf
6,10...	ttf	4,12...	m	3,70...	m	3,20...	tf	2,91...	ttf
5,03...	ttf	3,95...	m	3,49...	m	3,18...	tf	2,89...	ttf
4,86...	ttf	3,86...	f	3,36...	f	3,08...	tf	2,84...	ttf
4,77...	f	3,85...	f	3,35...	tf	3,05...	tf	2,79...	m

Np $(ReO_4)_4$

d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
10,64...	f	5,30...	tf	3,83...	f	3,52...	F	3,11...	f
8,58...	tf	4,84...	tf	3,77...	TF	3,49...	f	3,05...	m
8,42...	f	4,77...	ttf	3,72...	f	3,36...	f	3,01...	ttf
7,56...	mf	4,23...	F	3,64...	f	3,32...	f	2,89...	tf
6,94...	mf	4,11...	m	3,62...	f	3,24...	f	2,84...	ttf
5,94...	ttf	3,85...	f	3,57...	f	3,18...	m	2,81...	ttf

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) J. P. SILVESTRE et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2098.

Laboratoire de Chimie minérale,
ER 9, *C. N. R. S.,*
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e
et *Institut du Radium,*
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Sn S_2-Ba S. Note (*) de

MM. **Jean-Claude Jumas, Michel Ribes, Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Sn S_2-Ba S a permis de mettre en évidence plusieurs phases cristallines nouvelles de formule Ba_2 Sn S_4, Ba_3 Sn_2 S_7 et Ba Sn S_3. La dégradation thermique de ces composés, sous vide et sous oxygène sec, a été étudiée; leurs données cristallographiques ont été établies.

A notre connaissance, si quelques travaux ont été déjà présentés sur les systèmes Sn S-Ba S ([1]) et Sn-S-Ba S ([2]), aucune étude détaillée n'a été consacrée jusqu'ici au système Sn S_2-Ba S.

Les réactions entre disulfure d'étain et monosulfure de baryum sont effectuées en tubes de silice scellés sous vide. Nous avons constitué des mélanges pour diverses valeurs du rapport n = Ba S/Sn S_2, étudiés dans un domaine de températures comprises entre 500 et 1300°C pour des temps de traitement variables.

A. Phases obtenues. — L'analyse radiocristallographique montre qu'il apparaît des phases nouvelles pour les valeurs du rapport n égales à 1, 3/2 et 2, auxquelles nous pouvons attribuer les formules Ba Sn S_3 (700°C/48 h), Ba_3 Sn_2 S_7 (750°C/48 h) et Ba_2 Sn S_4 (800°C/48 h). Les conditions opératoires indiquées entre parenthèses permettent l'obtention des produits bien cristallisés. Cette analyse montre en outre que d'autres phases existent; elles pourraient correspondre aux formules Ba_2 Sn_3 S_8 et Ba_3 Sn S_5. Leur identification et leur étude sont en cours. Il est à noter que pour Ba_2 Sn S_4 nous avons isolé une deuxième variété allotropique

Tableau I

Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d°)	Z	ρ_{calc} (g/cm³)	ρ_{mes}^{20} (g/cm³)
Ba_2 Sn S_4 (B. T.) : Système cristallin Monoclinique							
P $2_1/c$	8,481 (4)	8,526 (3)	12,280 (5)	112,97 (3)	4	4,24	4,09
Ba_3 Sn_2 S_7 : Système cristallin Monoclinique							
P $2_1/c$	11,073 (3)	6,771 (2)	18,703 (9)	100,77 (2)	4	4,21	4,12
Ba Sn S_3 : Système cristallin Monoclinique							
C c ou C $2/c$	24,49	6,36	23,11	90,15	24 ou 28	3,90 / 4,55	4,14

C — 119.

TABLEAU II

Ba_2SnS_4 (BT)

d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I_r	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I_r
5,7673...	5,7584	1 1 0	6	2,8311...	2,8266	0 0 4	53
4,6067...	4,6044	1 1 1	11	2,7691...	2,7563	0 3 1	18
4,2668...	4,2630	0 2 0	18	2,7302...	2,7339	$\bar{2}$ 1 4	6
4,0097...	4,0314	$\bar{2}$ 0 2	47	2,6140...	2,6170	2 1 2	11
3,9877...	3,9866	0 2 1	25	2,6047...	2,6029	3 0 0	<5
3,7945...	3,7932	$\bar{2}$ 1 1	15	2,5265...	2,5248	1 3 1	24
3,7628...	3,7687	$\bar{1}$ 2 1	10	2,4942...	2,4905 2,4894	$\bar{1}$ 2 4 3 1 0	30
3,6267...	3,6445	$\bar{2}$ 1 2	24				
3,5207...	3,5549	1 1 2	47	2,4488...	2,4494	$\bar{3}$ 0 4	6
3,4370...	3,4470	0 1 3	<5	2,3644...	2,3774 2,3558	1 0 4 0 2 4	10
3,0812...	3,0881 3,0686	2 1 1 $\bar{1}$ 0 4	20				
3,0032...	3,0046	$\bar{2}$ 2 1	100	2,3319...	2,3317 2,3307	$\bar{3}$ 2 1 $\bar{1}$ 3 3	12
2,9213...	2,9291	$\bar{2}$ 2 2	17	2,3146...	2,3155	$\bar{2}$ 1 5	15
2,8873...	2,8873 2,8863	$\bar{1}$ 1 4 $\bar{2}$ 0 4	10	2,3018...	2,2977	2 3 0	10
				2,2643...	2,2691	0 3 3	12

en effectuant une trempe à 800°C. Ce résultat est confirmé par analyse thermique mixte, la température de transition est 740°C :



$$Ba_2SnS_4\ (B.\,T.) \xrightleftharpoons{740^\circ C} Ba_2SnS_4\ (H.\,T).$$

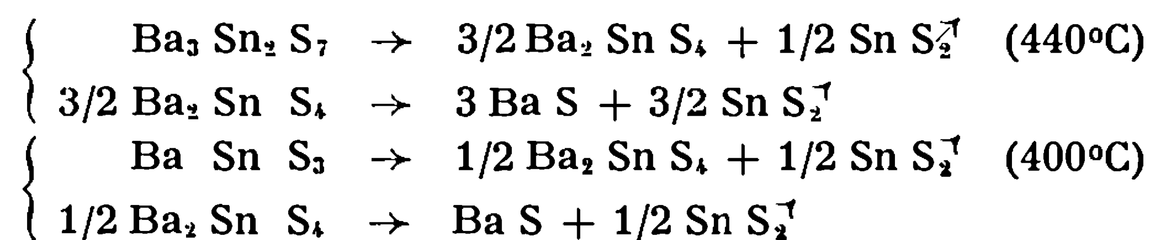
Le comportement thermique de ces différentes phases, sous vide et sous courant d'oxygène sec, a été étudié par analyse thermogravimétrique. La variation pondérale et les résultats de l'analyse radiocristallographique et infrarouge nous permettent d'envisager les processus réactionnels suivants :

a. Sous vide :



$$Ba_2SnS_4 \rightarrow 2\,BaS + SnS_2\uparrow \quad (550^\circ C).$$

Pour $Ba_3Sn_2S_7$ et $BaSnS_3$ la dégradation s'effectue en deux étapes. Le composé intermédiaire a été identifié comme étant Ba_2SnS_4 :

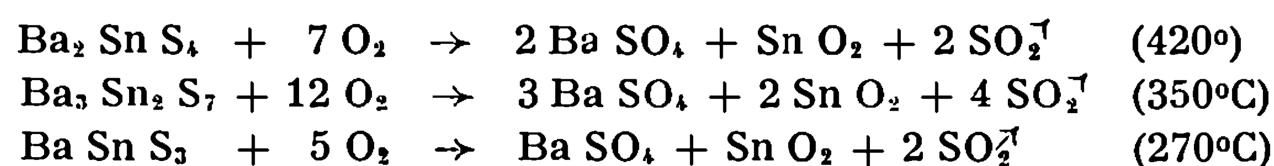


$$\begin{cases} Ba_3Sn_2S_7 \rightarrow 3/2\,Ba_2SnS_4 + 1/2\,SnS_2\uparrow \quad (440^\circ C) \\ 3/2\,Ba_2SnS_4 \rightarrow 3\,BaS + 3/2\,SnS_2\uparrow \end{cases}$$

$$\begin{cases} BaSnS_3 \rightarrow 1/2\,Ba_2SnS_4 + 1/2\,SnS_2\uparrow \quad (400^\circ C) \\ 1/2\,Ba_2SnS_4 \rightarrow BaS + 1/2\,SnS_2\uparrow \end{cases}$$

A ces températures le sulfure stannique libéré sublime.

b. Sous oxygène sec :



$$Ba_2SnS_4 + 7\,O_2 \rightarrow 2\,BaSO_4 + SnO_2 + 2\,SO_2\uparrow \quad (420^\circ)$$
$$Ba_3Sn_2S_7 + 12\,O_2 \rightarrow 3\,BaSO_4 + 2\,SnO_2 + 4\,SO_2\uparrow \quad (350^\circ C)$$
$$BaSnS_3 + 5\,O_2 \rightarrow BaSO_4 + SnO_2 + 2\,SO_2\uparrow \quad (270^\circ C)$$

Les températures notées entre parenthèses sont celles de début de réaction.

TABLEAU III

$Ba_3 Sn_2 S_7$

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r
5,7487...	5,7484	1 1 0	6
5,4333...	5,4390	2 0 0	10
5,3357...	5,3380	1 1 1	<5
5,1077...	5,1050	$\bar{1}$ 1 1	6
4,6668...	4,6701	1 1 2	6
4,0835...	4,0830	$\bar{2}$ 1 2	42
3,8884...	3,8855	$\bar{2}$ 0 4	14
3,8021...	3,8012	0 1 4	38
3,7782...	3,7748	$\bar{1}$ 1 4	49
3,6522...	3,6529	2 1 2	100
3,6157...	3,6111	$\bar{3}$ 0 2	17
3,4266...	3,4272	1 1 4	7
3,3823...	3,3855	0 2 0	56
3,3265...	3,3295	0 2 1	7
3,2463...	3,2450	$\bar{1}$ 1 5	7
3,2233...	3,2248	2 0 4	14
3,1977...	3,1965	3 1 0	10
3,1754...	{ 3,1767 { 3,1762	{ 0 2 2 { 3 0 2	7
3,1534...	3,1539	1 2 1	12
3,1025...	3,1028	$\bar{1}$ 0 6	<5
3,0659...	{ 3,0651 { 3,0623	{ 3 1 1 { 0 0 6	<5
3,0004...	{ 3,0019 { 2,9976	{ $\bar{2}$ 1 5 { 1 2 2	21 21
2,9120...	2,9111	$\bar{2}$ 0 6	35
2,8732...	2,8755	3 1 2	25
2,7901...	{ 2,7954 { 2,7902	{ 1 2 3 { 0 1 6	<5
2,7525...	2,7513	$\bar{4}$ 0 2	50
2,7179...	{ 2,7253 { 2,7195	{ 0 2 4 { 4 0 0	49
2,6726...	2,6690	2 2 2	14
2,6382...	2,6364	$\bar{3}$ 1 5	10
2,5901...	2,5903	$\bar{3}$ 0 6	20
2,5544...	{ 2,5591 { 2,5525	{ $\bar{4}$ 0 4 { $\bar{2}$ 2 4	7
2,5230...	2,5236	4 1 0	35
2,4775...	2,4778	2 0 6	30
2,4709...	2,4698	$\bar{3}$ 2 2	<5
2,4466...	2,4473	0 1 7	<5
2,4196...	2,4193	3 1 6	12
2,3931...	2,3939	$\bar{4}$ 1 4	15

B. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Si nous opérons à haute température et si le traitement thermique s'achève par un refroidissement lent, nous obtenons des monocristaux.

Nous avons pu isoler ainsi les monocristaux de $Ba_2 Sn S_4$ (B. T.), $Ba_3 Sn_2 S_7$ et $Ba Sn S_3$. Leur étude radiocristallographique s'effectue à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison. Nous avons rassemblé dans le tableau I les constantes de réseau relatives à ces trois composés. Nous indiquons entre parenthèses l'écart type. Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie à 20°C dans le benzène.

Pour $Ba_2 Sn S_4$ (BT) et $Ba_3 Sn_2 S_7$ les paramètres ont été affinés à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre. Les tableaux II et III regroupent les distances interréticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et l'indexation des différents plans de diffraction pour ces deux composés. L'étude structurale détaillée de $Ba_3 Sn_2 S_7$ est en cours.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) M. HERVIU, G. PEREZ et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2189.

(2) L. D. C. BOK et J. C. A. BOEYENS, *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 10, 1957, p. 49.

Laboratoire de Chimie minérale C, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et décomposition thermique du sel complexe* $Na_2Cu(CO_3)_2$, $3H_2O$. Note (*) de Mlle **Achoura Laïdoudi** et M. **Ramdane Ouahes**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation du sel $Na_2Cu(CO_3)_2$, $3H_2O$ a été mise au point. La décomposition thermique de ce composé a été suivie et interprétée par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.

1. Mise au point de la méthode de préparation. — Le sel $Na_2Cu(CO_3)_2$, $3H_2O$ a été préparé par plusieurs auteurs [(1) à (4)], il a été également signalé comme produit d'altération naturelle sur les bronzes de l'ancienne Égypte et baptisé « chalconatronite » [(5), (6)]. Les auteurs reprennent la méthode de synthèse proposée par Gröger (2). Cependant cette méthode présente des inconvénients : en particulier, la substance est souillée par du carbonate basique.

a. Amélioration de la méthode de Gröger. — Nous avons étudié le mode de synthèse proposé par Gröger.

A la solution alcaline contenant 20 g de carbonate de sodium et 50 g d'hydrogéno - carbonate de sodium dissous dans 500 ml d'eau sont ajoutés 25 ml d'une solution normale de sulfate de cuivre.

— L'addition doit être rapide, menée à température ambiante.

— On ne doit pas filtrer la préparation mais la conserver ainsi toujours à la température ambiante.

— Il ne faut pas récupérer les cristaux mais les laisser grossir au sein de la préparation. Ils sont ensuite lavés à l'eau et séchés sous vide.

b. Méthode mise au point. — Nous avons mis au point une méthode plus efficace :

La solution alcaline est préparée comme précédemment.

La solution métallique utilisée est l'acétate de cuivre. A cet effet 10 g sont dissous dans 150 ml d'eau. La solution est chauffée jusqu'à 50°C.

C'est à 50°C que sont ajoutés très rapidement 15 ml d'acétate de cuivre dans 20 ml de la solution carbonate-hydrogéno-carbonate.

Si la température est inférieure à cette valeur, la cristallisation ne s'amorce pas. De même, si elle est nettement supérieure à 50°C, c'est le carbonate basique ou même l'oxyde cuivrique qui sont obtenus.

15 ml d'acétate de cuivre suffisent pour la préparation. Au-delà, seul le carbonate basique précipite. En deçà la solution reste bleu foncé et aucun dépôt de cristaux ne s'opère.

La cristallisation se fait au bout de quelques heures, sous forme d'un enchevêtrement d'aiguilles.

Cette méthode nous a donné satisfaction pour plusieurs raisons :

Aucune trace de malachite ne vient souiller les aiguilles du complexe. La cristallisation est relativement rapide. On obtient des monocristaux.

Nous avons constaté que l'un ou l'autre du carbonate et de l'hydrogéno-carbonate de sodium pouvait être remplacé par le même sel d'alcalin, d'ammonium ou de magnésium.

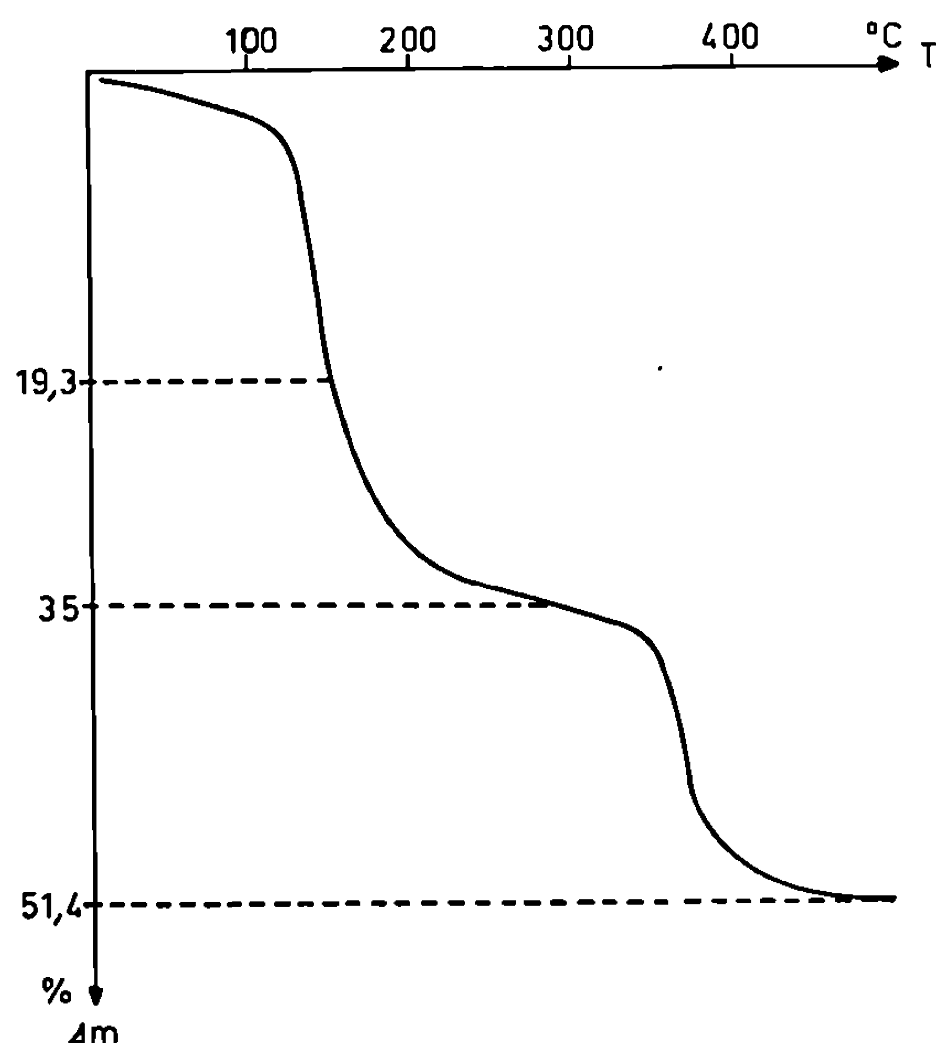


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique $Na_2 [Cu (CO_3)_2] 3 H_2O$

Dans tous les cas, les cristaux bleus purs du sel de sodium se déposent à partir du précipité amorphe initial.

L'identification du composé est faite par analyse de Cu, CO_2, Na et H_2O.

2. Étude de la décomposition par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle. — L'analyse thermogravimétrique est effectuée sous vide, l'analyse thermique différentielle, par contre, a lieu sous air.

a. Diagrammes. — Les diagrammes sont représentés sur les figures 1 et 2.

La courbe de thermogravimétrie (enregistrée jusqu'à 400°C) met en évidence trois étapes dans la décomposition. Entre les deux premières étapes on observe une rupture de pente (153°C). On observe sur la courbe

d'analyse thermique différentielle (enregistrée jusqu'à 900°C) trois pics tous endothermiques dont les maximums se situent à 150, 300 et 850°C.

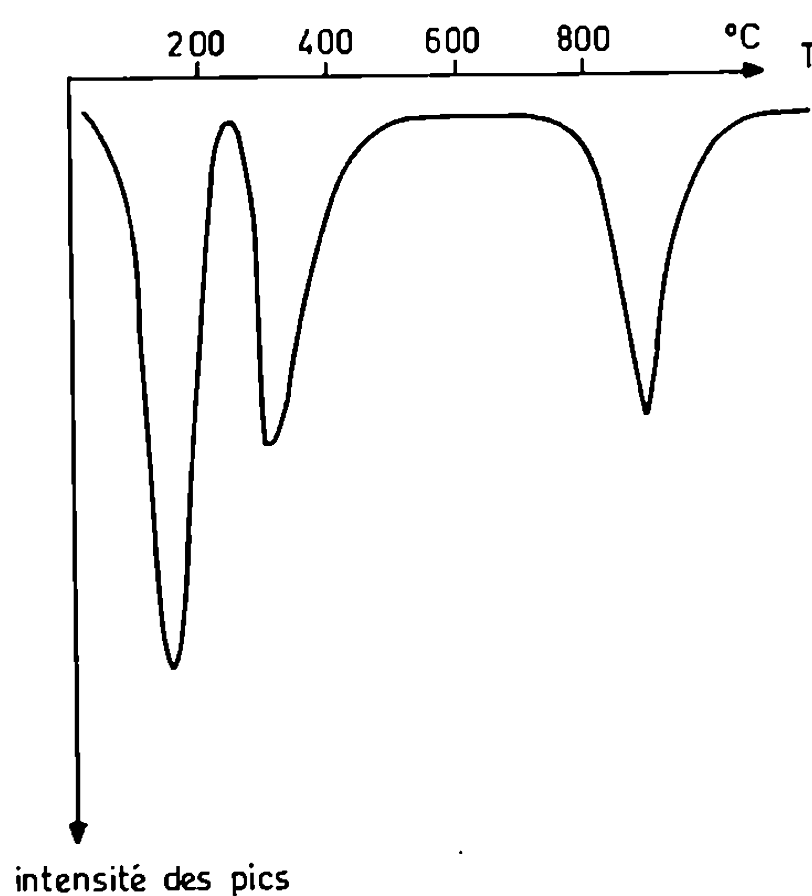


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle $Na_2[Cu(CO_3)_2]\,3\,H_2O$.

b. Interprétation. — L'ensemble des résultats est porté dans le tableau ci-dessous :

Température de fin de décomposition (°C)	Substances dégagées	Pertes de masse (%) théoriques	Pertes de masse (%) enregistrées
153	$3\,H_2O$	19,0	19,3
293	$1\,CO_2$	15,7	15,7
450	$1\,CO_2$	15,7	16,7

Première et deuxième étapes : La rupture de pente correspond à une perte de masse de 19,3 %, il est donc vraisemblable que la première étape est la déshydratation.

La seconde étape peut être interprétée comme étant le départ d'une mole de gaz carbonique.

Les différents essais effectués ne nous ont pas permis d'isoler sur le diagramme d'analyse thermogravimétrique la seule perte des molécules d'eau. Le complexe est toujours détruit en fin de déshydratation.

Le composé obtenu à la fin de ces deux étapes serait un composé défini comme le laisse envisager son diagramme de rayons X.

Troisième étape : Le diagramme de rayons X du résidu est celui du mélange : oxyde cuivrique et soude hydratée.

L'analyse thermique différentielle présente le même cycle de trans-

Diagramme de rayons X du composé $Na_2[Cu(CO_3)O]$

d_{hkl}	Intensité	d_{hkl}	Intensité	d_{hkl}	Intensité
5,862.........	FF	2,596.........	M	1,861.........	f
4,984.........	f	2,483.........	FF	1,837.........	ff
4,484.........	f	2,435.........	F	1,777.........	M
4,329.........	f	2,404.........	f	1,742.........	f
4,247.........	FF	2,375.........	f	1,718.........	F
4,055.........	f	2,341.........	M	1,617.........	F
3,445.........	f	2,241.........	f	1,593.........	f
3,424.........	f	2,164.........	f	1,574.........	f
3,252.........	ff	2,121.........	M	1,558.........	f
3,229.........	ff	2,087.........	M	1,536.........	f
3,140.........	ff	2,032.........	M	1,520.........	f
3,118.........	ff	1,994.........	F	1,445.........	M
2,928.........	f	1,950.........	M	1,426.........	f
2,875.........	FF	1,891.........	ff	1,413.........	M
2,646.........	FF	1,879.........	f		

Intensités des raies : FF, très forte; F, forte; M, moyenne; f, faible; ff, très faible

formation, mais la soude obtenue réagit avec le gaz carbonique de l'air pour donner du carbonate de sodium. En effet, le dernier pic intervenant à 850°C est attribuable à la fusion du carbonate de sodium (point de fusion 851°C) et les deux premiers au départ de l'eau et du gaz carbonique.

Ce travail constitue l'amorce d'une meilleure connaissance de ce sel. Après l'étude de la décomposition, c'est la recherche structurale qui a retenu notre attention. Les résultats feront l'objet d'une prochaine publication (7).

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) H. S. C. DEVILLE, *Ann. Chim. Phys.*, 33, 1851, p. 75.
(2) M. GRÖGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1901, p. 127.
(3) M. APPLEBEY et K. LANE, *J. Chem. Soc.*, 113, 1918, p. 609.
(4) E. POULENC-FERRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 883.
(5) C. FRONDEL et R. J. GETTENS, *Science*, 122, n° 132, 1955, p. 75.
(6) R. J. GETTENS et C. FRONDEL, *Studies in conservation*, 2, 1955, p. 64.
(7) R. OUAHES et A. LAÏDOUDI (à paraître).

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation selon Baeyer-Villiger de quelques aldéhydes au moyen de différents peracides* Note (*) de M. **Jacques Royer** et Mme **Michèle Beugelmans-Verrier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation de quelques aldéhydes par différents peracides montre que l'orientation de la réaction dépend de la structure de l'aldéhyde et que les aptitudes migratrices relatives de l'hydrogène et du groupement carboné peuvent être influencées par la nature du milieu oxydant.

La réaction de Baeyer-Villiger a été très étudiée dans le cas des cétones, mais il n'existe que des données fragmentaires en ce qui concerne les aldéhydes ([1]). Les facteurs qui peuvent influencer les aptitudes migratrices relatives de l'hydrogène et du groupement carboné et qui régissent la compétition entre la formation d'acides et celle de formiates ne semblent pas avoir été systématiquement étudiés. On sait cependant que, dans le cas des aldéhydes aromatiques, le groupement aryle migre d'autant mieux qu'il est porteur de substituants donneurs d'électrons ([2]). Ogata et Sawaki ont étudié quantitativement ce phénomène ([3]) en oxydant par $C_6H_5CO_3H$ des benzaldéhydes différemment substitués et ils ont constaté, en outre, que le rapport des migrations aryle/hydrogène varie suivant le solvant et le pH du milieu réactionnel.

Nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement l'orientation de la réaction de Baeyer-Villiger en fonction, d'une part, de la structure de

Tableau I

Oxydations par CH_3CO_3H et CF_3CO_3H

	CH_3CO_3H + CF_3CO_2H ([a])		CH_3CO_3H + SO_4H_2		CH_3CO_3H + FSO_3H		CF_3CO_3H ([b])	
	formiate (%)	acide (%)	formiate (%)	acide (%)	formiate (%)	acide (%)	formiate (%)	acide (%)
$C_6H_{11}CHO$	64	14	49	36	43	21	74	19
$C_6H_5CH(CH_3)CHO$	65	([c])	70	5	79	3	84	2
$C_6H_5CH_2CHO$	81	11	58	32	58	33	74	22
$C_6H_5(CH_2)_2CHO$	11	85	10	80	–	–	6	84
C_6H_5CHO	13	62	63	27	–	–	61	28
p-$CH_3OC_6H_4CHO$	66	([c])	70	Traces	–	–	78	1
o-$CH_3OC_6H_4CHO$	53	([c])	34	([c])	–	–	81	([c])

([a]) La concentration en CH_3CO_2H est de 0,04 M pour les oxydations d'aldéhydes aromatiques, qui se polymérisent en milieu oxydant très acide, et de 2 M dans les antres cas.

([b]) Le milieu est tamponné par PO_4Na_2H.

([c]) Dans les conditions de ces expériences, on n'obtient que de très faibles quantités d'acides mélangés à des polymères.

TABLEAU II

Oxydations par p-NO_2 C_6 H_4 CO_3 H *et m*-Cl C_6 H_4 CO_3 H

	p-NO_2 C_6 H_4 CO_3 H		m-Cl C_6 H_4 CO_3 H	
	formiate (%)	acide (%)	formiate (%)	acide (%)
C_6 H_{11} CHO	72	17	76	23
C_6 H_5 CH (CH_3) CHO	85	Traces	86	Traces
C_6 H_5 CH_2 CHO	70	20	76	24
C_6 H_5 $(CH_2)_2$ CHO	8	90	5	84

l'aldéhyde, aliphatique, cyclanique ou aromatique et, d'autre part, de la nature du peracide mis en jeu. Les premiers résultats font l'objet de la présente Note.

Quelques aldéhydes de structure telle qu'on pouvait supposer leurs groupements carbonés doués de mobilités très différentes par rapport à l'hydrogène ont été choisis. Tous ces aldéhydes ont été oxydés par CF_3 CO_3 H selon Emmons et Lucas [4] ainsi que par CH_3 CO_3 H en présence de CF_3 CO_2 H [5] ou d'une goutte de SO_4 H_2 [6] ou de FSO_3 H, c'est-à-dire en présence d'acides forts (tableau I). L'oxydation des aldéhydes non aromatiques a été également réalisée au moyen de *p*-NO_2 C_6 H_4 CO_3 H à 97 % et de *m*-Cl C_6 H_4 CO_3 H à 95 %, donc en présence respectivement de *p*-NO_2 C_6 H_4 CO_2 H et de *m*-Cl C_6 H_4 CO_2 H, acides beaucoup moins forts que les précédents (tableau II).

Les réactions sont effectuées dans le chlorure de méthylène à température ambiante et sous azote. La réaction est suivie par CPV, elle est pratiquement immédiate avec CF_3 CO_3 H, nécessite quelques heures avec les peracides aromatiques et de un à deux jours avec CH_3 CO_3 H. Les produits de la réaction, acides carboxyliques et formiates, ou bien les alcools et phénols provenant de leur hydrolyse, ont tous été isolés excepté les acides obtenus avec *m*-Cl C_6 H_4 CO_3 H. Dans ce dernier cas, la quantité d'acide formé à partir de l'aldéhyde a été déterminée par RMN (le mélange acide contient de l'acide *m*-chlorobenzoïque provenant du peracide). La plupart des expériences ont été effectuées deux fois et la précision des résultats est d'environ 5 %.

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'ALDÉHYDE. — Dans les conditions de nos expériences, seul C_6 H_5 $(CH_2)_2$ CHO est oxydé presque totalement en acide. Bien que le carbone en α du CO soit également primaire dans C_6 H_5 CH_2 CHO, sa nature benzylique rend la chaîne carbonée nettement plus mobile que l'hydrogène. L'influence du phényle ressort aussi de la comparaison des résultats obtenus à partir des aldéhydes à radical secondaire, C_6 H_{11} CHO (C_6 H_{11} = cyclohexyle) et C_6 H_5 CH (CH_3) CHO,

ce dernier étant oxydé pratiquement totalement en formiate alors que le premier fournit 14 à 36 % d'acide.

L'oxydation des aldéhydes aromatiques par CF_3CO_3H a lieu avec migration prédominante du noyau aromatique, même dans le cas du benzaldéhyde, résultat contraire à celui obtenu dans l'oxydation au moyen de $C_6H_5CO_3H$ ([3]).

INFLUENCE DU MILIEU OXYDANT. — Lorsque la réaction est nettement orientée, soit vers la migration de l'hydrogène, soit vers la migration du radical, le changement de peracide a peu d'effet. En revanche, la nature du milieu oxydant a une influence notable dans le cas de $C_6H_{11}CHO$ et $C_6H_5CH_2CHO$ où les mobilités de l'hydrogène et du radical sont moins différentes. Cette influence est particulièrement marquée dans le cas du benzaldéhyde puisque l'ordre des aptitudes migratrices de Ar et de H est inversé quand l'oxydation est réalisée par $CH_3CO_3H + SO_4H_2$ ou par CF_3CO_3H.

Ces résultats doivent être complétés, en particulier par des études cinétiques, avant qu'une interprétation puisse être proposée. Signalons, toutefois, que des observations analogues ont été expliquées, dans le cas des cétones, par un changement de l'étape lente de la réaction ([7]).

(*) Séance du 17 mai 1971.

([1]) C. H. HASSAL, in *Organic Reactions*, 9, 1957, p. 73; P. A. S. SMITH, in *Molecular Rearrangements*, P. de Mayo éd., Interscience, New York, 1, 1953, p. 577.

([2]) Y. OGATA, I. TABUSHI et H. AKIMOTO, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4803.

([3]) Y. OGATA et Y. SAWAKI, *J. Org. Chem.*, 54, 1969, p. 3985.

([4]) W. D. EMMONS et G. B. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2287.

([5]) M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS et K. S. MC CALLUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6393.

([6]) W. D. EMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5749.

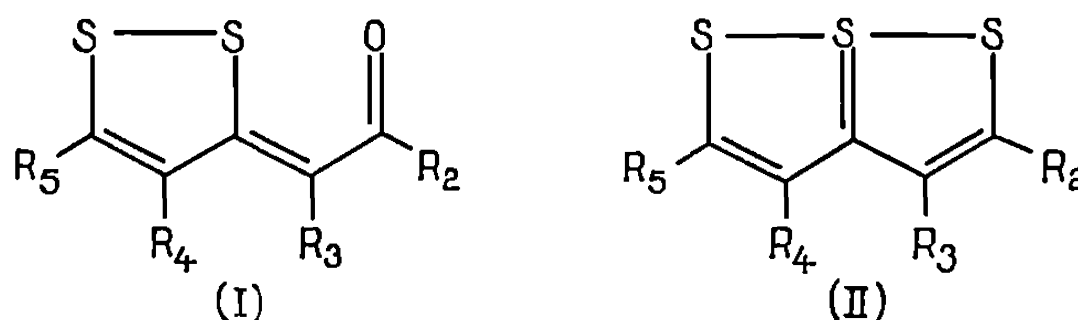
([7]) J. B. LEE et B. C. UFF, *Quart. Rev.*, 21, 1967, p. 451.

Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Laboratoire de Chimie organique biologique,
Bât. 420,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *α-(Dithiole-1.2 ylidène-3) cétones chlorées et trithia-1.6.6 a* S^{IV} *pentalènes chlorés. Aryl-3 (chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals.* Note (*) de MM. **Yao N'Guessan** et **Jean Bignebat**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent des dithiolylidènecétones et les trithiapentalènes correspondants comportant un atome de chlore dont la position est fixée par une synthèse univoque. Une configuration *trans* du carbone lié au chlore et du carbonyle aldéhydique, par rapport à la double liaison dithiolylidénique, est proposée pour trois aryl-3 (chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals.

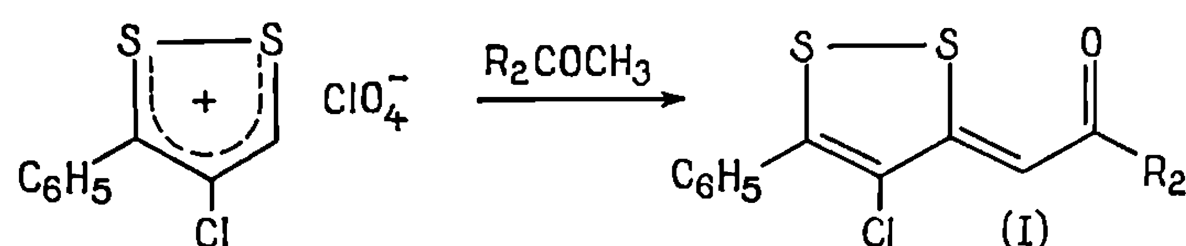
Dans un Mémoire datant de 1966 [1], Klingsberg signale les échecs rencontrés dans la chloration des trithiapentalènes (II). Si les dithiolylidènecétones (I) donnent des dérivés de substitution monochlorés par traitement au moyen de SO_2Cl_2, les trithiapentalènes semblent se résinifier. De façon assez surprenante, la dithiolylidènecétone chlorée (I *a*), opposée à P_4S_{10}, reste inaltérée au lieu de conduire au trithiapentalène correspondant (II *a*).



(I *a*), (II *a*) : $R_2 = CH_3$, $R_3 = Cl$, $R_4 = C_6H_5$, $R_5 = H$.

Les réactions décrites ci-après, conduisent aux dithiolylidènecétones chlorées puis aux trithiapentalènes chlorés correspondants. La méthode utilisée a l'avantage de fournir des composés où la position du chlore est connue sans ambiguïté.

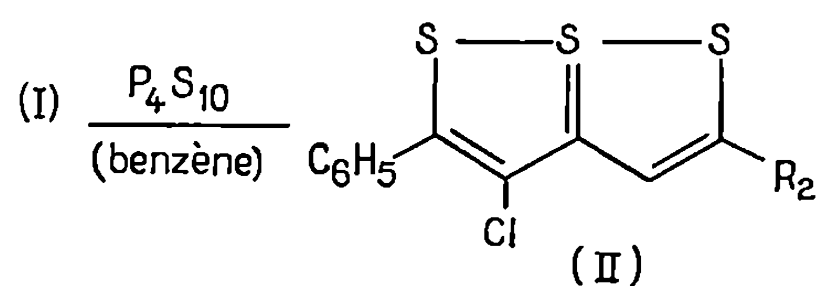
a. En solution éthanolique, les acétophénones réagissent sur le perchlorate de chloro-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium :



Le sel de dithiolylium est obtenu par oxydation à l'eau oxygénée de la dithiolethione correspondante [2] :

(I *b*) : $R_2 = C_6H_5$, F 143°, Rdt 17,2 %, $\bar{\nu}_{CO}$ 1560 cm⁻¹.
(I *c*) : $R_2 = p\text{-}CH_3C_6H_4$, F 160°, Rdt 24 %, $\bar{\nu}_{CO}$ 1570 cm⁻¹.
(I *d*) : $R_2 = p\text{-}CH_3OC_6H_4$, F 135-136°, Rdt 21 %, $\bar{\nu}_{CO}$ 1540 cm⁻¹.

b. Les dithiolylidènecétones précédentes sont traitées par le pentasulfure de phosphore en solution benzénique, à ébullition :

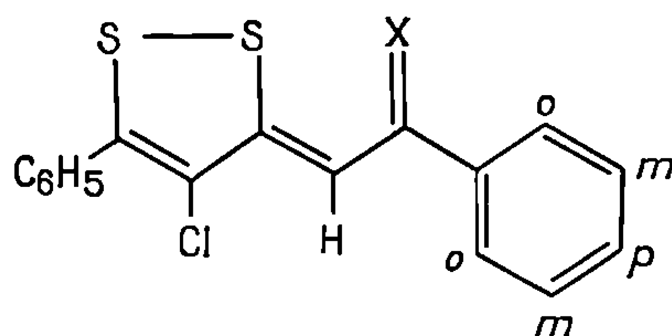


(II *b*) : $R_2 = C_6H_5$, F 138-140°, Rdt 95 %.
(II *c*) : $R_2 = p\text{-}CH_3C_6H_4$, F 151-152°, Rdt 52 %.
(II *d*) : $R_2 = p\text{-}CH_3OC_6H_4$, F 188-190°, Rdt 65 %.

Les renseignements de RMN relatifs aux composés (I) et (II) figurent au tableau I.

TABLEAU I

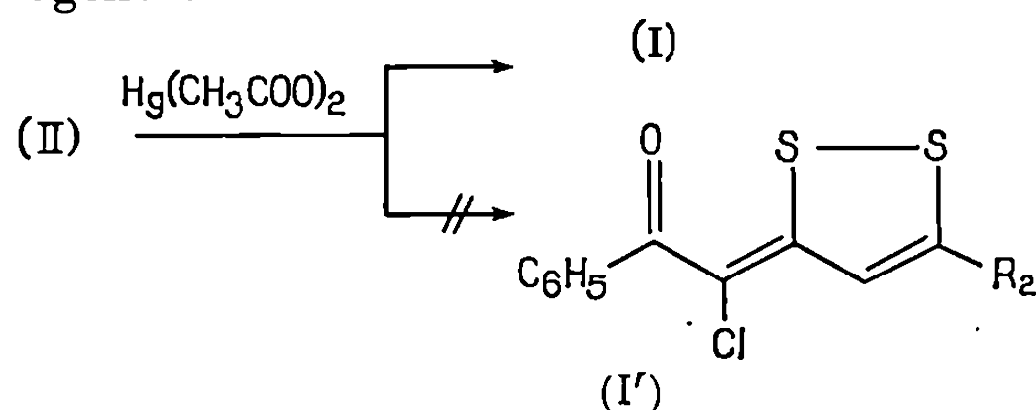
Spectres de RMN des dithiolylidènecétones (I) et des dithiolylidènethiocétones (trithiapentalènes) (II)



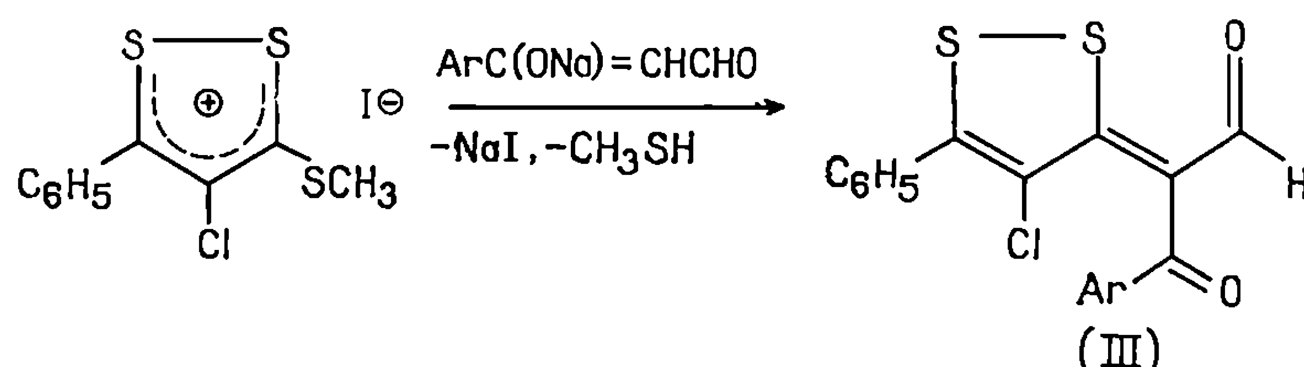
		C_6H_5	H	Substituants en ortho *o*, méta *m* et para *p*
(I *b*)...	X = O	7,48 (s)	7,64 (s)	7,45 (s) : 3 H *m* et *p*; 7,89 à 8,13 (m) : 2 H *o*
(II *b*)...	X = S	7,47 (s)	8,57 (s)	7,45 (s) : » ; 7,73 à 7,95 (m) : »
(I *c*)...	X = O	7,47 (s)	7,64 (s)	7,24 (d) : 2 H *m* et 7,93 (d) : 2 H *o*, J = 8 ; 2,40 (s) : CH_3 *p*
(II *c*)...	X = S	7,46 (s)	8,55 (s)	7,21 (d) : 2 H *m* et 7,75 (d) : 2 H *o*, J = 8,25; 2,30 (s) : CH_3 *p*
(I *d*)...	X = O	7,47 (s)	7,60 (s)	6,93 (d) : 2 H *m* et 7,99 (d) : 2 H *o*, J = 9; 3,82 (s) : CH_3O *p*
(II *d*)...	X = S	7,45 (s)	8,52 (s)	6,95 (d) : 2 H *m* et 7,84 (d) : 2 H *o*, J = 9; 3,86 (s) : »

c. L'oxydation douce des trithiapentalènes épargne un cycle dithiolique. En solution acétique, l'acétate mercurique réagissant sur (II) régénère (I) avec des rendements de l'ordre de 50 %. Nous n'avons pas décelé la forma-

tion de (I′), isomère de (I), correspondant à l'oxydation du cycle pentagonal porteur de l'halogène :



d. Enfin la condensation d'aldéhydes β-cétoniques sodés sur l'iodure de chloro-4 méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1.2 ylium fournit des aryl-3 (chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (III) :



(III *b*) : Ar = C_6H_5, F 106-108°, Rdt 28 %, $\bar{\nu}_{CO}$ (aldéhyde) 1560 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CO}$ (cétone) 1625 cm^{-1}.

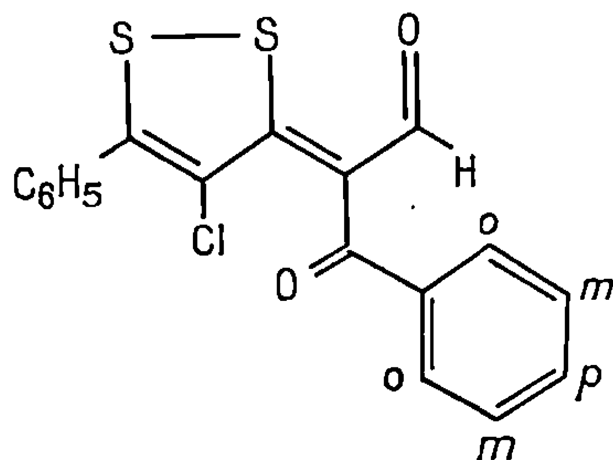
(III *c*) : Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$, F 125-127°, Rdt 15 %, $\bar{\nu}_{CO}$ (aldéhyde) 1570 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CO}$ (cétone) 1655 cm^{-1}.

(III *d*) : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, F 141-143°, Rdt 29 %, $\bar{\nu}_{CO}$ (aldéhyde) 1570 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CO}$ (cétone) 1640 cm^{-1}.

Les spectres de RMN de (III) rassemblés dans le tableau II font apparaître entre 9,3 et $9{,}5.10^{-6}$ un signal unique attribuable au proton aldéhydique ; aucun dédoublement du signal ne se manifeste par refroidissement.

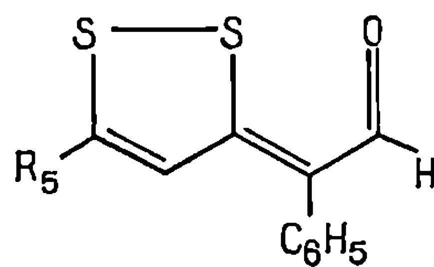
TABLEAU II

Spectres de RMN des aryl-3 (chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (III)



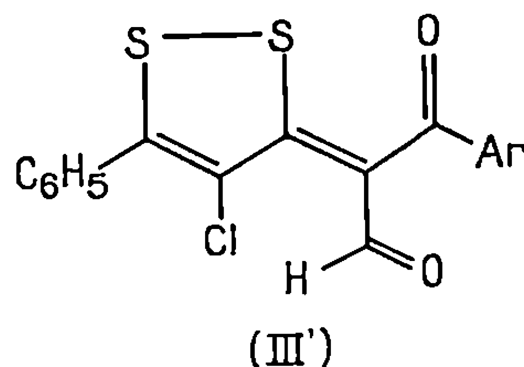
	C_6H_5	Substituants en ortho *o*, méta *m* et para *p*	H aldéhydique
(III *b*)...	7,50 (s)	7,50 (m) : 3 H *m* et *p*; 7,77 à 8,04 (m) : 2 H *o*	9,46 (s)
(III *c*)...	7,48 (s)	7,25 (d) : 2 H *m* et 7,80 (d) : 2 H *o*, J = 8; 2,41 (s) : CH_3 *p*	9,36 (s)
(III *d*)...	7,42 (s)	6,89 (d) : 2H *m* et 7,82 (d) : 2 H *o*, J = 8,8 : 3,83 (s) : CH_3O *p*	9,37 (s)

Les déplacements chimiques obtenus sont proches des positions de l'hydrogène aldéhydique relevées sur les spectres de RMN des deux composés *s-cis* suivants obtenus selon Klingsberg ([3]) :



$R_5 = C_6H_5$, $\delta H = 9{,}45.10^{-6}$
$R_5 = p\text{-}CH_3OC_6H_4$, $\delta H = 9{,}32.10^{-6}$.

La structure proposée (III) paraît donc plus vraisemblable que la structure isomère (III') :



(III')

Rappelons que dans une Note antérieure ([4]), pour des cycles dithioliques non halogénés, l'un de nous a conclu à l'existence de deux formes isomères du type (III) et (III'). Dans ce cas ([5]), l'hydrogène lié au carbonyle aldéhydique se manifestait par un signal situé entre 9,8 et $10{,}2.10^{-6}$ dans la configuration du type (III').

N. B. — Les positions des signaux en RMN sont indiquées en parties par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne ($\delta = 0$); (s) : singulet; (d) : doublet; (m) : multiplet; couplages en hertz. Le deutérochloroforme est utilisé comme solvant.

En infrarouge les enregistrements (Beckman IR 18 A), sont effectués à partir d'échantillons dispersés dans du bromure de potassium.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) E. Klingsberg, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3489.
([2]) C. Trebaul et J. Teste, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2456.
([3]) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3244.
([4]) J. Bignebat et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 83.
([5]) J. Bignebat, *Thèse*, Nantes, 1970, p. 78.

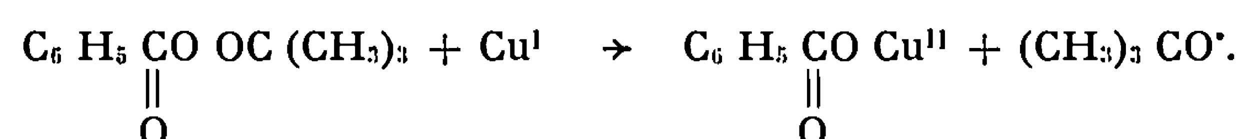
Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du perbenzoate de t-butyle avec le β-pinène en présence de sels métalliques.* Note (*) de MM. **Robert Lalande** et **Jean-Jacques Villenave**, présentée par M. Henri Normant.

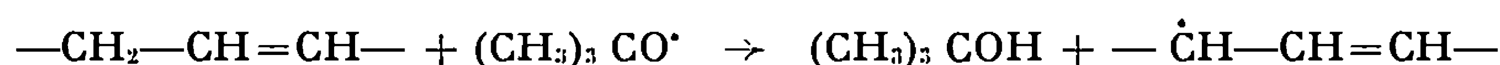
La réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec le β-pinène en présence de sels métalliques conduit à la formation de benzoates de pinocarvyle et de myrtényle. Les proportions relatives de ces deux esters dépendent étroitement de la nature du catalyseur.

La réaction des peresters avec les alcènes en présence de sels de cuivre, signalée pour la première fois par Kharasch, conduit à un monoester [1]. Parmi différentes explications au processus réactionnel, un mécanisme en trois étapes, faisant intervenir des phases d'oxydo-réduction et une phase radicalaire, semble le plus apte à justifier les résultats expérimentaux [2].

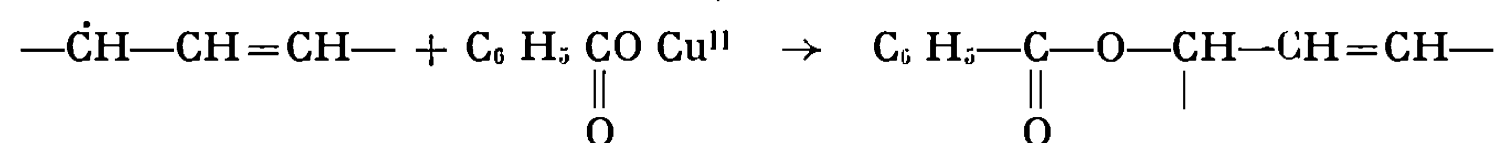
a. Réduction du perester par le sel cuivreux :



b. Transfert de chaîne par arrachement d'un hydrogène en α de la double liaison :



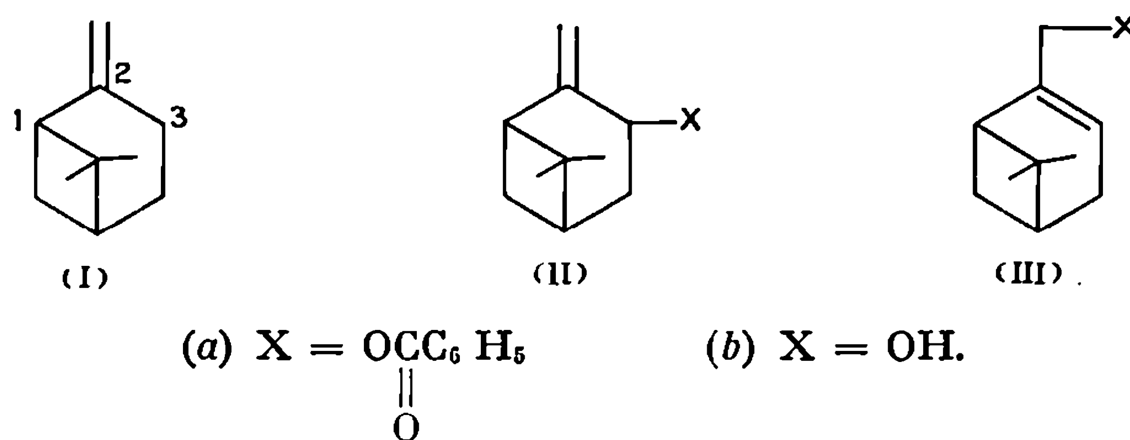
c. Oxydation du radical et régénération du catalyseur :



Le résultat le plus surprenant signalé par Kharasch était la spécificité de la réaction dans le cas des oléfines terminales. Les esters formés conservaient la structure de l'oléfine sans intervention, au moins en apparence, du radical allylique pourtant tout à fait probable au niveau de la phase radicalaire.

En étudiant la réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec le β-pinène (I) en présence de sels métalliques, nous disposions d'un excellent modèle pour envisager le problème de la spécificité. L'attaque radicalaire en 3, suivie de la substitution par le groupe benzoyloxy, donne le benzoate de pinocarvyle (II *a*) [3] ou le benzoate de myrtényle (III *a*). Par saponification du mélange réactionnel on aura donc formation de pinocarvéols (II *b*)

si la réaction est spécifique, ou d'un mélange de pinocarvéols et de myrténol (III *b*) si le radical allylique intervient.



(*a*) X = OCC_6H_5 (C=O) (*b*) X = OH.

Dans un précédent mémoire ([4]) nous avons indiqué que la réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec le β-pinène en présence de sels de cuivre conduisait à la formation des benzoates de pinocarvyle en proportion nettement prépondérante. Nous avions émis l'hypothèse que le catalyseur intervenait par son activité dans des réactions d'oxydoréduction mais que la stabilisation de la position initiale de la double liaison était plutôt liée à la possibilité, pour le sel métallique, de former un complexe de type π avec une structure oléfinique particulière. Pour vérifier cette hypothèse nous avons utilisé divers sels métalliques possédant des activités oxydo-réductrices différentes et des sels métalliques bons complexants des oléfines ou des systèmes allyliques; devant l'inefficacité de certains de ces sels dans la réduction des peresters, nous avons étudié des mélanges de catalyseurs.

Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux. Suivant la nature du catalyseur, nous donnons la température et le temps nécessaire pour que la totalité du perester soit consommée; le rendement en esters de pinocarvyle et de myrtényle est calculé par rapport au perester et il est indiqué les proportions relatives de pinocarvéols et myrténol dans le mélange saponifié.

L'examen de ce tableau montre que l'aptitude du sel métallique à subir des réactions d'oxydoréduction joue un rôle important. Dans la mesure où, à un moment quelconque de la réaction, il y a très peu de catalyseur en solution dans le milieu, il ne serait pas significatif de mesurer le potentiel d'oxydoréduction global. Toutefois, si l'on prend comme bases de comparaison les potentiels normaux des couples d'oxydoréduction correspondant aux sels des différents métaux, on peut associer l'excellente activité catalytique du cuivre à un potentiel intermédiaire favorisant aussi bien l'oxydation des ions cuivreux dans la première phase de la réaction que la réduction des ions cuivriques dans la dernière phase.

Pour les catalyseurs dont le couple est plutôt oxydant (cobalt) la première étape de la réaction est difficile. La part de décomposition thermique du perester devient d'autant plus importante qu'il faut chauffer davantage

et ceci peut expliquer pourquoi les résultats s'éloignent de plus en plus de la spécificité annoncée par Kharasch, la réaction n'ayant plus la même nature.

Pour les catalyseurs dont le couple est plutôt réducteur (chrome) la décomposition du perester est très facile mais la dernière étape, conduisant aux esters, se produit peu et mal. On n'a plus alors un processus catalytique de réaction.

TABLEAU

Catalyseur	Température (°C)	Durée (h)	Rendement (%)	Pino-carvéols (%)	Myrténol (%)
Cu_2Br_2 [4]	70	4	90	92	8
$SnCl_2$ ou Hg_2Cl_2	80	8-9	10	27	73
$FeCl_2$	90	7	58	48	52
$CoCl_2$	90	8-9	62	32	68
$NiCl_2$	Pas d'ester (II *a*) ou (III *a*) après 15 h de réaction.				
$CrCl_2$	80	Très rapide	17	30	70
$CoCl_2 + Cu_2Br_2$	80	4	75	53	47
$NiCl_2 + Cu_2Br_2$	80	3	90	93	7
$CoCl_2 + NiCl_2$	90	10	60	41	59

Si l'on désire un bon rendement global et un bon rendement en ester à structure inchangée par rapport à celle de l'oléfine de départ, il apparaît ainsi nécessaire d'utiliser, comme catalyseur, un sel métallique facilement oxydable puis facilement réductible. Cette condition n'est cependant pas suffisante puisque des sels métalliques dont le couple semblerait convenable (mercure-étain) sont de très mauvais catalyseurs pour la réaction envisagée.

Les bons catalyseurs sont des sels de métaux de transition. Nous pensons que la configuration électronique particulière de ces métaux peut expliquer la facilité de la phase de réduction du perester et, plus spécialement, l'association du groupement benzoyloxy au catalyseur. A côté de cette justification, l'aptitude des ions des métaux de transition à former des complexes de type π avec les structures oléfiniques nous apparaît comme l'autre élément prépondérant dans la réaction. Le fait que le nickel^{II}, bon complexant des oléfines mais surtout des systèmes allyliques, soit inactif seul et « stabilise » un peu la double liaison terminale lorsqu'il se trouve en mélange avec le cobalt^{II} est en faveur d'un complexe allylique. A partir du radical allylique, l'établissement du complexe peut orienter la réaction vers la formation prépondérante de l'ester dans lequel la double liaison est la moins substituée, soit le benzoate de pinocarvyle (II *a*), et ceci

pour des raisons de répartition électronique (5). Dans une Note ultérieure nous discuterons de la possibilité d'intervention, dans cette orientation de la réaction, de facteurs stériques probablement importants.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) M. S. Kharasch et G. Sosnovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 756.

(2) J. K. Kochi, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 483.

(3) Il s'agit en fait d'un mélange des isomères *cis* et *trans* mais ce dernier est dans une proportion supérieure à 95 % quel que soit le catalyseur.

(4) J. J. Villenave, H. François et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 599.

(5) F. Basolo et R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1958, p. 352.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre les données structurales et les spectres R. P. E. dans le cas du chromite de magnésium.* Note (*) de

MM. **Bernard Gillot**, **Bernard Chaillot** et Mme **Denise Delafosse**, transmise par M. Georges Champetier.

Le spectre R. P. E. du chromite de magnésium est dominé par une forte interaction d'échange entre les ions chrome (distance Cr-Cr = 2,9362 Å), ce qui a pour effet de diminuer la largeur de raie par rapport à celle que l'on obtiendrait pour une interaction dipolaire seule. L'antiferromagnétisme apparaît dès une température de — 6°C, ce qui semble être caractéristique des composés renfermant un pourcentage élevé en chrome. Par ailleurs, ces propriétés magnétiques sont étroitement liées à la structure et aux conditions de préparation de l'échantillon.

L'étude par R. P. E. de composés renfermant du chrome a fait l'objet de nombreux travaux, en raison de l'activité catalytique de certains systèmes qui semble être en relation avec les centres paramagnétiques, c'est-à-dire les électrons libres.

Par exemple, la phase α des solutions solides chrome-alumine étudiée par C. P. Poole et Coll. [(1), (2)] donne pour des échantillons calcinés à 1400°C, un spectre R. P. E. au-dessus de la température de Néel T_c, celle-ci variant avec le pourcentage de Cr_2O_3. O'Reilly et Max Iver (3) détectent par R. P. E. trois espèces de chrome dans le système $Cr_2O_3/\gamma Al_2O_3$. D'autre part, J. Scheve et coll. (4) puis Deren et Haber (5) ont montré qu'il existait pour le système $MgO\text{-}Cr_2O_3$ une dépendance entre la largeur de raie et la température de trempe de l'échantillon.

Matière première et technique expérimentale. — La préparation du chromite de magnésium a été précédemment décrite (6). L'analyse aux rayons X permet la détermination précise du paramètre cristallographique ($a_0 = 8{,}31$ Å) avec la structure cubique centrée. En raison de l'étendue de composition de la phase correspondant au même diagramme de rayons X (7) et de la méthode de préparation utilisée, il était important de déterminer l'écart à la stœchiométrie du composé obtenu. L'analyse effectuée, soit par dosage chimique (EDTA), soit à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique, conduit à un rapport Cr/Mg égal à $2 \pm 0{,}01$, soit une concentration en chrome de 51,33 %.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre « microspin » type E. S. R. 3, bande X, le champ directeur étant modulé à 100 kc/s et centré sur 3 330 Gs. Nous déterminons le nombre absolu de centres paramagnétiques en comparant la surface de la raie que nous obtenons à la surface de la raie d'un échantillon de poids connu de DPPH.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Le spectre de résonance de $MgCr_2O_4$ est formé d'une raie large symétrique pour le produit cristallisé; la résonance est due aux ions Cr^{3+} qui ont la structure électronique $3d^3$ et l'état fondamental $^4F_{3/2}$. On n'observe pas de structure hyperfine. La raie de forme lorentzienne est centrée sur 3 370 Gs, ce qui donne un facteur $g = 1{,}983$, valeur voisine de celle de l'électron libre ($g = 2{,}0023$).

La largeur de raie à la température de 25°C et pour le produit dégazé sous vide (5.10^{-5} Torr) à 500°C est de 280 Gs. Le nombre de spins déterminé à partir de l'aire de la courbe d'adsorption est de $5{,}4.10^{20}$ spins/g.

En ce qui concerne la largeur de raie, en général les mécanismes les plus importants d'élargissement sont l'interaction spin-spin et l'interaction spin-réseau, comme c'est le cas pour de nombreux oxydes semiconducteurs ([8]). Cependant la faible largeur de raie observée pour $MgCr_2O_4$ laisse penser à une forte interaction d'échange du fait de la concentration élevée en spins. Si on néglige l'interaction avec le champ cristallin et l'interaction hyperfine, à partir de l'hamiltonien du système, J. H. Van Vleck ([9]) et M. H. Pryce ([10]) ont donné l'expression du moment d'ordre 2 et d'ordre 4 de la raie.

Pour le moment d'ordre 2 où l'on néglige l'interaction d'échange, l'expression dans le cas d'une poudre est la suivante :

$$\langle \Delta \nu^2 \rangle = \frac{3}{5} S(S+1)\, g^4 \beta^4 h^{-2} \sum_k \frac{1}{r^6_{jk}},$$

S, spin de l'ion Cr^{3+};

g, facteur spectroscopique du même ion;

β, magnéton de Bohr;

h, constante de Planck;

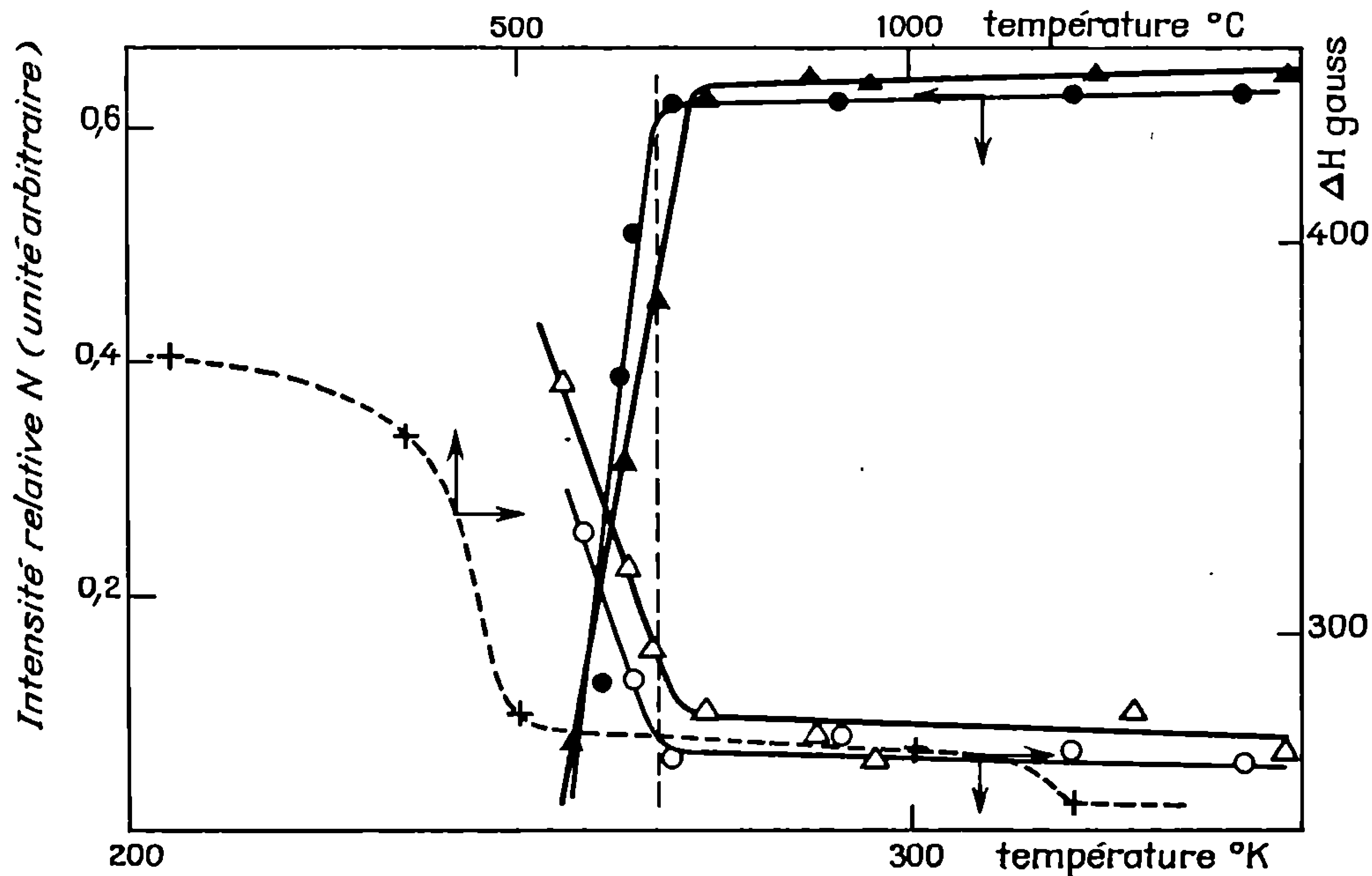
r, distance entre les ions j et k.

Il a été démontré [([9]), ([10])] que le moment d'ordre 2 de la raie a une valeur approximativement égale au carré de la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance. Pour une raie de profil gaussien, on trouve

$$\Delta H_{pp} = 5\,400 \text{ Gs} \qquad \text{(largeur à mi-hauteur de la courbe dérivée).}$$

Or expérimentalement, nous avons obtenu une largeur de raie de 280 Gs, soit environ 20 fois moindre. Il faut donc tenir compte des interactions d'échange entre les électrons des ions Cr^{3+} immédiatement voisins.

D'autre part, l'étude est limitée par le fait qu'au-dessous de la température de Néel, le produit devient antiferromagnétique. Une étude en fonction de la température dans un domaine variant de 60 à — 80°C nous a permis de mettre en évidence une chute brutale de l'intensité de raie en même temps qu'une augmentation de la largeur de celle-ci. Cependant la précision avec laquelle est déterminée la température de Néel est



Courbes représentant :

○ et △ : la variation de largeur de raie avec la température absolue;
● et ▲ : la variation de l'intensité relative N avec la température absolue;
○ et ● : produit dégazé à 1000°C sous 5.10^{-5} Torr;
△ et ▲ : produit dégazé à 500°C sous 5.10^{-5} Torr;
+ : variation de la largeur de raie avec la température de dégazage de l'échantillon.

d'autant meilleure que le produit a été calciné à plus haute température. Pour une température de dégazage de 1000°C la température de Néel est voisine de — 6°C.

Sur la figure est portée le nombre relatif de spins en fonction de la température absolue. Ce nombre est donné par

$$N = KI (\Delta H)^2 T,$$

où K, constante de proportionnalité;
ΔH, largeur de raie de maxi à maxi;
T, température absolue;
I, amplitude de la courbe dérivée.

Ces propriétés magnétiques sont d'ailleurs fonction du prétraitement de l'échantillon. En effet, la résolution du spectre est d'autant meilleure (raie moins large, symétrie plus grande) que le produit est dégazé à plus haute température.

En résumé, le chromite de magnésium se comporte comme un composé à concentration élevée en chrome. La largeur de raie est fortement influencée par l'interaction d'échange entre les ions chrome immédiatement voisins. Parallèlement l'apparition de l'antiferromagnétisme à des températures moyennes explique qu'il soit actif du point de vue catalytique à des températures supérieures au point de Néel. Cette étude sera poursuivie et on envisagera en particulier l'influence sur la largeur de bande :

— de la relaxation spin-réseau;

— d'une décomposition éventuelle de l'état fondamental en deux doublets par suite d'un écart à la symétrie cubique parfaite.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) C. P. Poole, W. L. Kehl et D. S. Mac Iver, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 407.
(2) C. P. Poole et J. F. Itzel, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 287.
(3) D. E. O'Reilly, D. S. Mac Iver, *Chem. Soc. Div. Pétrol.*, 4, 1939, p. 2 G, 39.
(4) D. Gutschick, I. Ebert et J. Scheve, *Z. anorg. allgem. chem.*, 346, 1966, p. 51.
(5) J. Deren et J. Haber, *Z. anorg. allgem. chem.*, 342, 1966, p. 277.
(6) B. Gillot, M. Moreau et D. Delafosse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1330.
(7) H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2473 et 258, 1964, p. 184.
(8) C. Nicolau et H. G. Thom, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959.
(9) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.
(10) M. H. Pryce et K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London*, A, 63, 1950, p. 36.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique de divers hétérocycloammoniums hexagonaux.* Note (*) de MM. **Yves Ferré** et **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons appliqué la méthode de Pariser, Parr et Pople à l'étude théorique des spectres d'absorption électronique et de la réduction polarographique de quelques hétérocycles chargés de la famille du N-méthylpyridinium.

Nous avons appliqué la méthode de Pariser, Parr et Pople [(1), (2), (3)] à l'étude théorique de diverses caractéristiques d'ordre physicochimique (spectres d'absorption électronique, potentiels de réduction polarographique, spectres de complexes-transfert de charge) de 21 hétérocycloammoniums hexagonaux de la famille du N-méthylpyridinium.

Les différents schémas de calcul précédemment proposés par certains auteurs pour l'étude des espèces chargées, et plus particulièrement des azines protonées, dans le cadre d'une méthode SCF-LCI π, étaient basés sur une paramétrisation particulière de l'atome d'azote. Ce choix est sans doute responsable de l'échec rencontré dans la transférabilité des paramètres d'une molécule à une autre, puisqu'il ne tient pas compte de l'importante polarisation du squelette sigma des cations hétérocycliques, polarisation mise en évidence par des calculs « tous électrons de valence ».

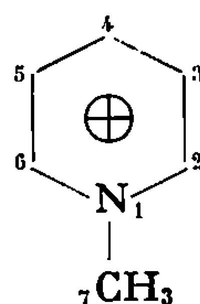


TABLEAU I

Valeurs des termes de cœur W_p *et* γ_{pp}

Atome	C_c	$-W_p$ (eV)	γ_{pp} (eV)
N	1,419	19,92	14,14
C_2, C_6	1,192	13,47	11,43
CH_3 (N^+)	2,203	27,44	12,00
C_3, C_4	1,000	11,16	11,13

Le modèle utilisé ici est celui des charges de cœur fractionnaires, proposé par Nishimoto et coll. (4). La formule de Dewar et Morita (5) permet d'estimer ces charges de cœur d'une manière cohérente :

$$C_c(i) = K\sum_j (\chi_M^\sigma(i) - \chi_M^\sigma(j)),$$

$C_c(i)$ est la variation de la charge de cœur de l'atome i par rapport à la charge entière, χ_M^σ est l'électronégativité σ correspondant à chaque atome dans l'échelle de Mulliken, K une constante ajustable sur l'expérience mais identique pour toute la série de composés. Les valeurs des électronégativités σ sont tirées des Tables de Hinze et Jaffe [(6), (7)]. Dans ces conditions les éléments diagonaux W_p et γ_{pp} de la matrice hamiltonienne sont alors obtenus à partir des formules générales proposées par Nishimoto (4) pour chaque atome (tableau I).

Les intégrales dicentriques γ_{pq} ont été calculées par la formule de Nishimoto-Mataga (8). Les valeurs des intégrales d'échange β_{pq} sont de — 2,39, — 2,30, — 1,42 et — 1,854 eV pour les liaisons C—C, C—N, C—CH_3 et N—CH_3 respectivement.

Tableau II

Correspondance entre les spectres d'absorption électronique calculés et expérimentaux
(tableau partiel)

Composé	Transitions observées (eV)	(ε)	Transitions calculées (eV)	(*f*)
Méthyl-1 pyridinium	4,78	(4 350)	4,85	(0,105)
Diméthyl-1.2 Py+	4,67	(6 150)	4,65	(0,169)
Diméthyl-1.4 Py+	4,86	(4 350)	4,85	(0,063)
Triméthyl-1.3.5 Py+	4,58	(5 250)	4,61	(0,117)
Tétraméthyl-1.2.4.6 Py+	4,55	(7 130)	4,56	(0,181)
Méthyl-1 quinoléinium	3,92	(7 760)	3,47	(0,136)
	4,02	(7 080)	4,11	(0,065)
	5,23	(36 300)	5,25	(1,044)
N-Méthyl acridinium	3,10	(3 160)	3,05	(0,203)
	3,44	(19 600)	3,64	(0,355)
	3,62	(8 910)	3,87	(0,024)
	4,77	(100 000)	4,99	(1,832)
	5,25	(15 140)	5,17	(0,000)
	–	–	5,61	(0,146)
N-Méthyl-benzo (*h*) quinoléinium	3,32	(5 370)	3,16	(0,163)
	3,80	(5 100)	3,64	(0,026)
	4,34	(28 200)	4,42	(0,928)
	4,51	(25 000)	4,59	(0,222)
	–	–	4,95	(0,099)
	5,30	(51 000)	5,43	(0,147)
	–	–	5,59	(0,903)

Nous avons, d'autre part, essayé de corréler les potentiels de réduction polarographique avec l'énergie de la plus basse orbitale vide pour les six composés suivants : méthyl-1 pyridinium, diméthyl-1.2 et -1.4 pyridinium, méthyl-1 quinoléinium, diméthyl-1.2 et -1.4 quinoléinium (numérotés dans cet ordre de 1 à 6). Mis à part le cas du méthyl-1 pyridinium,

nous retrouvons par le calcul le classement selon la facilité décroissante de réduction, soit :

— Ordre expérimental ([9]) : 4 / 5 / 6 / (1) / 2 / 3 ;

— Ordre théorique : 4 / (1) / 5 / 6 / 2 / 3.

Les diagrammes électroniques sont, par ailleurs, cohérents avec une première approche de la réactivité de ces composés.

Ces résultats très encourageants montrent l'efficacité du modèle de Nishimoto dans l'étude des hétérocycles chargés. Nous comptons toutefois améliorer certains résultats ([10]), en particulier les spectres des divers ions quinolénium toujours dans le cadre du même modèle, mais en n'employant plus la formule de Dewar et Morita.

(*) Séance du 24 mai 1971.

([1]) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.

([2]) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.

([3]) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.

([4]) K. NISHIMOTO, K. NAKATSUKASA et R. FUJISHIRO, *Theor. Chim. Acta*, 14, 1969, p. 80.

([5]) M. J. S. DEWAR et T. MORITA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 796.

([6]) J. HINZE et H. H. JAFFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.

([7]) J. HINZE et H. H. JAFFE, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1501.

([8]) K. NISHIMOTO et N. MATAGA, *Z. Phys. Chem.*, 12, 1957, p. 335.

([9]) C. GOUMONT, *Thèse C. N. A. M.*, Paris, 1969.

([10]) Y. FERRÉ, E. J. VINCENT, H. LARIVE et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Structure et Réactivité
en Série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
traverse de la Barasse, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode de correction des déplacements chimiques dans l'étude de l'adsorption par résonance magnétique nucléaire.* Note (*)
de MM. **Jean-Luc Bonardet**, **Alain Snobbert** et **Jacques Fraissard** [1], présentée par M. Paul Laffitte.

Les interactions adsorbat-adsorbant peuvent être évaluées, par RMN, en mesurant les déplacements chimiques de la molécule adsorbée par rapport à ceux de la molécule isolée. Nous analysons les méthodes de mesure de ces déplacements et proposons un moyen expérimental de détermination de la correction nécessaire due à la susceptibilité du solide.

Certains travaux ont montré que la résonance magnétique nucléaire (RMN) moyenne résolution peut apporter des résultats intéressants sur la structure des complexes chimisorbés [(2) à (6)] et la détermination des mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène (7). En effet, les interactions absorbat-adsorbant peuvent être accessibles expérimentalement par détermination des déplacements chimiques de la molécule adsorbée par rapport à ceux de la même molécule à l'état isolé.

De nombreux auteurs [(8) à (11)] ont comparé les différentes méthodes de référence pour la détermination des déplacements chimiques, en haute résolution. Dans les études d'adsorption, *la méthode de référence interne* consiste à adsorber simultanément le gaz étudié et celui de référence. Elle est très difficilement utilisable par suite : 1° de l'adsorption souvent préférentielle de l'un des deux gaz dans les conditions expérimentales choisies; 2° de l'évolution différente, en fonction de ces dernières, des deux adsorbats, entraînant l'obligation de changer souvent de référence suivant les domaines d'études; 3° des interactions et parfois des réactions possibles entre les deux types de molécules; 4° de la largeur des raies enregistrées à très faible pression (de l'ordre de 100 Hz) rendant longue et parfois imprécise la détermination de la position relative de plusieurs raies lorsque celles-ci ne sont pas suffisamment éloignées. *La méthode de référence externe* est théoriquement utilisable dans l'étude de l'adsorption. Mais, dans ce cas, le volume de matière étudiée est assez réduit et la sensibilité, déjà faible, devient alors nettement insuffisante. De toute façon, la connaissance de la susceptibilité volumique de l'échantillon est nécessaire pour faire les corrections indispensables. C'est pourquoi *la méthode de substitution* nous paraît la plus pratique : la substance de référence et l'échantillon étudié sont introduits dans deux tubes analogues, puis placés successivement dans la sonde du spectromètre.

Les spectres sont enregistrés, à la fréquence de 60 MHz, sur un spectromètre « Varian » DP 60, à stabilisation de champ externe, utilisant la résonance des protons d'un échantillon d'eau.

1. Théorie des mesures. — *a*. Si H_0 est le champ magnétique appliqué à une substance de susceptibilité volumique χ_V, le champ régnant en un point de la substance est [9] $H = H_0 + h_1 + h_2 + h_3$, où h_1, champ dû à la surface de la sphère de Lorentz $= (4\pi/3)\chi_V H_0 = (4\pi/3) d\chi_m H_0$; χ_m et d sont la susceptibilité massique et la densité de la substance.

h_2, champ démagnétisant $= -\alpha\chi_V H_0$; α, facteur dépendant de la forme de l'échantillon est égal à $4\pi/3$ pour une sphère et à 2π pour un tube cylindrique.

h_3, champ dépendant de la répartition des dipôles magnétiques à l'intérieur de la sphère de Lorentz [[10], [12]]. On démontre que ce champ est nul pour une répartition isotrope (gaz ou liquide) ou cubique. Dans le cas général il peut s'exprimer en fonction de χ_m donc de χ_V. Il est parfois prépondérant [13]; $h_3 = k\chi_V H_0$.

Par conséquent, dans le cas d'un échantillon cylindrique, le champ réel est $H = H_0 [1 - (2\pi/3)\chi_V + k\chi_V]$.

b. Après adsorption le déplacement chimique est

$$\delta_{\text{réel}} = -\frac{H_e - H_r}{H_r} = \delta_{\text{observé}} + \frac{2\pi}{3}\left[\left(1 - \frac{3k}{2\pi}\right)\chi_{Ve} - \chi_{Vr}\right],$$

H_e et H_r sont les champs de résonance réels de l'échantillon étudié et de la référence (gaz ou liquide); χ_{Ve} et χ_{Vr} sont les susceptibilités volumiques de l'échantillon et de la référence avec $\chi_{Ve} = \alpha\chi_{V\,\text{adsorbant}} + \beta\chi_{V\,\text{adsorbat}}$; α et β représentent les fractions volumiques.

En général, dans les problèmes de chimisorption, on veut déterminer le déplacement chimique réel de la molécule adsorbée par rapport à la molécule isolée. On doit donc utiliser, comme référence, le gaz correspondant sous très faible pression. Dans ce cas, $\chi_{Vr} \simeq 0$ et

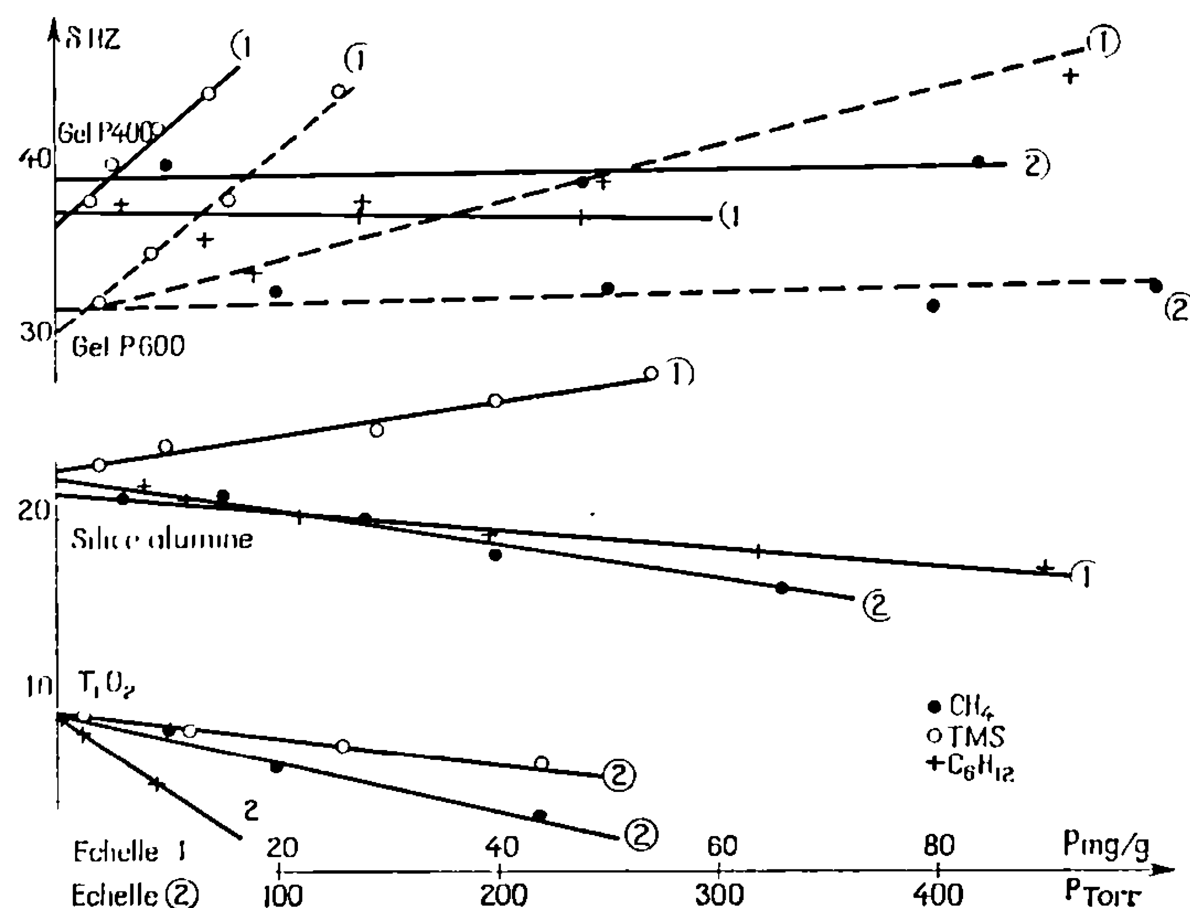
$$\delta_{\text{réel}} = \delta_{\text{observé}} + \frac{2\pi}{3}\left(1 - \frac{3k}{2\pi}\right)[\chi_{V\,\text{adsorbant}} + \beta(\chi_{V\,\text{adsorbat}} - \chi_{V\,\text{adsorbant}})].$$

La correction due à la susceptibilité est donc proportionnelle à la concentration en adsorbat. L'évolution de $\delta_{\text{observé}}$, mesuré par rapport à la position du gaz, doit donc nous permettre de déterminer expérimentalement le coefficient de correction dû au solide seul, pour une température donnée, *à la seule condition qu'il s'agisse d'une adsorption purement physique*. Le résultat obtenu, pour une quantité adsorbée infiniment faible, doit être indépendant de l'adsorbat.

2. Vérification expérimentale. — *a*. *Étude du déplacement chimique des gaz en fonction de la pression*. — Nous avons tout d'abord étudié, en fonction de la pression P, l'évolution du déplacement chimique observé des gaz méthane, tétraméthylsilane (TMS) et cyclohexane, par rapport à une origine externe (TMS à 12 % dans $CHCl_3$). Les pressions limites de détection des signaux, sans accumulation de spectres, sont 10, 100 et

1 Torr respectivement pour C_6H_{12}, CH_4 et TMS. Nous avons constaté que $\delta_{observé}$ varie très légèrement et linéairement avec la pression. Par exemple, $\delta_{observé}$ (TMS) croît de 2 Hz (à 60 MHz) quand P décroît de 300 à 1 Torr. Par extrapolation de ces droites pour $P = 0$, nous obtenons, à 60 MHz : $\delta_{réel}(TMS) = 0$; $\delta_{réel}(CH_4) = 10,5 \pm 0,5$ Hz; $\delta_{réel}(C_6H_{12}) = 94 \pm 1$ Hz.

La valeur de δ (CH_4) est supérieure de 2 Hz à celle donnée par Petrakis [14] et Dayan [15]. Cette différence est due au fait que ces auteurs ont effectué



leurs mesures à des pressions de l'ordre de plusieurs atmosphères et que les droites donnant $\delta_{observé}$ en fonction de la pression de TMS et CH_4 divergent légèrement quand cette dernière décroît.

b. Détermination de la correction de déplacement chimique due à la susceptibilité du solide. — Nous avons étudié l'adsorption de C_6H_{12}, CH_4 et TMS sur un xérogel de silice, une silice-alumine Ketjen, un oxyde de titane et une zéolithe ZH, traités initialement sous 10^{-4} Torr respectivement à 400 et 600°C, 400, 230 et 400°C. *Le déplacement chimique de la phase adsorbée est mesuré par rapport à la position du gaz correspondant à pression nulle.*

La figure montre que le déplacement chimique observé, vers les champs forts, pour le TMS adsorbé sur la silice-alumine Ketjen varie linéairement avec la quantité adsorbée, de 28 à 23 Hz quand cette dernière décroît de 55 à 4 mg par gramme de solide (échelle 1 des abscisses). De même, l'évolution de $\delta_{observé}$ (C_6H_{12}) est linéaire, de 14 à 21,5 Hz quand la concentration d'hexane adsorbé décroît de 143 à 8 mg/g. Les expériences réalisées avec le méthane sont plus difficiles, la silice-alumine adsorbant des quantités infimes de ce gaz à 25°C. C'est pourquoi nous rapportons les résultats relatifs à CH_4 en fonction de la pression P (échelle 2 des abscisses). Le déplacement chimique observé varie linéairement avec cette dernière ($P < 400$ Torr).

Nous constatons, de plus, que ces trois droites se coupent au point d'abscisse nulle et d'ordonnée 22,2 $\pm$ 0,4 Hz. L'existence de ce point de concours, pour une quantité adsorbée nulle, semble prouver que la méthode proposée pour déterminer la correction de déplacement chimique due à la susceptibilité du solide est valable. On obtient donc pour la silice-alumine $[(2\pi/3) - k]\,\chi_{V(Si-Al)} = 22{,}2 \pm 0{,}4$ Hz.

De même, on constate dans le cas du gel de silice traité à 600°C que la variation de $\delta_{\text{observé}}$ est linéaire avec la concentration de TMS ou C_6H_{12} et avec la pression d'équilibre de CH_4. Les trois droites se coupent au point d'abscisse nulle et d'ordonnée 31,5 $\pm$ 0,5 Hz. La précision des mesures réalisées avec CH_4 est moins bonne pour le gel traité à 400°C. Ceci est dû au fait que ce solide adsorbe infiniment peu de méthane (inférieur à 2 mg/g pour une pression de 800 Torr).

Le terme correctif cherché correspondant au déplacement chimique observé pour une quantité nulle de gaz adsorbé, il n'est pas nécessaire de suivre l'évolution de δ avec le poids d'adsorbat. Il suffit de déterminer cette variation, pour les faibles pressions de gaz, directement en fonction de ces dernières (échelle 2 des abscisses). Par exemple, les droites relatives à l'évolution de δ en fonction de la pression P de TMS, CH_4 ou C_6H_{12} adsorbé sur TiO_2 se coupent au point $P = 0$, $\delta = 9{,}2 \pm 0{,}2$ Hz. Les expériences réalisées avec la zéolithe ZH confirment la validité de la méthode expérimentale préconisée. La valeur déterminée est $\delta = 22{,}5 \pm 0{,}5$ Hz.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) Avec les conseils de Mme Lumbroso-Bader, Mlle M. T. Chenon et M. B. Imelik.

(2) K. Hirota, K. Fueri, Y. Nakai et K. Shindo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 780 et 32, 1959, p. 1261; K. Hirota, T. Kondo et T. Ogawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, 88, n° 2, 1967, p. 137-139.

(3) J. Fraissard, R. Caillat, J. Elston et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1017; J. Fraissard, S. Bielikoff et B. Imelik, *IVe Congrès international de Catalyse*, Symposium n° 1, Moscou, 1968.

(4) G. M. Muha et D. J. C. Yates, *J. Chem. phys.*, 49, 1968, p. 11.

(5) D. Geschke, *Z. Naturf.*, 23 *a*, 1968, p. 689.

(6) S. Gradsztajn, *Thèse*, Paris, Orsay, 1970.

(7) J. Fraissard, S. Bielikoff et B. Imelik, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 897.

(8) C. Lussan, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 462.

(9) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Pergamon Press, 1965, p. 260.

(10) W. C. Dickinson, *Phys. Rev.*, 81, n° 5, 1951, p. 717.

(11) D. Baron et N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 1416.

(12) H. A. Lorentz, *Theory of electrons*, Teubner, Leipzig, 1909, p. 138.

(13) S. Gradsztajn, J. Conard et H. Benoit, *J. Phys.-Chem. Solids*, 31, 1970, p. 1121.

(14) L. Petrakis et C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1174.

(15) E. Dayan, *Thèse*, Paris, 1965.

Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la composition du solvant sur quelques réactions d'oxydoréduction en milieu eau-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de MM. **Pierre Fric**, **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les potentiels de demi-vague obtenus lors de la réduction polarographique de diverses quinones en milieu tamponné dans les mélanges d'eau et de DMSO varient linéairement en fonction du pH dans un très large intervalle : les pentes des droites ainsi obtenues prouvent la validité des échelles de pH déjà établies dans ces solvants mixtes. D'autres données polarographiques permettent de prévoir les réactions ayant lieu en solution et, en particulier, l'interversion entre les couples Fe^{2+}/Fe^{3+} et ferrocène/ferricinium.

L'étude électrochimique des mélanges d'eau et de diméthylsulfoxyde (DMSO) nous a permis de déterminer le produit ionique de ces solvants mixtes et de sélectionner un nombre suffisant de mélanges tampon, stables et reproductibles, permettant de réaliser une série continue de valeurs du pH dans chaque solvant mixte [1]. Nous avons contrôlé leur validité en étudiant la réduction polarographique de diverses quinones. Les polarogrammes ont été tracés dans chaque milieu, soit en présence d'acide, soit en présence des divers tampons déjà étalonnés à la force ionique 10^{-2} M [1] qui constituent l'électrolyte de fond. Ils indiquent une réaction réversible correspondant au processus simple :



(1) $$Q + 2H^+ + 2e^- \rightarrow QH_2,$$

mais l'étude doit être limitée à des pH compris entre 1 et 9 environ par suite de l'oxydation du mercure en milieu acide et des phénomènes plus complexes qui accompagnent la réduction en milieu alcalin. Les graphes $E_{1/2} = f(\mathrm{pH})$ sont linéaires dans cet intervalle (*fig.* 1) et leur pente est égale à 58,3 mV/pH à 20°C ce qui constitue une excellente vérification des échelles de pH déjà établies. Notre étude fait intervenir les piles :

(T) Pt, H_2(1 atm)/Tampon 10^{-2} M, solvant S/Référence;

(R) Référence/Q(10^{-4} M), Tampon 10^{-2} M, solvant S/Hg ou Pt tournant

dans lesquelles l'électrode de référence est une électrode composite :



Hg, Hg_2Cl_2/KCl saturé, eau /KCl saturé, solvant S

dont le potentiel est parfaitement reproductible. En additionnant les forces électromotrices ${}^{S}E(T)$ et ${}^{S}E(R)$ de ces deux piles pour un même mélange tampon dans le milieu S on obtient la valeur caractéristique du système :

(D) Pt, H_2(1 atm)/Système Redox, milieu S/Hg ou Pt tournant

même si le potentiel de diffusion qui intervient au niveau de la jonction J n'est pas rigoureusement nul car ce même potentiel intervient en sens inverse dans les piles (T) et (R). On constate effectivement que la somme $^{S}E(T) + {}^{S}E(R) = {}^{S}E(D)$ est constante pour un solvant mixte donné et indépendante du mélange tampon utilisé. Les valeurs correspondantes $^{S}E(D)$ caractérisent la réaction



(2) $$Q + 2H_2 \rightarrow QH_2$$

dans chaque milieu S et indiquent que le ΔG^0 de la réaction (2) décroît avec la teneur en DMSO. Le coefficient de transfert $\Gamma(QH_2)$ de l'hydro-

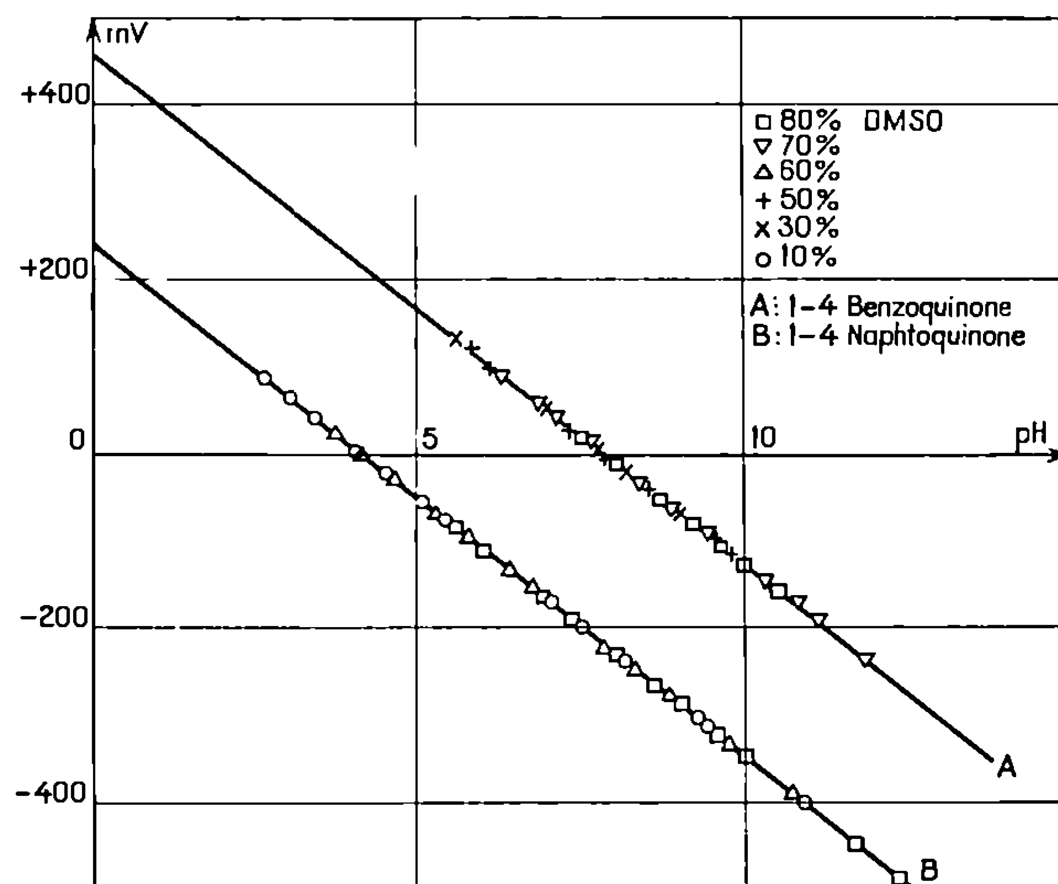


Fig. 1. — Potentiels E (1/2) de réduction de quinones (pile R) en fonction du pH pour divers pourcentages en DMSO.

quinone est donc inférieur à celui de la quinone et cette dernière est moins stabilisée par l'addition de DMSO (l'oxydation des solutions d'hydroquinone conduit aux mêmes résultats mais les manipulations sont plus délicates car ces solutions sont en général plus difficiles à conserver).

Un problème se pose lorsque l'on cherche à repérer par rapport à l'origine conventionnelle en milieu aqueux les potentiels standard des couples oxydoréducteurs qui font intervenir les ions H^+. L'origine A du diagramme potentiel-pH dans le solvant S est en effet distincte de l'origine O relative au milieu eau (*fig.* 2 A) mais, si l'on désigne par $\Gamma(H)$ le coefficient de transfert du proton entre l'eau et le solvant S, les relations

$$^{S}\pi^0(H_2/H^+) = {}^{E}\pi^0(H_2/H^+) + \frac{2,3RT}{F}\log\Gamma(H),$$

$$pS^+ = -\log^{S}(H^+) = -\log^{E}(H^+) - \log\Gamma(H),$$

où les exposants S et E indiquent que les activités sont référées au solvant S ou à l'eau, impliquent que A se situe sur une droite passant par O et de pente — 2,3 RT/F. Le potentiel standard du couple oxydoréducteur dans le milieu S peut être calculé de deux manières différentes :

— soit à $^{S}(H^+) = 1$ (point B) et $\overline{AB} = {}^{S}\pi^0(\text{Red/Ox})_S$ représente sa valeur référée au solvant S;

— soit à $^{E}(H^+) = 1$ (point C) et $\overline{OC} = {}^{E}\pi^0(\text{Red/Ox})_S$ représente la grandeur référée à l'eau. Dans le cas particulier des couples QH_2/Q les

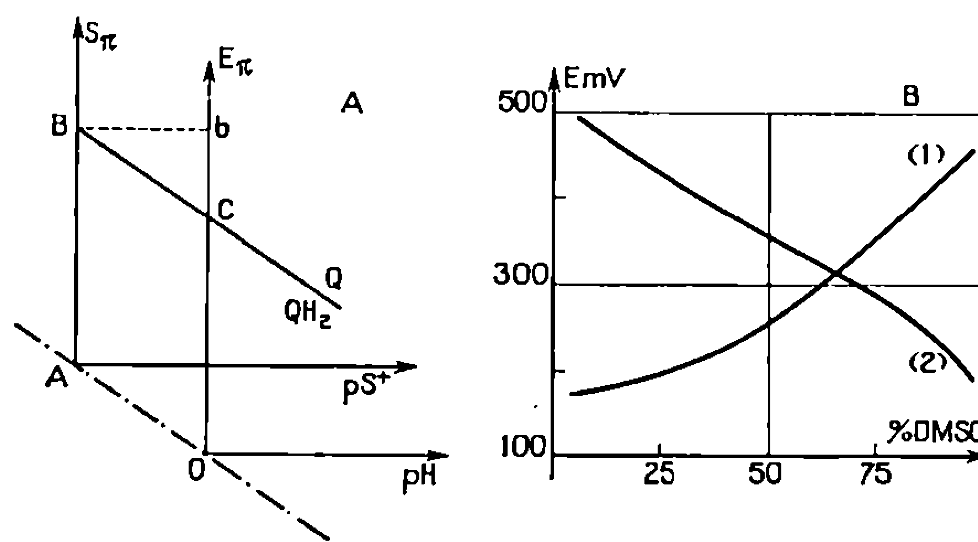


Fig. 2

(A) Diagramme théorique.

(B) Potentiels $^{S}E(R)$ correspondant au couple ferrocène/ferricinium (1), indépendant du pH, et au couple Fe^{2+}/Fe^{3+} à $|H^+| = 10^{-2}$ M (acide benzènesulfonique).

droites OA et CB sont parallèles et, par suite :

$$^{S}\pi^0(QH_2/Q)_S = {}^{E}\pi^0(QH_2/Q)_S = {}^{S}E(D),$$

$^{E}\pi^0(QH_2/Q)_S$ est donc déterminé sans ambiguïté et sans qu'il soit nécessaire de déterminer Γ(H), contrairement à ce qui se produit pour de nombreux autres couples. Cependant la connaissance de $\overline{Ob}$ permet, seule, de prévoir les variations du potentiel Red-Ox à *concentration* constante en ions H^+ et cette donnée dépend du calcul de Γ(H). Dans le cadre de l'hypothèse extrathermodynamique que nous avons déjà formulée [2] cette donnée est fournie par la pile (R) et on constate que sa valeur $^{S}E^0(R)$ à $^{S}(H^+) = 1$ varie très peu en fonction de la composition du solvant mixte. Les données de la littérature montrent qu'il en est de même dans plusieurs mélanges d'eau et d'alcools.

Nous avons étudié divers autres couples oxydoréducteurs et, en particulier, le système ferrocène/ferricinium qui a été utilisé [3] pour déterminer Γ(H) et dont nous avons vérifié qu'il est effectivement indépendant du pH dans un très large domaine. Son potentiel $^{S}E(R)$ par rapport à notre référence est reporté sur la figure 2 B ainsi que le potentiel apparent du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} à $|H^+| = 10^{-2}$ M. Les deux courbes se coupent

aux environs de 64 % en masse de DMSO, ce qui indique que les ions Fe^{3+} n'oxydent le ferrocène que lorsque le milieu est riche en eau. Le même comportement se produit d'ailleurs en présence de nombreux alcools pour lesquels on observe également une inversion des potentiels.

La cinétique d'oxydation du ferrocène par l'ion ferrique peut être étudiée avec un dispositif à « flux stoppé » et l'établissement de l'équilibre suit

TABLEAU I

Forces électromotrices E (mV) *à t* = 20°C.
(A) 1.4-benzoquinone; (B) 1.4-naphtoquinone.

% DMSO en masse...		0.	10,0.	21,3.	31,7.	41,4.	51,2.	61,2.	70,5.	80,4.	91,0.
(A)	${}^{s}E$ (D).......	696	708	–	721	–	734	–	748	749	754
	${}^{s}E^{0}$(R).......	449	457	–	462	–	460	–	452	450	457
(B)	${}^{s}E$ (D).......	–	484	492	–	508	–	526	–	537	532
	${}^{s}E^{0}$(R).......	–	233	237	–	242	–	240	–	238	235

TABLEAU II

Constante de vitesse k (s^{-1}) *relative à l'établissement de l'équilibre d'oxydation du ferrocène* (Fc) *par les ions* Fe^{3+} *en milieu* $H^{+} = 10^{-2}$ M *pour diverses concentrations en réactifs, en fonction du pourcentage en masse de DMSO.*

% DMSO.....	31,7.	41,4.	51,2	61,2.					70,5.	80,4.
10^{4} | Fc | M..........	2	2,5	5	10	10	10	5	2,5	10	10
10^{3} | Fe^{3+} | M........	1	1	1	2	3	4	4	4	1	1
$\log k$..............	1,48	1,24	0,78	0,96	1,10	1,25	1,24	1,22	0,72	0,69

une loi du pseudo-premier ordre (même lorsque les concentrations initiales des réactifs sont voisines). La constante de vitesse correspondante est indépendante de la concentration du ferrocène et proportionnelle à la teneur en ions Fe^{3+}. Les données thermodynamiques indiquent que le DMSO exerce un effet stabilisant très important sur les deux réactifs, ce qui se traduit cinétiquement par une diminution sensible de la vitesse d'oxydation lorsque la teneur en DMSO croît (tableau II).

(*) Séance du 8 mars 1971.

(1) J. C. HALLÉ, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1851 et 1970, p. 2047.
(2) R. GABORIAUD, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 349.
(3) M. LE DÉMEZET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4550.

Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude du frottement intérieur de l'alliage eutectique* Pb Sn *à comportement superplastique.* Note (*) de M. **Bernard Baudelet**, présentée par M. André Guinier.

Dans l'alliage eutectique PbSn à comportement superplastique nous avons mis en évidence un pic de frottement intérieur vers 40°C et nous avons lié ce pic aux glissements aux joints de grains. Entre — 70 et 25°C nous avons montré que le fond continu varie en fonction de la température suivant le modèle du fluage par diffusion des lacunes.

Dans de nombreux métaux un pic de joint de grains apparaît aux températures supérieures à 0,5 T_f, T_f étant la température de fusion. Plusieurs théories [(1) à (4)] ont été proposées pour interpréter l'existence d'un pic de relaxation lié aux joints de grains. Ké (1) a montré qu'une augmentation de la taille des grains déplace ce pic vers les températures élevées.

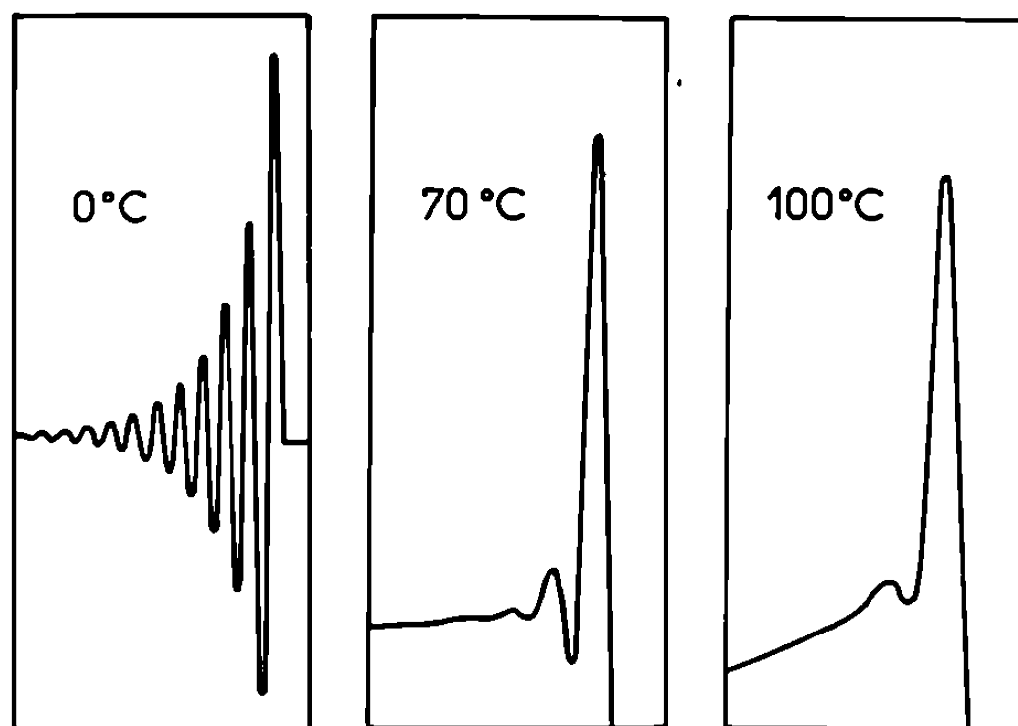


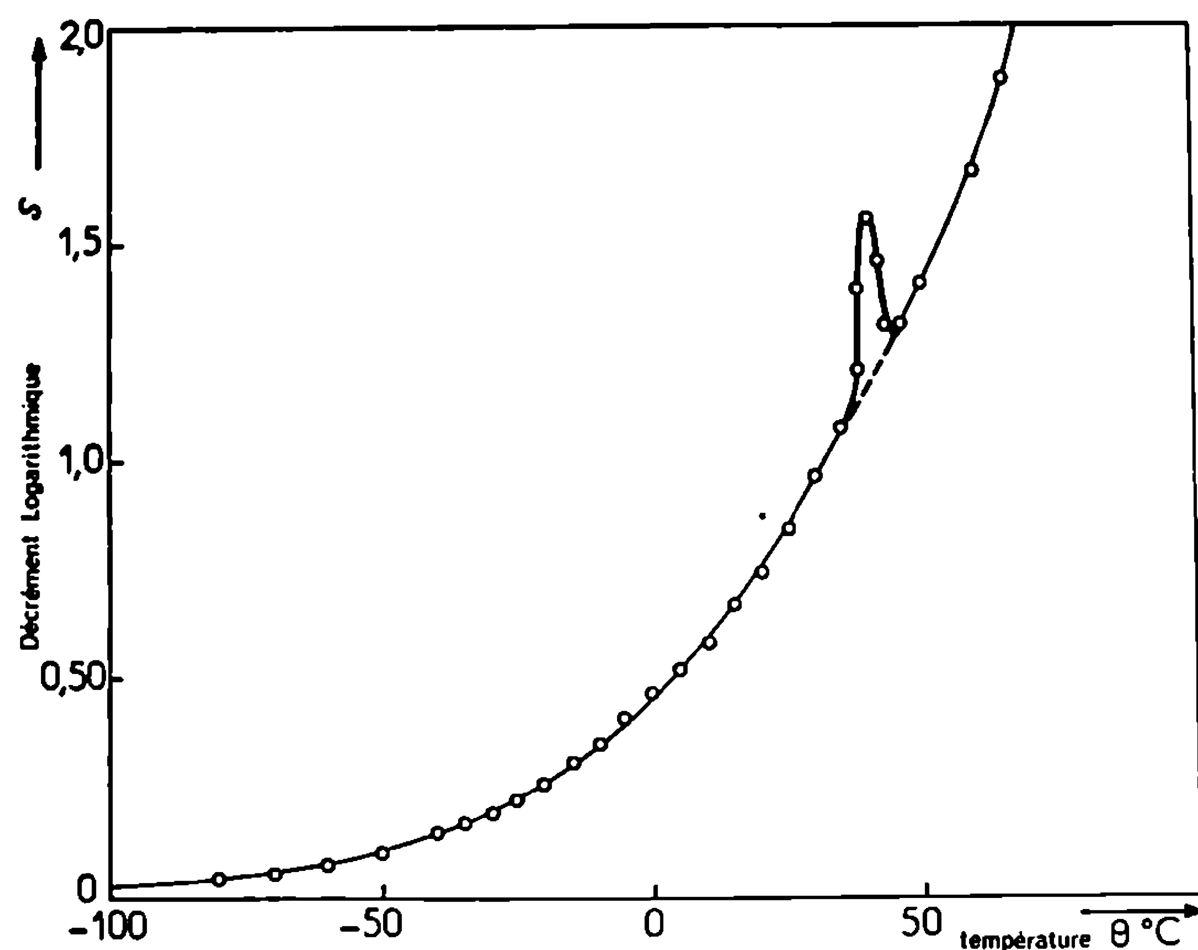
Fig. 1. — Décroissances libres des oscillations d'un pendule inversé au cours d'une étude du frottement intérieur de l'alliage eutectique Pb Sn à grains fins.

On constate également que le fond continu croît avec la température. Cette augmentation pourrait être due au fluage par diffusion des lacunes, soit en volume [(5), (6)], soit le long des joints de grains (7). Selon ce modèle la perte d'énergie relative par cycle, $\Delta W/W$, est donnée par la relation (8) :

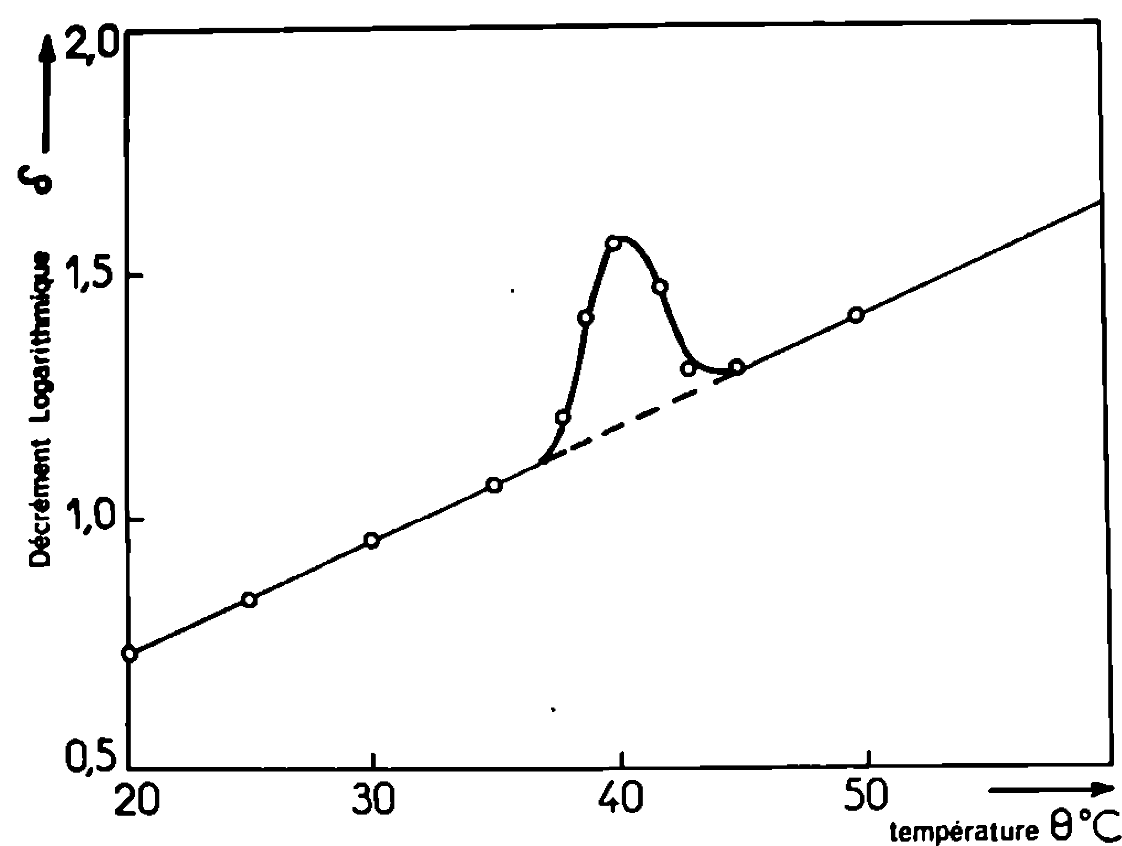
$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \tag{1}$$

A est une fonction décroissante de la taille des grains (8), T la température absolue et Q l'énergie d'autodiffusion des lacunes en volume ou le long des joints de grains.

Nous nous proposons de rapporter les résultats d'une étude de frottement intérieur réalisée sur l'alliage eutectique Pb Sn à comportement



(*a*)



(*b*)

Fig. 2. — Variation du décrément logarithmique δ en fonction de la température de l'alliage eutectique Pb Sn à comportement superplastique :

(*a*) $-100°C < \theta < 70°C$; (*b*) $20°C < \theta < 60°C$

superplastique. Les alliages superplastiques à grains fins se déforment principalement par glissement aux joints de grains dans leur domaine de superplasticité (⁹).

Nous avons utilisé un pendule basse fréquence du type inversé. Les mesures ont été effectuées entre — 100 et 100°C au cours de montées linéaires de température à la vitesse de 1°C/mn. Le décrément logarith-

mique δ a été calculé à partir de la décroissance libre des oscillations. La perte d'énergie relative par cycle est reliée au décrément par la relation

$$\frac{\Delta W}{W} = 1 - \exp(-2\delta).$$

Les échantillons sont des lames de $42 \times 5 \times 0{,}5\ \text{mm}^3$ réalisées en alliage eutectique Pb Sn. Le matériau est préparé par extrusion et compression suivies d'un recuit de 15 mn à 100°C dans l'enceinte du pendule. La taille des grains développés au cours de ce recuit est de 1,5 μm environ. La fréquence des oscillations du pendule est de 0,7 Hz.

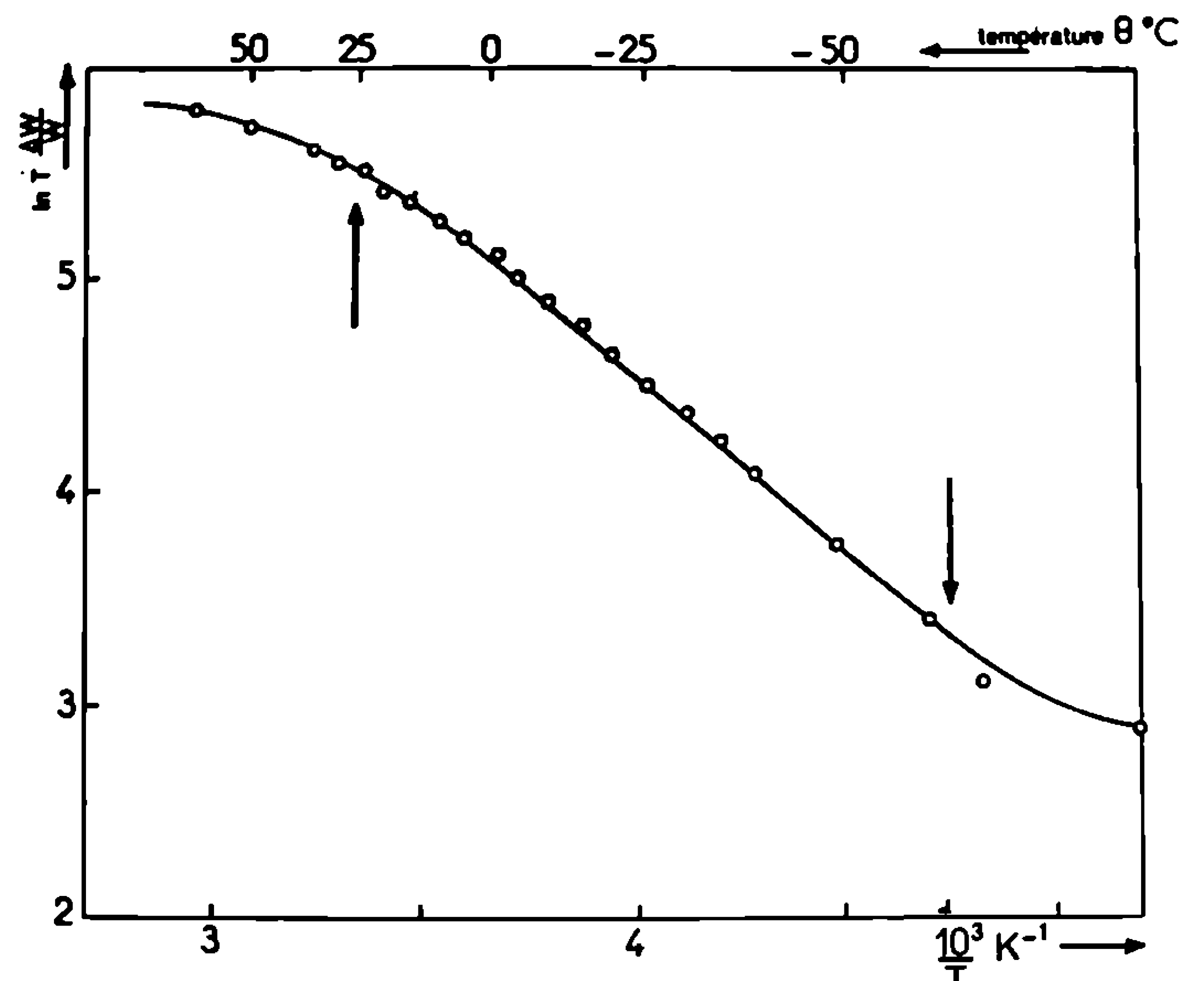


Fig. 3. — Variation du logarithme de T (ΔW/W) en fonction de l'inverse de la température absolue pour l'alliage eutectique Pb Sn à grains fins.

Aux températures supérieures à 30°C, la détermination du décrément δ est rendue difficile car le mouvement est amorti en quelques oscillations et une dérive importante de la position d'équilibre du pendule se superpose à ces oscillations (*fig.* 1), cette dérive pouvant provenir du fluage du matériau. Nous avons dû limiter notre étude aux températures inférieures à 70°C.

On constate qu'un pic de frottement intérieur apparaît vers 40°C (*fig.* 2). Il semble que ce pic soit lié aux glissements aux joints de grains. En effet, il existe dans un domaine de température où l'alliage Pb Sn est superplastique ([10]); nous avons vérifié qu'il n'apparaît pas si l'on réalise la même expérience avec le même alliage brut de coulée, matériau non superplastique qui ne présente pas de glissement aux joints de grains ([11]); enfin, comme le prévoit le modèle de Ké ([1]), ce pic est obtenu à une tempé-

rature plus élevée, 120°C, dans le même alliage écroui et recuit longuement pour faire croître la taille des grains ([12]). Une étude est en cours pour vérifier que ce pic a les caractéristiques d'un pic de relaxation.

TABLEAU

	Plomb	Étain
Énergie d'autodiffusion des lacunes le long des joints de grains (kcal/mole).........	6 ([13]) 15,7 ([14])	9,5 ([11])
Énergie d'autodiffusion des lacunes en volume (kcal/mole)................	24,2 à 25,2 ([14])	23,3 à 25,6 ([14])

On remarque que le décrément logarithmique caractéristique du fond continu est très élevé, il est de un à plusieurs ordres supérieur aux valeurs obtenues pour les autres matériaux métalliques. Sur la figure 3 on constate qu'entre — 70 et 25°C l'énergie relative perdue par cycle $\Delta W/W$ varie en fonction de la température suivant le modèle du fluage par diffusion [relation (1)]. L'énergie d'activation Q, déduite de la pente de cette courbe, est égale à 3,5 kcal/mole environ (0,15 eV/atome). Cette valeur très faible est voisine de la valeur déterminée par Jones ([13]) pour l'énergie d'autodiffusion des lacunes le long des joints de grains dans le plomb. Elle est cependant bien inférieure aux autres résultats publiés (tableau). Aux températures inférieures à — 70°C ($< 0,45\ T_f$), ce modèle ne s'applique pas car la vitesse de diffusion des lacunes est alors trop faible. Aux températures supérieures à 25°C ($> 0,65\ T_f$), l'écart observé pourrait être dû à la croissance des grains de l'alliage Pb Sn, cette croissance provoquant une diminution de l'énergie relative perdue par cycle [relation (1)].

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) T. S. Ké, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 274.
(2) G. M. Leak, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1520.
(3) R. C. Gifkins, *Mater. Sci. Eng.*, 2, 1967, p. 181.
(4) J. T. A. Roberts et P. Barrand, *Trans. met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2299.
(5) F. R. N. Nabarro, *Report of a Conference on the strength of solids*, Phys. Soc. London, 1948, p. 75.
(6) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 437.
(7) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1679.
(8) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 313.
(9) B. Baudelet, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 1971 (à paraître).
(10) B. Baudelet et M. Suery, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1291.
(11) D. L. Holt et W. A. Backofen, *Trans. A. S. M.*, 59, 1966, p. 755.
(12) D. Turton, *Thèse*, Manchester, 1970, p. 63.
(13) R. B. Jones, *Conference on trends in diffusion*, N. P. L., 1970.
(14) C. J. Smithells, *Metal Reference Book*, Butterworths, 1967.

Laboratoire de Physique du Solide,
E.N.S.M.I.M.,
associé au C. N. R. S. n° 155,
parc de Saurupt,
54-Nancy, Meurthe et Moselle.

CRISTALLOCHIMIE. — *Le système* Cu-S-Te. Note (*) de MM. **Rinaldo de Médicis** et **Gaétan Giasson**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit le système Cu-Se-Te. Dans le présent travail nous abordons le système ternaire voisin Cu-S-Te. La section isotherme (*voir* la figure) a été déterminée à partir de synthèses thermiques à 340°C, comme dans le cas du système Cu-Se-Te. A des températures inférieures à 340°C, l'équilibre des phases est difficile à atteindre par suite de la lenteur des réactions. A des températures supérieures, par contre, plusieurs phases disparaissent, les domaines liquides deviennent importants et les risques d'explosion au moment de la trempe augmentent.

Les relations d'équilibre ont été établies à partir de 130 synthèses dans des tubes « vycor » scellés sous vide. Les produits de départ sont les éléments purs (Cu, S et Te à 99,999 % de pureté, de A. D. Mackay). Les tubes sont trempés après une durée de chauffe de un à deux mois et les phases présentes sont identifiées par diffraction des rayons X (diffractomètre Picker, anticathode de cuivre). Comme la technique utilisée ne maintient pas la pression constante pour toutes les synthèses, la section isotherme obtenue n'est pas isobarique mais est une projection de l'espace P-T-X sur le plan T-X (diagramme condensé). Toutes les phases solides ou liquides ainsi que les assemblages de phases sont en équilibre avec une phase vapeur qui n'est pas mentionnée explicitement. Pour éviter une variation de la composition des phases solides et liquides, le volume de la phase vapeur est limité, dans les tubes de synthèse, par un piston de silice.

Les phases binaires stables à 340°C sont : β-Cu_2S (chalcosine hexagonale), γ-$Cu_{2-x}S$ (digénite cubique), CuS (covelline) et une phase liquide (L) très riche en soufre pour le système Cu-S [([2]), ([3])], α-$Cu_{2-x}Te$ (weissite), α-$Cu_{4-n}Te_2$ (rickardite), CuTe (vulcanite) et une phase liquide (E) à 70 at. % Te pour le système Cu-Te [([4]), ([5])] et enfin une phase liquide (L) qui s'étend de 0 à 20 at. % Te et une phase solide (SS) qui s'étend de 82 à 100 at. % Te pour le système S-Te ([6]).

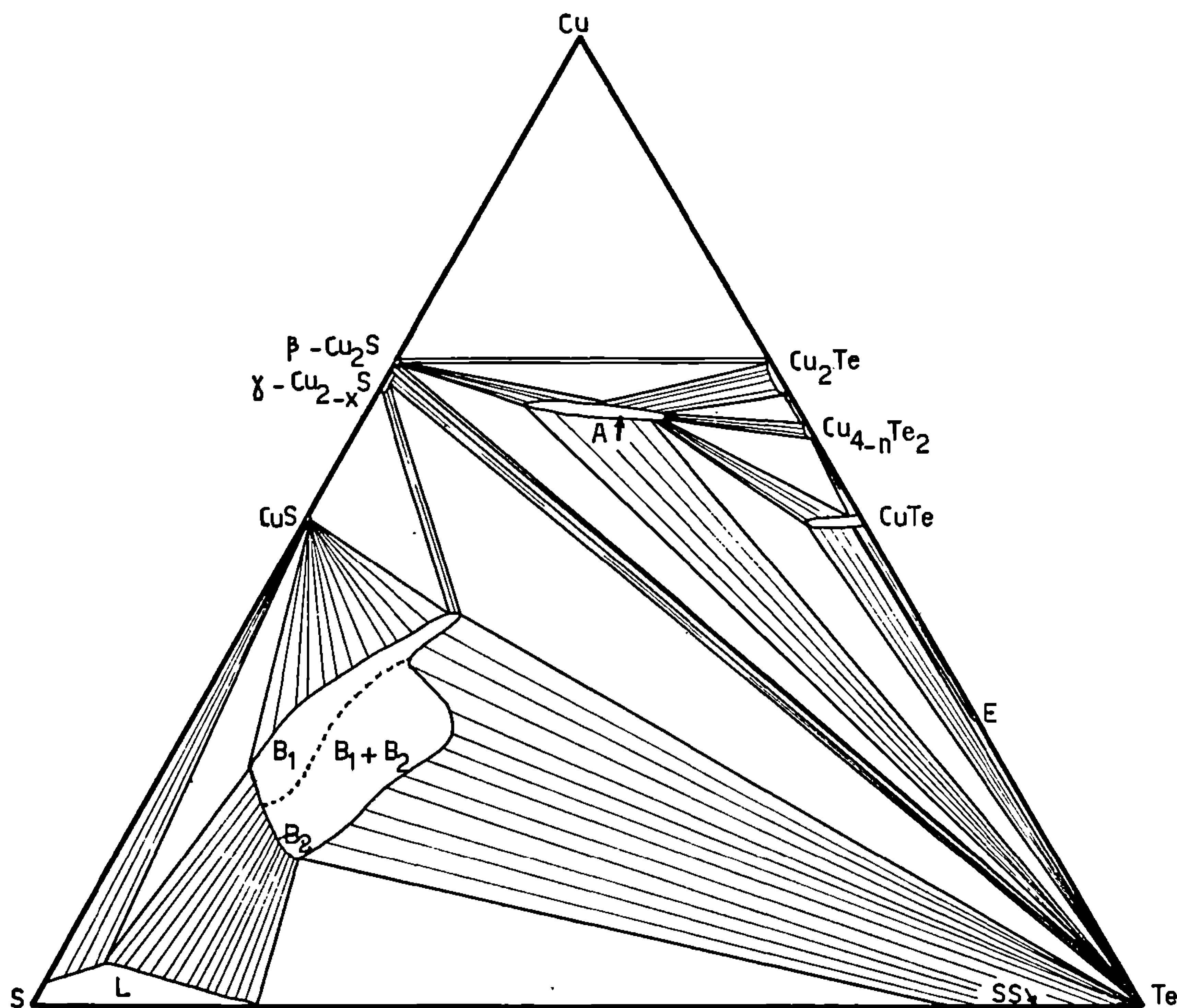
La solubilité du soufre et du tellure dans le cuivre est inférieure à 10^{-3} at. % [([7]), ([8])]. A 340°C, les sulfures de cuivre dissolvent très peu de tellure. La solubilité du soufre dans les tellurures de cuivre est un peu plus grande; la solution solide la plus étendue est celle formée par CuTe : $CuTe_{1-x}Se_x$, avec $x \leq 0{,}08$.

Il existe deux phases ternaires. La composition de la première (A) est intermédiaire entre celle de la digénite ($\sim Cu_{1,78}S$) et de la rickardite

($\sim$ $Cu_{1,43}$ Te) :

$$Cu_{1,6}\,S_{1-x}\,Te_x, \quad \text{avec} \quad 0,34 \leqq x \leqq 0,68.$$

Le diagramme de poudre s'indexe sur une maille quadratique pseudo-cubique : $a = 10{,}191$ et $c = a/\sqrt{2} = 7{,}206$ Å (pour la composition $Cu_{1,62}\,S_{0,475}\,Te_{0,525}$). Les réflexions les plus intenses sont : 1,998 Å (100),



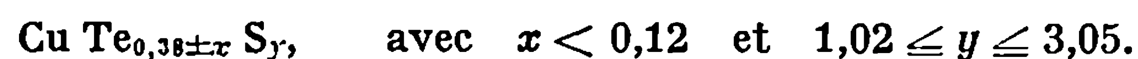
Le système Cu-S-Te à 340°C.

3,220 (93), 1,926 (48), 1,349 (21), 1,802 (19), 2,939 (12). La densité, mesurée avec la balance hydrostatique de Aitcin [9] est de 6,534 ± 0,004. Il y a 15,8 unités formulaires par maille.

Une phase semblable se retrouve dans le système Cu-Se-Te : $Cu_{1,6}Se_{1-x}Te_x$, avec $0{,}43 \leqq x \leqq 0{,}69$ [4]. La structure de ces deux phases pseudocubiques dérive probablement du type $Ni_3\,S_2$.

La deuxième phase ternaire (B) a un domaine d'homogénéité très étendu qui n'est pas maintenu par trempe. A la température ambiante on observe deux domaines monophasés, B_1 et B_2, et un domaine biphasé. La structure des phases B_1 et B_2 dérive du type Zn S cubique (blende).

La phase cubique B_1 a un domaine étendu dont la composition est représentée approximativement par


$$Cu\,Te_{0,38 \pm x}\,S_y, \quad \text{avec} \quad x < 0{,}12 \quad \text{et} \quad 1{,}02 \leq y \leq 3{,}05.$$

Le paramètre de la maille est compris entre $a = 10{,}264$ et $a = 10{,}273 \pm 0{,}001$ Å; il augmente avec la teneur en cuivre et en tellure. Dans le domaine biphasé ($B_1 + B_2$), les valeurs de a sont comprises entre 10,264 et 10,269 Å.

Une surstructure cubique $A = 3\,a$ apparaît lorsque la teneur en soufre est voisine de 60 at. %.

Pour la composition $Cu_3\,Te\,S_6$, les raies les plus intenses du diagramme de poudre sont : 2,964 Å (100), 1,814 (53), 1,548 (30), 3,629 (21), 2,564 (20) et 2,294 (11). La surstructure $3\,a$ se manifeste par quelques réflexions faibles dont les plus fortes sont : 3,852 Å (6), 3,444 (3,5) et 3,217 (3). La densité de $Cu_3\,Te\,S_6$ est de 3,974; il y a 5,1 unités formulaires par maille d'arête $a = 10{,}265$ Å.

La phase quadratique B_2 occupe un domaine restreint dont la composition s'écarte peu de la formule $Cu\,Te\,S_4$. Les paramètres de $Cu\,Te\,S_{4,3}$ sont : $a = 29{,}87$ et $c = 10{,}40 \pm 0{,}01$ Å. La densité mesurée 3,550, conduit à placer 19 unités formulaires par maille. Les réflexions les plus fortes du diagramme de poudre sont : 3,036 Å (100), 2,996 (90), 3,237 (35), 1,857 (30), 1,847 (27) et 6,46 (20).

Cette phase B présente des analogies avec la phase C du système Cu-Se-Te. Pour cette dernière phase, la composition, du type $M_3\,X_4$: $Cu_2\,Te\,(Se, Te)_4$, et la structure, qui dérive de celle de Zn S cubique, obéissent à la règle de Grimm-Sommerfeld généralisée ([1]). Dans le cas de la phase B du système Cu-S-Te, la concentration moyenne en électrons de valence, calculée à partir de la composition brute, est comprise entre 4 et 5. D'après les premiers résultats structuraux, il semble que la concentration électronique moyenne soit abaissée par une occupation incomplète des sites et par l'établissement de liaisons métal-métal entre des atomes de cuivre occupant des sites tétraédriques proches.

Les deux systèmes ternaires étudiés offrent donc beaucoup de ressemblances. La section isotherme du système Cu-S-Te est néanmoins un peu plus simple par suite du plus petit nombre de phases binaires et ternaires stables à 340°C. Si on ne tient pas compte de la phase vapeur toujours présente, elle comprend en effet 12 domaines monophasés, 22 biphasés et 11 triphasés.

A des températures supérieures à 340°C, les relations d'équilibre sont modifiées principalement par des disparitions de phase : Cu Te à 365°C, Cu S à 507°C, $Cu_{4-n}\,Te_2$ à 625°C. A des températures inférieures, la lenteur

des réactions et la complexité du système Cu-S rendent difficile l'étude du système Cu-S-Te. Au voisinage de 100°C, par exemple, il y a la transformation de β-Cu_2 S en α-Cu_2 S (chalcosine) et de γ-Cu_{2-x} S en α-Cu_{2-x} S (digénite) et la formation possible de djurléite $Cu_{1,97}$ S, d'anilite Cu_7 S_4 et du sulfure quadratique métastable $Cu_{2-\delta}$ S.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) R. DE MÉDICIS et G. GIASSON, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 513.
(2) S. DJURLE, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1415-1426.
(3) E. H. ROSEBOOM, *Econ. Geol.*, 61, 1966, p. 641-672.
(4) K. ANDERKO et K. SCHUBERT, *Z. Metallk.*, 45, 1954, p. 371-378.
(5) KIEU VAN CON et H. RADOT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1908.
(6) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, 2e édit., Mc Graw-Hill, 1958, p. 1165-1166.
(7) R. EBORALL, *J. Inst. Met.*, 70, 1944, p. 435-446.
(8) J. SMART et A. SMITH, *Trans. A. I. M. E.*, 166, 1946, p. 144-155.
(9) P. C. AITCIN, *Amer. Mineral*, 53, 1968, p. 1413-1417.

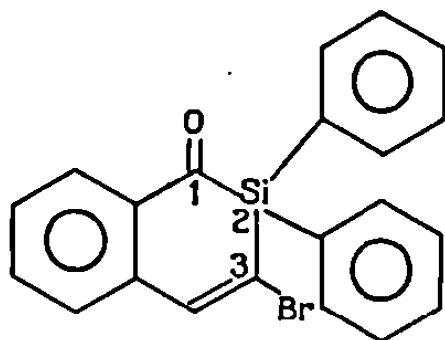
Département de Chimie,
Université de Sherbrooke,
Sherbrooke,
Québec, Canada.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du diphényl*-2.2-*sila*-2-Δ-3-*bromo*-3-*tétralone*-1. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vidal**, **Jean-Louis Galigné** et **Jean Falgueirettes**, transmise par M. Pierre Chatelain.

La structure du diphényl-2.2-sila-2-Δ-3-bromo-3-tétralone-1 a été déterminée à partir des données tridimensionnelles de diffraction des rayons X. Les mesures d'intensités ont été effectuées au moyen d'un diffractomètre non automatique à compteur. Le facteur d'accord en fin d'affinement avec agitation thermique isotrope est de 0,093 pour 973 réflexions.

Les résultats permettent de préciser la configuration moléculaire du composé et indiquent en particulier que l'atome de brome se trouve en position 3 et non en 4 comme il était admis jusqu'à présent (1).

Introduction. — La détermination de la structure du diphényl-2.2-sila-2-Δ-3-bromo-3-tétralone-1 fait partie d'un ensemble de travaux concernant la structure de divers organosilanes cycliques. L'étude de ces struc-



tures a été entreprise en vue de résoudre certains problèmes de conformation moléculaire.

La synthèse et l'étude chimique de ces composés ont été effectuées dans le laboratoire de M. le Professeur Corriu (1).

Dans une Note précédente (2) nous avons donné les paramètres cristallins de plusieurs organosilanes cycliques; rappelons ceux du composé étudié ici :

$$a = 15,543 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$b = 10,566 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 11,486 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$\beta = 108,58 \pm 0°,05.$$

Dans cette Note le brome était placé en position 4 comme l'indiquait les Notes concernant la synthèse et l'étude chimique de ce composé. La présente étude montre que l'atome de brome est en réalité en position 3.

Partie expérimentale. — Le cristal étudié se présente sous la forme d'un polyèdre convexe de 0,034 mm^3.

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur le diffractomètre « Enraf-Nonius » non automatique en employant la méthode de balayage θ/2 θ.

Le rayonnement utilisé est la radiation Cu K_α. La sphère réciproque a été explorée jusqu'à un angle de Bragg de 68°, ce qui a permis de mesurer 1824 réflexions non nulles et indépendantes.

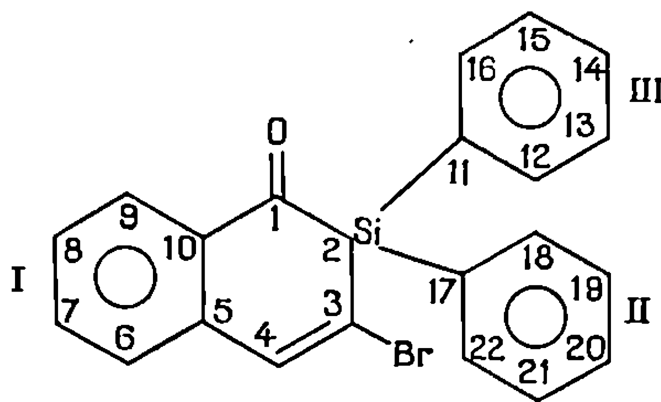
Les valeurs des intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption. Pour cette dernière correction nous avons utilisé un programme tenant compte de la forme géométrique du cristal (3). Tous les calculs nécessaires à l'établissement et à l'interprétation de la structure ont été effectués sur « IBM » 360-40 64 K. Tous ces programmes ont été écrits au laboratoire.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE. — L'étude tridimensionnelle de la fonction vectorielle de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de brome.

Les sections de la fonction densité électronique tridimensionnelle ont été effectuées à l'aide du programme calcul des densités électroniques par synthèses de Fourier (4). L'étude de ces sections a fait apparaître l'ensemble de la molécule excepté les atomes d'hydrogène et a permis de constater que l'atome de brome est en position 3 et non 4 comme admis jusqu'ici. L'affinement de la structure dans l'espace à trois dimensions par la méthode des moindres carrés, en ne tenant compte que des réflexions pour lesquelles $\sin \theta/\lambda < 0,5$ (973 réflexions) a été effectué sur les paramètres de position et les coefficients individuels d'agitation thermique isotrope des atomes de brome, silicium, oxygène et carbone. Les facteurs de diffusion atomiques étaient ceux des *International Tables for X-Ray Cristallography*. Dans ces conditions le facteur d'accord R est égal à 0,093 après introduction des atomes d'hydrogène.

RÉSULTATS. — Les coordonnées numériques des atomes du motif et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus à ce stade de l'affinement sont reportés dans le tableau.

Le double cycle portant les atomes de brome et oxygène (plan I) est sensiblement plan. Il fait un angle d'environ 65° avec le plan II et de 80° avec le plan III. L'angle entre les plans II et III est d'environ 72°.



Cette étude nous a surtout permis de déterminer la configuration de la molécule du diphényl-2.2-sila-2-Δ-3-bromo-3-tétralone-1 et de positionner l'atome de brome.

TABLEAU

Coordonnées et facteurs d'agitation thermique.
(Pour les numéros des atomes, *voir* figure.)

Atomes	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	B (Å²)
Br............	0,120	0,412	0,462	3.7
O............	0,354	0,420	0,971	4,0
Si (2)........	0,245	0,475	0,742	2,2
C (1)........	0,314	0,363	0,877	2,6
C (3)........	0,208	0,351	0,616	3,0
C (4)........	0,223	0,231	0,630	2,7
C (5)........	0,276	0,170	0,741	2,7
C (6)........	0,288	0,040	0,728	3,3
C (7)........	0,338	—0,031	0,827	4,8
C (8)........	0,384	0,027	0,945	4,0
C (9)........	0,371	0,157	0,962	3,9
C (10)........	0,323	0,230	0,857	2,4
C (11)........	0,322	0,595	0,710	2,6
C (12)........	0,283	0,683	0,607	3,3
C (13)........	0,342	0,769	0,583	3,8
C (14)........	0,434	0,764	0,635	4,4
C (15)........	0,471	0,676	0,733	3,6
C (16)........	0,413	0,598	0,764	3,3
C (17)........	0,153	0,542	0,781	2,8
C (18)........	0,145	0,674	0,810	3,2
C (19)........	0,070	0,711	0,851	3,2
C (20)........	0,008	0,635	0,880	5,4
C (21)........	0,010	0,503	0,850	5,6
C (22)........	0,089	0,467	0,806	3,7

L'organisation de la structure et la conformation de la molécule seront précisées dans un travail ultérieur, dans lequel l'affinement sera poursuivi en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes et de la diffusion anormale des atomes de brome et silicium.

(*) Séance du 10 mai 1971.

([1]) R. Corriu et J. P. Masse, *J. Organ. Chem.*, 22, 1970, p. 321 et 332.
([2]) J. P. Vidal, J. L. Galigné et J. Falgueirettes, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 40.
([3]) A. Escande, *Thèse de Spécialité*, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Montpellier (à paraître).
([4]) J. P. Vidal, J. Lapasset et J. Falgueirettes, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 611.

Laboratoire de Cristallographie
et Minéralogie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude calorimétrique des chromate, molybdate et tungstate de sodium entre* 400 *et* 1550°K. Note (*) de MM. **Lucien Denielou, Yan Fournier, Jean-Pierre Petitet** et **Christophe Tequi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les enthalpies molaires de Na_2CrO_4, Na_2MoO_4 et Na_2WO_4 sont déterminées par la méthode de la chute dans un calorimètre à glace semblable à celui utilisé pour de précédents travaux [(1), (2)]. Les rayons X permettent de vérifier que les échantillons de sel sont bien revenus à leur forme stable d'origine.

Les résultats expérimentaux sont exploités sur un ordinateur IBM 1620 par la méthode des moindres carrés, ce qui permet d'obtenir la courbe des enthalpies, les chaleurs spécifiques et les diverses transformations de phase.

Na_2CrO_4. — Le produit utilisé (« E. Merck A. G. Darmstadt » anhydre très pur) a été chauffé plusieurs heures au dessus du point de fusion pour éliminer toute trace de matière volatile.

1° Entre 370 et 665°K il a été déterminé 9 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ (2) de 6 calories :

$$H_T - H_{273} = 1,673.10^{-2}\,T^2 + 24,156\,T - 7\,835 \quad (0,4\ \%)$$

Transition de phase à 694 ± 3°K.

Chaleur de transition : 2 290 ± 100 cal/mole.

2° Entre 698 et 1065°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 7 calories :

$$H_T - H_{273} = 6,166.10^{-3}\,T^2 + 35,837\,T - 8\,566 \quad (0,15\ \%)$$

Point de fusion à 1070 ± 2°K.

Chaleur de fusion : 5 790 ± 100 cal/mole.

3° A partir de 1091°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type de 12 calories :

$$H_T - H_{273} = 48,943\,T - 9\,737 \quad (0,11\ \%)$$

Par dérivation on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

$$(1)\quad Cp_{S1} = 3,346.10^{-2}\,T + 24,156 \quad (0,6\ \%)$$

$$(2)\quad Cp_{S2} = 1,233.10^{-2}\,T + 35,837 \quad (0,5\ \%)$$

$$(3)\quad Cp_l = 48,9 \pm 0,3 \text{ cal/mole.deg} \quad (0,55\ \%)$$

Na_2MoO_4. — Le produit utilisé (« Laboratory-BDH Reagent », Na_2MoO_4, $2\,H_2O$) a été chauffé une journée au-dessus de son point de fusion pour éliminer toute l'eau :

1° Entre 427 et 709°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 5 calories :

$$H_T - H_{273} = 9,391.10^{-3}\,T^2 + 29,958\,T - 8\,987 \quad (0,3\ \%)$$

Transition de phase à 718 ± 2°K.

Chaleur de transition : 5 200 ± 90 cal/mole.

2° Entre 734 et 857°K il a été déterminé 12 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 11 calories :

$$H_T - H_{273} = 6{,}052.10^{-2}\, T^2 - 51{,}496\, T + 28\,343 \quad (0{,}13\ \%)$$

Transition de phase à 866 ± 3°K.

Chaleur de transition : 500 ± 90 cal/mole.

3° Entre 870 et 907°K il a été déterminé 10 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 9 calories :

$$H_T - H_{273} = 1{,}065.10^{-1}\, T^2 - 1{,}409.10^2\, T + 7183 \quad (0{,}14\ \%)$$

Transition de phase à 915 ± 2°K.

Chaleur de transition : 1980 ± 110 cal/mole.

4° Entre 920 et 960°K il a été déterminé 9 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 18 calories :

$$H_T - H_{273} = -1{,}141.10^{-1}\, T^2 + 2{,}643.10^2\, T - 1{,}123.10^5 \quad (0{,}16\ \%)$$

Point de fusion à 962 ± 3°K.

Chaleur de fusion : 5 120 ± 120 cal/mole.

5° A partir de 973°K il a été déterminé 14 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 29 calories :

$$H_T - H_{273} = 50{,}91\, T - 7\,491 \quad (0{,}1\ \%)$$

Par dérivation on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

$$(1) \quad Cp_{S_1} = 1{,}878.10^{-2}\, T + 29{,}958 \quad (0{,}6\ \%)$$
$$(2) \quad Cp_{S_2} = 12{,}104.10^{-2}\, T - 51{,}496 \quad (1{,}2\ \%)$$
$$(3) \quad Cp_{S_3} = 21{,}306.10^{-2}\, T - 140{,}97 \quad (4{,}7\ \%)$$
$$(4) \quad Cp_{S_4} = 0{,}228.10^{-2}\, T - 2{,}642{,}10^2 \quad (5{,}6\ \%)$$
$$(5) \quad Cp_l = 50{,}9 \pm 0{,}2 \text{ cal/mole.deg} \quad (0{,}4\ \%)$$

$Na_2\,WO_4$. — Le produit utilisé (« Hopkin and Williams Ltd » qualité « Analar » $Na_2\,WO_4$, 2 $H_2\,O$) a été chauffé plusieurs heures au dessus de son point de fusion entraînant une déshydratation complète.

1° Entre 345 et 849°K il a été déterminé 14 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 8 calories :

$$H_T - H_{273} = 8{,}047.10^{-3}\, T^2 + 31{,}114\, T - 9\,221 \quad (0{,}4\ \%)$$

Transition de phase à 859 ± 3°K.

Chaleur de transition : 7 530 ± 120 cal/mole.

2° Entre 862 et 957°K il a été déterminé 9 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 11 calories :

$$H_T - H_{273} = 3{,}057.10^{-2}\, T^2 - 7{,}104\, T + 14\,520 \quad (0{,}16\ \%)$$

Point de fusion : 967 ± 2°K.

Chaleur de fusion : 6 660 ± 140 cal/mole.

3° A partir de 992°K il a été déterminé 12 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 18 calories :

$$H_T - H_{273} = 51,67\,T - 7\,076 \quad (0,14\ \%)$$

Par dérivation on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

$$(1)\quad Cp_{S1} = 1,609.10^{-2}\,T + 31,114 \quad (0,4\ \%)$$
$$(2)\quad Cp_{S2} = 6,113.10^{-2}\,T - 7,104 \quad (2,3\ \%)$$
$$(3)\quad Cp_l = 51,6 \pm 0,3 \text{ cal/mole.deg} \quad (0,6\ \%)$$

Conclusion. — Les données publiées sur ces trois corps ne sont pas toujours en bon accord. Elles ont été essentiellement déterminées par cryométrie [(3), (4), (5)], par l'étude des diagrammes de phase (6) ou par analyse thermique différentielle (7). Comparées aux valeurs déterminées par cette dernière méthode, nos valeurs calorimétriques sont systématiquement inférieures notamment dans le cas de Na_2WO_4 et Na_2MoO_4.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) Denielou, Fournier, Petitet et Tequi, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1577.
(2) Denielou, Fournier, Petitet et Tequi, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1854.
(3) G. Petit et Mlle C. Bourlange, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2865.
(4) Riccardi, *Bull. Sci. Fac. Chim. Industr. Bol.*, 20, nos 3 et 4, 1962, p. 92.
(5) K. K. Kelley, *Bull. Us. Bur. Mines*, n° 393, 1936.
(6) O. Schmitz-Dumont et A. Weeg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 239.
(7) Ricardi et Sinistri, *Rie. Sci. Rend. Sez.*, A, 8, n° 5, 1965, p. 1026-1037.

Laboratoire de Physique générale,
9, *quai Saint-Bernard,*
Tour 12, 3e étage,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système vanadium V — oxygène-thallium I.*

Note (*) de MM. **Marcel Ganne** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les vanadates Tl VO_3, $Tl_4\,V_2\,O_7$ et $Tl_3\,VO_4$ ont été préparés par voie sèche et par voie humide. Le métavanadate Tl VO_3 cristallise dans le système orthorhombique $a = 5{,}16 \pm 0{,}01$ Å, $b = 11{,}22 \pm 0{,}02$ Å, $c = 5{,}73 \pm 0{,}01$ Å, $z = 4$ son groupe spatial est P *bcm* (D_{2h}^{11}). Le divanadate $Tl_4\,V_2\,O_7$ est de symétrie rhomboédrique. Les paramètres de la maille hexagonale correspondante sont $a = 10{,}26 \pm 0{,}01$ Å, $c = 22{,}98 \pm 0{,}02$ Å, $z = 9$.

T. Carnelley ([1]) travaillant par voie humide a préparé des vanadates pour lesquels il a proposé de nombreuses formulations. Certains des produits ainsi obtenus sont certainement des mélanges. G. Canneri ([2]) a étudié par analyse thermique simple le système $V_2\,O_5$-$Tl_2\,O$ ce qui lui permet de mettre en évidence les vanadates Tl VO_3, $Tl_4\,V_2\,O_7$ et $Tl_3\,VO_4$. G. Jander et K. F. Jahr ([3]) ont confirmé l'existence de Tl VO_3.

Nous avons étudié l'action du carbonate de thallium sur $V_2\,O_5$ sous atmosphère inerte dans un domaine de température compris entre 250 et 550°C, à température inférieure à 250°C, la réaction est incomplète, à température supérieure à 550°C et pour des compositions voisines de Tl VO_3, le système évolue avec perte d'oxygène et conduit à des bronzes dont l'étude fera l'objet d'une prochaine publication. Les mélanges initiaux correspondaient à des rapports molaires $Tl_2\,CO_3/V_2\,O_5$ compris entre 1 et 5. Les produits obtenus étaient soumis à l'analyse chimique et à une étude radiocristallographique. Trois phases ont été caractérisées : le métavanadate Tl VO_3, le divanadate $Tl_4\,V_2\,O_7$ et l'orthovanadate $Tl_3\,VO_4$. La nature des phases obtenues est indépendante du mode de refroidissement.

Le métavanadate est obtenu cristallisé sous forme d'aiguilles incolores. Une étude sur monocristal montre qu'il appartient au système orthorhombique. Ses paramètres sont :

$$a = 5{,}16 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 11{,}22 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$c = 5{,}73 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

La densité mesurée $d = 6{,}02$ implique quatre motifs Tl VO_3 par maille élémentaire ($d_{th} = 6{,}05$). Les conditions d'existence observées :

— les taches $0\,k\,l$ n'existent que pour $k = 2\,n$,

— les taches $h\,0\,l$ n'existent que pour $l = 2\,n$,

sont compatibles avec les groupes spatiaux D_{2h}^{11} (P *bcm*) et C_{2v}^{5} (P $bc2_1$). Nous pensons pouvoir retenir le groupe spatial D_{2h}^{11}, Tl VO_3 s'avère en effet isotype des métavanadates de potassium, de rubidium, de césium et

TABLEAU

Tl_3VO_4

d_{mes}	I	d_{mes}	I
5,13	f	1,980	ttf
4,77	m	1,914	mf
4,29	f	1,906	ttf
4,12	tf	1,863	tf
3,15	F	1,786	mF
2,977	TF	1,730	mf
2,928	F	1,701	mF
2,632	f	1,691	f
2,526	mf	1,673	f
2,506	tf	1,632	tf
2,392	f	1,593	tf
2,148	mF	1,579	f
2,067	mf	1,500	tf
2,039	ttf	1,490	m

d'ammonium [4]. Le volume de la maille élémentaire de $Tl\,VO_3$ est intermédiaire entre celui correspondant à $K\,VO_3$ et celui correspondant à $Rb\,VO_3$.

Un spectre de poudre et une maille élémentaire pratiquement identiques à ceux que nous avons déterminés pour $Tl\,VO_3$ ont été attribués à un vanadate de thallium III $Tl\,VO_4$ [5]. Nous avons vérifié que l'action de l'oxyde thallique sur $V_2\,O_5$ conduit au métavanadate de thallium I et à un départ d'oxygène.

Le divanadate $Tl_4\,V_2\,O_7$ se présente sous forme de cristaux très faiblement colorés en jaune-vert pâle. Une étude sur monocristal montre que $Tl_4\,V_2\,O_7$ est de symétrie rhomboédrique. Les paramètres sont :

$$a = 9,70 \pm 0,01\,\text{Å}, \qquad \alpha = 63^\circ 54' \pm 15'$$

pour la maille rhomboédrique, soit

$$a = 10,26 \pm 0,01\,\text{Å},$$
$$c = 22,98 \pm 0,02\,\text{Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante. Les taches observées (indexation hexagonale) n'existent que pour $-h+k+l = 3n$. Aucune autre condition d'existence n'a été mise en évidence, ce qui est compatible avec les groupes spatiaux $C_{3i}^2\,(R\bar{3})$, $C_3^4\,(R\,3)$, $D_{3d}^5\,(R\,\bar{3}\,m)$, $D_3^7\,(R\,3\,2)$, $C_{3v}^5\,(R\,3\,m)$.

La densité mesurée $d = 7,36$ implique trois motifs $Tl_4\,V_2\,O_7$ dans la maille élémentaire ($d_{th} = 7,35$).

L'orthovanadate $Tl_3\,VO_4$ est de couleur jaune pâle, il ne nous a pas été possible d'en obtenir un monocristal. Cette phase a été caractérisée par son spectre Debye-Scherrer (tableau).

Les vanadates de thallium I peuvent être préparés par voie humide en transposant une méthode décrite par L. Malaprade ([6]) pour l'obtention de vanadates d'argent, $Tl\,VO_3$ s'obtient à froid par addition de nitrate de thallium à une solution aqueuse de métavanadate d'ammonium. $Tl_4\,V_2\,O_7$ se prépare par addition de $Tl\,NO_3$ à une solution de divanadate de potassium dont le pH est maintenu à une valeur inférieure à 8. La solution est portée à ébullition et une agitation énergique est exercée pendant la précipitation. On obtient de la même façon $Tl_3\,VO_4$ à partir d'une solution d'orthovanadate de potassium et à un pH voisin de 12.

Les produits ainsi préparés sont anhydres, ils sont de couleur jaune pâle et leur spectre de poudre est identique à celui des phases correspondantes obtenues par voie sèche.

(*) Séance du 24 mai 1971.

([1]) T. Carnelley, *J. Chem. Soc.*, 33, 1878, p. 273.
([2]) G. Canneri, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1928, p. 6.
([3]) G. Jander et U. K. F. Jahr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 1.
([4]) H. T. Evans Jr, *Z. Krisl.*, 114, 1960, p. 257.
([5]) P. Fleury, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 819.
([6]) L. Malaprade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 765.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des solutions solides* $Np_x Th_{1-x} Mo_2 O_8$. Note (*) de Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**, transmise par M. Georges Champetier.

La substitution du neptunium au thorium dans le molybdate $Th Mo_2 O_8$ montre l'existence de deux solutions solides : orthorhombique (α) et hexagonale (β). La courbe des températures de transformation α → β présente un minimum pour $x = 0,42$ et $t = 600°C$.

Les bioxydes $Th O_2$ et $Np O_2$ donnent avec le trioxyde de molybdène vers 700°C, une phase de composition $M Mo_2 O_8$-α (M = Th, Np) et de structure orthorhombique.

La phase $Th Mo_2 O_8$-α se transforme à 935°C en forme β hexagonale. Par contre, on n'observe aucune modification allotropique du molybdate de neptunium $Np Mo_2 O_8$-α qui se décompose vers 1160°C (¹).

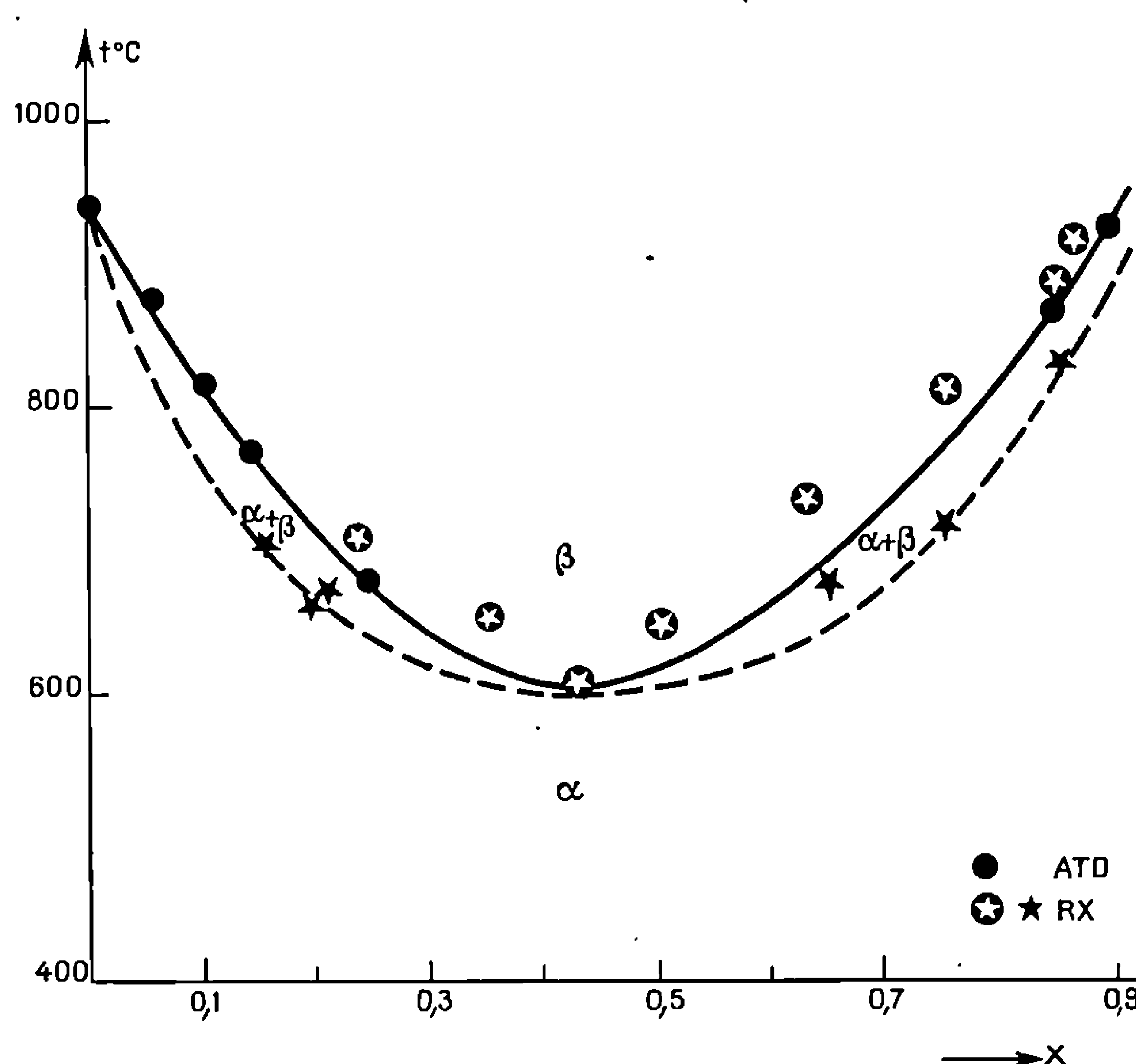


Fig. 1. — $Th_{1-x} Np_x (Mo O_4)_2$.

L'étude du système $Th Mo_2 O_8$-$Np Mo_2 O_8$ a montré l'existence de solutions solides $Np_x Th_{1-x} Mo_2 O_8$ sous deux formes α et β dont le domaine d'existence dépend de la valeur de x et de la température.

Les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD) et de diffraction aux rayons X sont utilisées pour l'étude de ces solutions solides. L'analyse thermique est effectuée à l'aide d'un microanalyseur différentiel compre-

nant une sonde (6 μl) à thermocouples creux où sont placées les coupelles de platine serties. La sensibilité de ce dispositif permet l'utilisation de faibles quantités de matière : 5 à 10 mg. La vitesse moyenne d'échauffement était de 8°C/mn.

La vitesse de la réaction de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est lente, en particulier dans le domaine de composition voisin de $x = 0,5$. De plus, l'effet

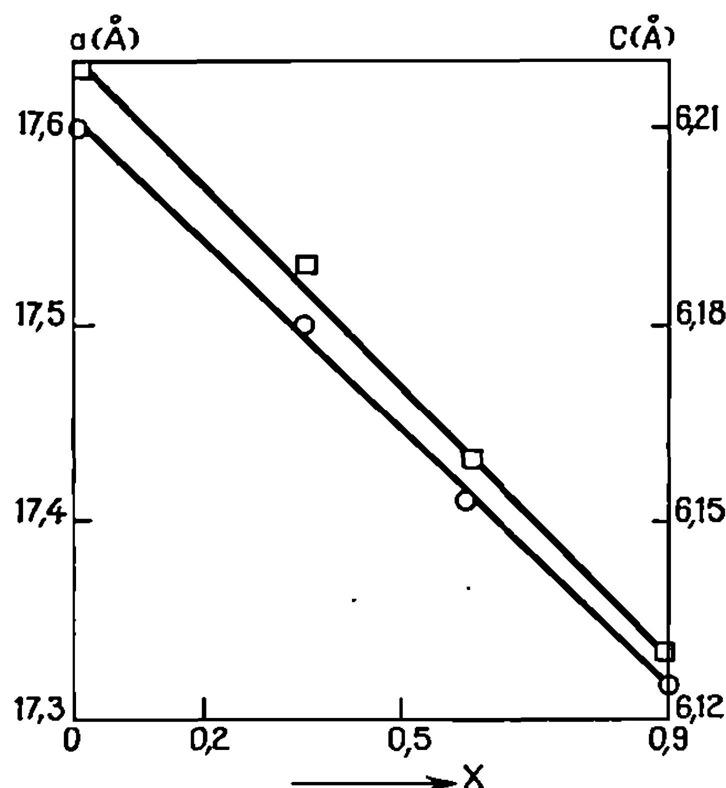


Fig. 2. — $Th_{1-x}\,Np_x\,(Mo\,O_4)_2$–β.

endothermique qui accompagne la transformation est faible. L'analyse par diffraction aux rayons X a permis de compléter les résultats obtenus par analyse thermique.

Les échantillons utilisés provenaient de mélanges de $Th\,Mo_2\,O_8$ et $Np\,Mo_2\,O_8$ recuits pendant deux semaines entre 500 et 600°C.

L'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes (ATD et diffraction X) est schématisé par le diagramme de la figure 1 qui montre l'existence de deux domaines de solutions solides :

Une solution solide continue α de structure orthorhombique et une solution solide continue β de structure hexagonale.

La courbe des températures de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ en fonction de x, présente un minimum M vers 600°C pour $c = 0,42$. La solution solide β est observée jusqu'à la composition $Np_{0,02}\,Th_{0,08}\,Mo_2\,O_8$.

Par ailleurs, la substitution du neptunium au thorium provoque une diminution des paramètres des deux solutions solides, cette variation étant linéaire en fonction de x (*fig.* 2).

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) W. Freundlich et M. Pagès, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 392.

Institut du Radium, Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale*,
ER 9, *C. N. R. S.*,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les solutions solides* FeO-ZnO. Note (*) de

MM. **Denys Turpin**, **Pierre Perrot** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

La solubilité de Zn O dans Fe O est de 10, 15 et 18 % aux températures respectives de 700, 900 et 1 000°C. L'activité du protoxyde de fer dans la solution solide a été établie. L'enthalpie de la transition Zn O (Hex.) → Zn O (Cub.) est évaluée à + 6 700 cal.

L'oxyde de zinc, qui, sous pression atmosphérique, cristallise dans le système hexagonal de type würtzite, présente cependant une solubilité partielle importante dans de nombreux oxydes cubiques à faces centrées : Mg O ([1]), Ni O ([2]), Co O et Mn O ([3]). Ces solutions solides suivent la loi de Végard et l'extrapolation des paramètres cristallins jusqu'à Zn O pur fournit une valeur voisine de 4,28 Å, en bon accord avec celle de la variété cubique de Zn O, stable seulement sous pressions élevées; la transition s'observe à 400°C sous 105 kb ([4]).

Le diagramme Fe O-Zn O n'a jamais été examiné depuis les travaux de Jenckel ([5]) qui, en 1934, signale l'existence d'un composé d'addition Fe O.Zn O. Nous nous proposons de reprendre cette étude en déterminant la solubilité de Zn O dans le protoxyde de fer ainsi que les relations activité-composition dans la solution solide.

La solubilité de Zn O a été établie par analyse chimique de la solution solide saturée après élimination de l'oxyde de zinc en excès par l'acide chlorhydrique N/100. Cette méthode s'est montrée préférable à l'attaque alcaline, la solution solide n'étant pas dissoute dans ces conditions. Le protoxyde de fer, à sa limite inférieure d'oxydation, peut contenir 10 % en moles de Zn O à 700°C, 15 % à 900°C et 18 % à 1000°C.

La mesure du paramètre cristallin ne peut pas servir aux déterminations de solubilité. Il varie très peu avec la composition, passant, à 900°C, de 4,310 Å pour le protoxyde de fer pur à 4,305 Å pour la solution solide saturée. L'extrapolation vers Zn O pur confirme la valeur de 4,28 Å du paramètre cristallin de Zn O cubique.

La solubilité de Zn O dans le protoxyde de fer a été confirmée indirectement par mesure de la température de Néel des solutions solides saturées ([6]).

L'activité thermodynamique du protoxyde de fer a été obtenue en suivant, en fonction de la teneur en Zn O, le déplacement de l'équilibre de réduction de Fe O en fer métal sous atmosphères $CO-CO_2$. Le système de thermopesée utilisé, décrit par ailleurs ([7]), permet de contrôler la volatilisation de Zn O.

Dans le domaine d'existence relativement étroit de la solution solide, le coefficient d'activité du protoxyde de fer à sa limite inférieure d'oxydation peut être représenté par la relation

$$\text{Log}\,\gamma_{FeO} = \frac{\alpha}{RT}(1 - x_{FeO})^2,$$

avec $\alpha = 7\,900$ cal, indépendant de la température. A 900°C, pour la solution solide saturée,

$$x_{FeO} = 0{,}85 \qquad \text{et} \qquad a_{FeO} = 0{,}915.$$

Le coefficient d'activité de l'oxyde de zinc est calculé par intégration de la relation de Gibbs-Duhem dans cet intervalle :

$$\frac{\partial\,\text{Log}\,\gamma_{FeO}}{\partial(1 - x_{FeO})^2} = \frac{\partial\,\text{Log}\,\gamma_{ZnO}}{\partial(1 - x_{ZnO})^2} = \frac{\alpha}{RT},$$

$$\text{Log}\,\frac{\gamma_{ZnO}}{\gamma^s_{ZnO}} = \frac{\alpha}{RT}\left[(x_{FeO})^2 - (x^s_{FeO})^2\right].$$

Une grandeur affectée de l'exposant s est relative à la solution solide saturée de Zn O. La solubilité de Fe O dans Zn O étant très faible, a^s_{ZnO} peut être pris égal à l'unité, car la solution solide est alors en équilibre avec Zn O pur : $\gamma^s_{ZnO} = 1/x^s_{ZnO}$.

Cette expression permet de déduire l'enthalpie molaire partielle de dissolution de Zn O dans le protoxyde de fer. A 900°C :

$$\Delta h^0_{ZnO} = RT\,\text{Log}\,\gamma^0_{ZnO} = +\,6\,700\ \text{cal}.$$

En choisissant comme état standard pour Zn O l'oxyde de zinc cubique en solution diluée dans Fe O et en supposant que cette solution suive la loi de Raoult, autrement dit que sa chaleur de mélange soit nulle, la valeur de 6 700 cal représente l'enthalpie de la transformation de Zn O dans son état standard : Zn O (Hex.) → Zn O (Cub.).

L'entropie de cette dernière réaction pouvant être raisonnablement négligée : $\Delta G = +\,6\,700$ cal. Le calcul direct donne 6 900 cal à 400°C sous pression atmosphérique [7]. Navrotsky et Muan [8], en étudiant les propriétés thermodynamiques des solutions solides Zn O-Co O et Zn O-Ni O proposent $\Delta G = +\,5\,800$ cal. L'accord entre ces diverses déterminations peut être considéré comme excellent et justifie les approximations faites, compte tenu des incertitudes sur les résultats expérimentaux.

L'enthalpie molaire partielle de dissolution de Zn O dans la solution solide saturée, déduite des mesures d'activité est : $\Delta h^s_{ZnO} = +\,4\,850$ cal à 900°C. Cette valeur est confirmée par la solubilité de Zn O dans le protoxyde de fer, que l'on peut représenter par la relation

$$RT\,\text{Log}\,x^s_{ZnO} = -\,\Delta h^s_{ZnO} + T\,\Delta s_{vib} = -\,4\,550 + 0{,}11\,T.$$

En conclusion, les propriétés thermodynamiques de la solution solide Fe O-Zn O ont été évaluées indépendamment par des méthodes basées sur la mesure de la solubilité de l'oxyde de zinc et de l'activité du protoxyde de fer. L'enthalpie libre de la transition Zn O (Hex.) → Zn O (Cub.) a été estimée à + 6 700 cal; elle varie peu avec la température.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) E. R. SEGNIT et A. R. HOLLAND, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 409.
(2) R. RIGAMONTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 76, 1946, p. 474.
(3) C. H. BATES, W. B. WHITE et R. ROY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 397.
(4) C. H. BATES, W. B. WHITE et R. ROY, *Science*, 137, 1962, p. 993.
(5) E. JENCKEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 220, 1934, p. 377.
(6) O. EVRARD, *Rev. Chim. minér.*, 8, 1971, p. 63.
(7) G. TRIDOT, P. PERROT et D. TURPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4803.
(8) A. NAVROTSKY et A. MUAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 35.

Laboratoire de Thermodynamique du Solide,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq*, *Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série d'hypophosphites anhydres de métaux divalents* M $(H_2PO_2)_2$ *avec* M = Fe, Ni, Co, Cu, Zn. Note (*) de M. **Gérard Brun** et M[lle] **Mireille Dumail**, présentée par M. Georges Champetier.

Les hypophosphites de fer, cobalt, nickel, cuivre et zinc ont été préparés anhydres. Leur comportement en milieu pyridine est étudié et deux composés isomorphes sont obtenus, de formule $Zn(H_2PO_2)_2$, Py_2 et $Co(H_2PO_2)_2$, Py_2.

Les hypophosphites anhydres [1] de cobalt et de zinc, $Co(H_2PO_2)_2$ et $Zn(H_2PO_2)_2$, s'obtiennent par cristallisation à chaud (environ 30°C) de leurs solutions aqueuses. Le sel de cobalt est violet et se distingue ainsi facilement du composé hexahydraté rose, qui cristallise normalement à 20°C. L'hypophosphite de fer $Fe(H_2PO_2)_2$ est précipité en milieu acétone sous la forme d'une poudre bleu pâle insoluble dans l'eau. Ces trois composés sont vraisemblablement isomorphes, ce que l'on peut vérifier aisément sur la figure 1. Les distances interréticulaires et les intensités relatives des pics de diffraction sont les suivantes :

$Zn(H_2PO_2)_2$:	7,43 (100),	5,348 (35),	3,71 (65),	3,71 (65),	3,615 (30),
	3,217 (40),	3,043 (10),	2,968 (5),	2,769 (20),	2,68 (20),
	2,597 (40),	2,468 (75),	2,342 (20),	2,241 (45),	2,028 (35),
	1,99 (15),	1,85 (15),	1,802 (15),	1,75 (20),	1,609 (15).
$Co(H_2PO_2)_2$:	7,43 (100),	5,355 (30),	3,719 (80),	3,601 (50),	3,217 (70),
	2,765 (15),	2,669 (20),	2,590 (40),	2,479 (80),	2,199 (80).
$Fe(H_2PO_2)_2$:	7,43 (100),	5,639 (20),	5,400 (100),	3,79 (10),	3,63 (70),
	3,222 (50),	2,811 (40),	2,688 (60),	2,63 (80),	2,241 (50).

Le sel de cuivre $Cu(H_2PO_2)_2$ précipite également sous sa forme anhydre en milieu acétone. Il est extrêmement instable et après quelques minutes à la température ambiante, sa coloration passe progressivement du bleu au marron clair, puis, la réaction étant exothermique, sa réduction se poursuit jusqu'à la formation de cuivre métallique. Le diagramme de poudre de cet hypophosphite ressemble à ceux des composés précédents :

$Cu(H_2PO_2)_2$:	7,17 (60),	5,98 (10),	5,40 (100),	3,623 (25),	3,588 (10),
	3,15 (10),	3,07 (5),	3,02 (5),	2,98 (15),	2,83 (10),
	2,69 (80),	2,63 (20),	2,18 (10),	2,01 (10),	1,80 (10).

L'hypophosphite de nickel $Ni(H_2PO_2)_2$ s'obtient par déshydratation du sel hexahydraté $Ni(H_2O)_6(H_2PO_2)_2$, ou par précipitation en milieu acétone et déshydratation en présence d'anhydride phosphorique. C'est une poudre jaune amorphe.

Nous avons étudié le comportement de ces différents composés en milieu pyridine anhydre. Les hypophosphites de fer, nickel et cuivre subissent dans ce milieu un processus complexe d'auto-oxydo-réduction, aboutissant à des mélanges solides, mal définis. Par contre, nous avons

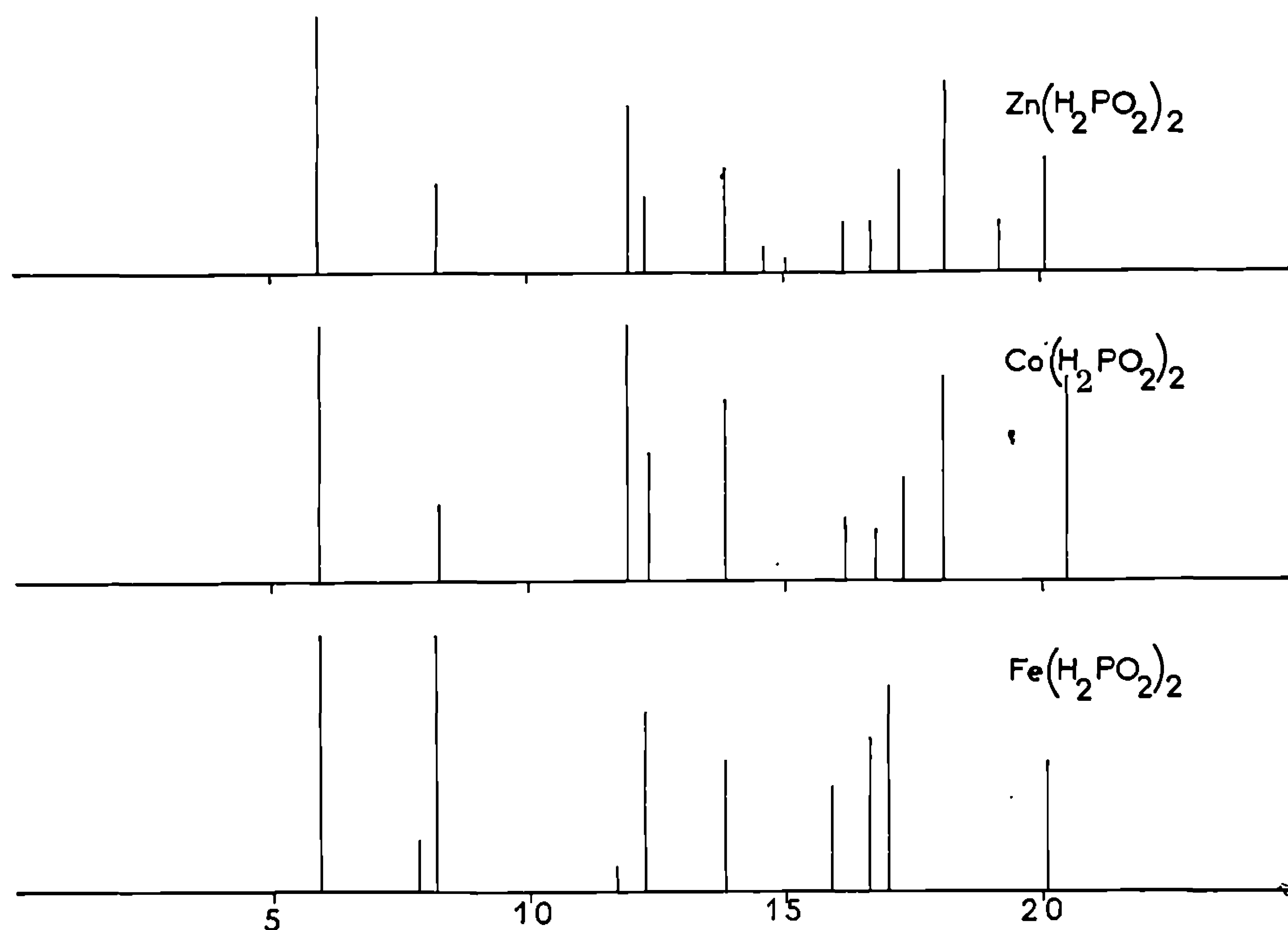


Fig. 1

constaté que les hypophosphites de zinc et cobalt donnent lieu à la formation de composés définis bien cristallisés



$Co(H_2PO_2)_2Py_2$ et $Zn(H_2PO_2)_2Py_2$.

Ces composés perdent lentement leurs molécules de pyridine à 20°C pour redonner le sel anhydre. Ce processus est plus rapide dans le cas du sel de cobalt. La décomposition thermique étudiée en thermogravimétrie ne révèle pas de composé intermédiaire. Leurs diagrammes de poudre sont presque identiques.

$Co(H_2PO_2)_2Py_2$:	7,43 (80),	6,045 (100),	5,367 (15),	4,666 (100),	4,175 (15),
	3,965 (80),	3,766 (15),	3,719 (60),	3,601 (10),	3,306 (50),
	3,215 (10),	3,025 (20),	2,906 (40),	2,769 (10),	2,715 (10),
	2,680 (10),	2,593 (15),	2,543 (10),	2,483 (30),	2,342 (25),
	2,236 (20),	2,184 (10),	2,016 (10),	1,985 (15).	
$Zn(H_2PO_2)_2Py_2$:	7,518 (50),	6,021 (100),	4,691 (100),	3,927 (80),	3,719 (80),
	3,299 (60),	3,025 (20),	2,891 (40),	2,736 (10),	2,567 (15),
	2,543 (10),	2,499 (30),	2,336 (25),	2,230 (15).	

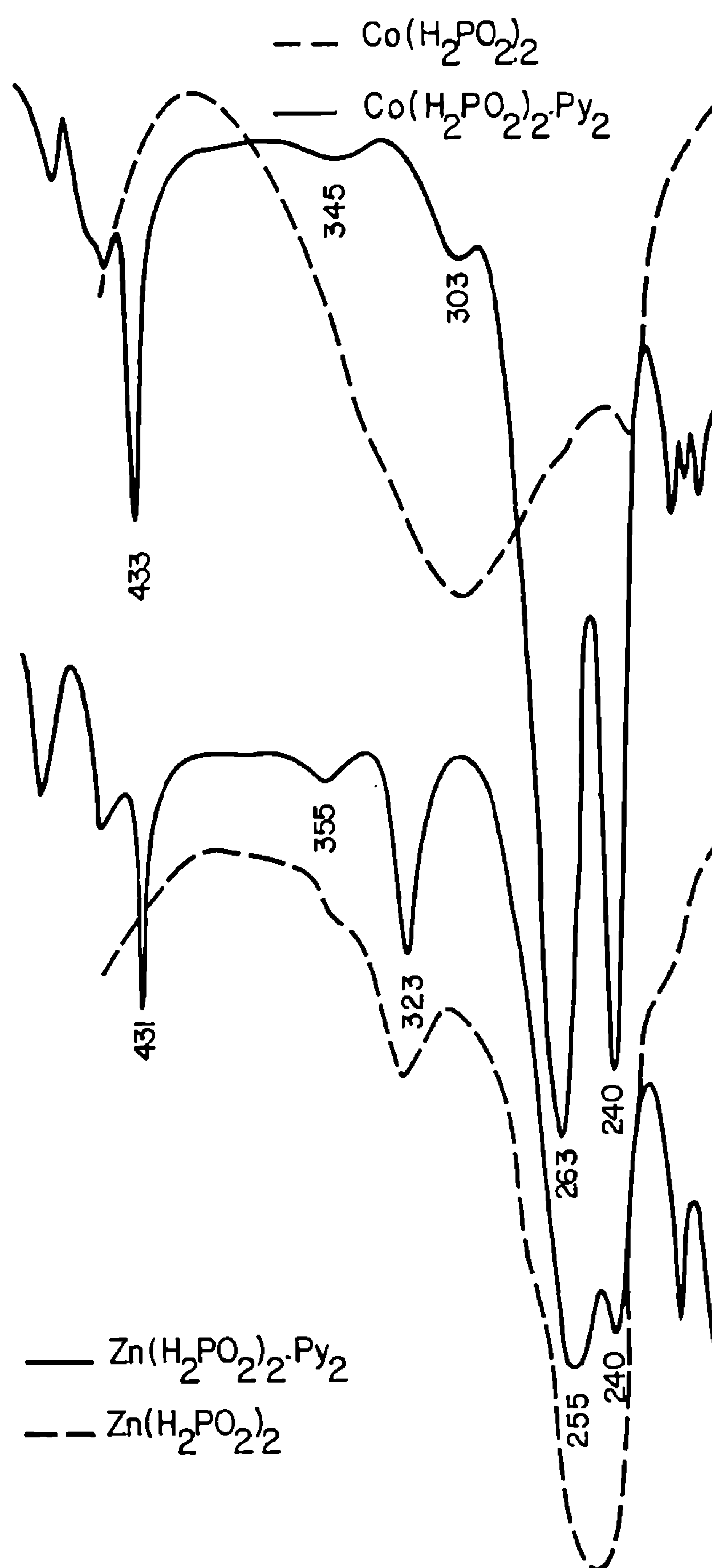


Fig. 2

L'observation de leurs spectres infrarouges permet de faire un certain nombre de remarques : les deux bandes de fréquence les plus basses de la pyridine 605 et 405 cm^{-1} subissent toutes les deux un glissement significatif vers les plus hautes fréquences par formation de complexe, le glissement étant d'environ 25 cm^{-1} dans les deux cas. Des remarques semblables ont déjà été faites par Clarke et Williams à propos de divers halogénures de métaux de transition pyridiniés [(2), (3)].

Les bandes de vibration des groupements hypophosphite (ν_s et ν_{as} PO_2 — δPO_2 notamment) apparaissent dans un domaine de fréquence

à peu près identique pour ces composés et pour les sels anhydres. Dans les deux cas, des glissements sont constatés par rapport aux spectres du composé hydraté.

	(a).	(b).	(c).
ν_{as} PO_2...........	1150 1140	1113	1163 1135
ν_s PO_2...........	1048	1025	1035
δ_s PO_2...........	508	478	508

(a) : $Co(H_2PO_2)_2$; (b) : $Co(H_2O)_6(H_2PO_2)_2$; (c) : $Co(Py)_2(H_2PO_2)_2$

Cela incite à penser que dans les composés pyridiniés les groupements hypophosphite participent aussi à la coordination du métal, alors qu'ils n'y contribuent pas dans le sel hexahydraté.

Dans la région de l'infrarouge lointain (*fig.* 2), nous avons comparé les spectres des composés anhydre et pyridinié. Nous retrouvons en position à peu près identique des bandes que nous attribuons aux vibrations métal-oxygène :

à 345 et 303 cm^{-1} pour les composés du cobalt

et 355 et 323 cm^{-1} pour les composés du zinc.

Les bandes de vibration à 262 et 240 cm^{-1} (sel de cobalt) et 255 et 240 cm^{-1} (sel de zinc) pourraient être des modes de vibration métal-azote.

Ainsi, l'environnement du métal dans ces composés et la participation des groupements hypophosphite comme coordinats monodentates et bidentates posent un problème que seule une étude structurale détaillée permettrait de résoudre.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) G. Brun, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 933.
(2) Clarke et Williams, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 350.
(3) Clarke et Williams, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2377.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques,
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Li_2O-TeO_2. Note (*) de

M. **Jacques Moret**, Mlle **Danielle Cachau-Herreillat**, MM. **Alain Norbert** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouvelles phases cristallines de formule Li_2TeO_3 et $Li_2Te_2O_5$ ont été mises en évidence dans le système Li_2O-TeO_2 et obtenues sous forme de monocristaux. Leurs données cristallographiques ont été précisées.

Les travaux les plus récents publiés sur les tellurites de lithium ne concernent que la phase cristalline de formule Li_2TeO_3 ([1]) obtenue par réaction en solution aqueuse entre dioxyde de tellure et hydroxyde de lithium.

Nous avons opéré par réaction dans l'état solide à partir de dioxyde de tellure, soit avec le carbonate de lithium, soit avec l'oxyde de lithium obtenu à partir de Li OH, H_2O. Les mélanges finement broyés sont étudiés par analyse thermique différentielle pour diverses valeurs du rapport $n = Li_2O/TeO_2$. Ils sont portés jusqu'à leur température de fusion, ce qui permet par recristallisation lente d'obtenir des monocristaux.

L'analyse radiocristallographique systématique des produits obtenus a permis d'identifier deux phases cristallines correspondant aux valeurs de $n = 1$ et $1/2$ et aux formules Li_2TeO_3 et $Li_2Te_2O_5$.

Tableau I. — Li_2TeO_3

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0	h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
0 0 2....	6,7990	6,7853	30	$\bar{1}$ 3 5....	1,9600	1,9598	3
0 2 0....	4,7688	4,7700	2	2 2 3....	1,9363	1,9370	3
0 2 1....	4,5050	4,5001	4	1 3 5....	1,8631	1,8647	4
$\bar{1}$ 1 1....	4,3454	4,3425	2	2 2 4....	1,7957	1,7961	3
1 1 1....	4,1585	4,1352	2	0 2 7....		1,7960	
0 2 2....	3,9036	3,9022	2	$\bar{2}$ 0 6....	1,7697	1,7674	2
$\bar{1}$ 1 2....	3,8801	3,8751	2	$\bar{1}$ 5 2....	1,7396	1,7400	2
0 0 4....	3,3958	3,3927	100	1 5 2....	1,7124	1,7120	2
0 2 3....	3,2839	3,2823	20	0 0 8....	1,6960	1,6963	5
$\bar{1}$ 1 4....	2,8150	2,8138	5	$\bar{1}$ 1 8....	1,6307	1,6307	1
1 3 1....	2,6641	2,6638	10	2 0 6....	1,6090	1,6105	3
1 3 1....	2,6121	2,6137	6	0 6 0....	1,5887	1,5900	3
2 0 0....	2,5210	2,5210	8	$\bar{3}$ 1 4....	1,5439	1,5445	1
0 4 0....	2,3815	2,3850	4	1 1 8....		1,5437	
$\bar{1}$ 3 3....	2,3610	2,3641	2	1 3 7....	1,5358	1,5369	2
0 2 5....		2,3590		$\bar{3}$ 3 1....	1,4899	1,4904	2
0 4 1....	2,3515	2,3490	2	3 3 0....	1,4864	1,4859	1
1 3 3....	2,2618	2,2630	50	$\bar{3}$ 1 5....	1,4735	1,4746	2
0 0 6....		2,2618		$\bar{2}$ 0 8....		1,4724	
$\bar{2}$ 2 2....	2,1690	2,1713	1	0 2 9....	1,4367	1,4377	2
2 2 1....		2,1709		3 1 4....		1,4365	

1. PHASE Li_2TeO_3 (tableau I). — Elle peut être obtenue par chauffage à 460-470°C sous argon, d'un mélange correspondant au rapport $n = 1$, d'oxydes de lithium et de tellure IV. Elle se présente sous forme d'une poudre blanche dont le point de fusion se situe vers 700°C sans que l'analyse thermique différentielle permette d'envisager la moindre transformation allotropique jusqu'à cette température. Une recristallisation lente à partir du liquide permet d'obtenir une masse de petits cristaux d'où l'on peut isoler des lamelles irisées, monocristallines, aux formes géométriques irrégulières.

Une étude radiocristallographique menée sur l'un de ces monocristaux orienté suivant l'axe a, à l'aide du rétigraphe de Rimsky permet de conclure à une symétrie monoclinique, groupe de Laüe $2/m$.

Après affinement du diagramme de poudre [2] nous pouvons donner pour la maille les paramètres suivants;

$$a = 5,064 \pm 0,004 \text{ Å}, \quad b = 9,540 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 13,630 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad \beta = 95,35 \pm 0°,03$$
$$V = 655,6 \pm 0,7 \text{ Å}^3.$$

L'examen des rétigrammes permet de définir les conditions d'existence suivantes $(h0l) : l = 2n$ et $(hkl) : h + k = 2n$, compatibles avec les deux groupes d'espaces $C\,2/c$ (C_{2h}^6) et $C\,c$ (C_s^4).

La masse volumique expérimentale ($\rho_{exp} = 3,82 \pm 0,02$ g/cm³) implique huit motifs par maille ($\rho_{calc} = 3,84$).

2. PHASE $Li_2Te_2O_5$ (tableau II). — Elle peut être obtenue dès 400°C à partir du mélange des oxydes ($2\,TeO_2$, $1\,Li_2O$) et constitue l'une des phases cristallines intermédiaires apparaissant au cours de la synthèse du monotellurite précédent. Elle se présente sous forme d'une poudre blanche dont le domaine de stabilité thermique est assez restreint puisque sa fusion non congruente a lieu vers 430°C. Il est cependant possible par recuit aux environs de cette température et refroidissement lent d'obtenir des monocristaux.

L'étude radiocristallographique de l'un d'entre eux orienté suivant l'axe c, au rétigraphe de Rimsky, montre que la symétrie est orthorhombique, groupe de Laüe mmm. L'affinement conduit sur les données du diagramme de poudre permet d'obtenir les paramètres suivants pour la maille :

$$a = 24,177 \pm 0,008 \text{ Å}, \quad b = 8,182 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 5,191 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad V = 1027 \pm 2 \text{ Å}^3.$$

La masse volumique expérimentale ($\rho_{exp} = 4,52 \pm 0,02$ g/cm³) implique huit motifs par maille ($\rho_{calc} = 4,52$). L'examen des rétigrammes montre que les conditions d'existence sont pour $(hk0) : h + k = 2n$ $(h0l) : l = 2n$ et $(0kl) : l = 2n$, ce qui implique comme groupe d'espace $P\,ccn$ (D_{2h}^{10}).

TABLEAU II. — $Li_2 Te_2 O_5$

h k l	d_{obs}	d_{calc}	$\frac{I}{I_0}$	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0...	7,7215	7,7502	50	12 2 0...	1,8083	1,8074	5
4 0 0...	6,0209	6,0442	1	5 4 1...	1,7704	1,7709	10
1 1 1...	4,3120	4,3129	65	6 4 1...	1,7202	1,7208	8
5 1 0...	4,1524	4,1628	10	6 3 2...	1,7048	1,7038	6
0 2 0...	4,0956	4,0910	100	1 1 3...	1,6902	1,5888	4
4 1 1...	3,5489	3,5484	80	11 0 2...	1,6788	1,6773	3
4 2 0...	3,3844	3,3879	65	1 5 0...	1,6321	1,6327	25
5 1 1...	3,2475	3,2475	5	5 1 3...	1,5988	1,5978	4
1 2 1...	3,1816	3,1851	10	15 1 0...	1,5818	1,5814	6
7 1 0...		3,1820		9 4 1...	1,5532	1,5529	5
2 2 1...	3,1035	3,1053	45	5 5 0...	1,5498	1,5500	8
8 0 0...	3,0233	3,0221	40	13 3 0...	1,5367	1,5365	5
3 2 1...	2,9838	2,9846	10	14 2 1...	1,5216	1,5211	6
1 3 0...	2,7088	2,7101	60	4 5 1...	1,5113	1,5111	10
5 2 1...	2,6742	2,6761	10	10 3 2...	1,4843	1,4842	8
1 0 2...	2,5800	2,5807	12	7 5 0...	1,4788	1,4788	15
6 2 1...	2,5114	2,5122	6	11 4 1...	1,4390	1,4387	4
3 0 2...	3,4713	2,4705	8	8 4 2...	1,4188	1,4186	4
8 2 0...	2,4287	2,4308	25	9 5 0...	1,3973	1,3975	5
5 3 0...	2,3755	2,3755	20	2 5 2...	1,3753	1,3753	4
5 0 2...	2,2860	2,2869	10	0 6 0...	1,3637	1,3637	8
0 2 2...	2,1912	2,1916	3	5 5 2...	1,3306	1,3308	2
7 3 0...	2,1386	2,1405	30	10 2 3...		1,3306	
11 1 0...	2,1213	2,1227	2	2 4 3...	1,3139	1,3132	2
10 1 1...	2,1157	2,1170	5	6 5 2...	1,3094	1,3091	2
3 2 2...		2,1148		3 6 1...	1,3016	1,3016	3
9 2 1...	2,0606	2,0609	5	14 4 1...	1,2792	1,2789	4
0 4 0...	2,0429	2,0455	5	11 5 1...	1,2728	1,2725	4
12 0 0...	2,0149	2,0147	5	12 4 2...	1,2558	1,2561	5
5 2 2...	1,9959	1,9962	3	8 6 0...	1,2427	1,2430	6
4 4 0...	1,9379	1,9375	5	7 1 4...	1,2015	1,2016	5
10 2 1...	1,9332	1,9319	4	10 5 2...		1,2013	
9 3 0...	1,9132	1,9139	8	3 6 2...	1,1940	1,1939	3
1 4 1...	1,8963	1,8972	2	4 6 2...	1,1835	1,1838	3
0 3 2...	1,8790	1,8802	4	0 3 4...	1,1714	1,1718	5
2 4 1...		1,8799		11 5 2...		1,1713	
2 3 2...	1,8584	1,8578	35	9 0 4...	1,1684	1,1685	4
3 4 1...	1,8520	1,8521	30	1 7 1...	1,1390	1,1390	6
12 1 1...	1,8308	1,8306	30	17 4 1...		1,1392	
11 2 1...	1,8141	1,8141	8	5 3 4...		1,1389	

Ainsi l'étude du système Li_2O-TeO_2 effectuée dans le domaine de température 20-700°C a permis de caractériser deux phases cristallines nouvelles de formule Li_2TeO_3 et $Li_2Te_2O_5$. Les données cristallographiques du monotellurite que nous avons synthétisé sont différentes de celles présentées par Breusov, Revzina et Druz'.

Des essais de préparation de ces composés par synthèse hydrothermique ainsi que l'étude de leur dégradation thermique sous vide, sous atmosphère inerte et en présence d'oxygène, sont en cours.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) BREUSOV, REVZINA et DRUZ', *Ruus. J. Inorg. Chem.*, 1965, p. 1084-1085.

(2) A. NORBERT et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1041.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences
et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le binaire oxyde de sodium-dioxyde de titane.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Michel Mayer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude partielle du binaire montre l'existence de quatre espèces dans les équilibres entre phases condensées. Il s'agit des composés : $Na_2O.TiO_2$ se présentant sous deux variétés monotropes, une forme α entièrement métastable, une forme β donnant lieu à une décomposition péritectique à 965°C; $4 Na_2O.5 TiO_2$ de symétrie triclinique fondant congrûment à 1030°C; $Na_2O.3 TiO_2$ et $Na_2O.6 TiO_2$ donnant lieu à des péritexies situées respectivement à 1130 et 1300°C. Un dititanate $Na_2O.2 TiO_2$, signalé par d'autres auteurs, ne semble pas participer aux équilibres.

Seuls les travaux de Junker [1] et de Budnikov et coll. [2] fournissent des indications partielles sur le binaire Na_2O-TiO_2. Par contre, un grand nombre de titanates de sodium sont décrits et identifiés par cristallographie [[3], [4], [5]]. Les stabilités de ces espèces diffèrent avec les auteurs [[1], [2], [6]], de plus les rapports Na_2O/TiO_2 des mélanges étudiés restent toujours inférieurs à 1. La préparation des titanates s'effectue, en général, par voie ignée à partir de TiO_2 en présence de carbonate [[1], [2], [7]], ou d'hydroxyde alcalin [[8], [9]].

Dans ce travail, les mélanges de départ sont obtenus par réaction entre l'anatase et les solutions sodiques de titres convenables en autoclave à 300°C; après agitation, les solides sont séparés des eaux-mères [10]. Un traitement sous vide, vers 600°C, conduit à des échantillons anhydres qui subissent une analyse chimique. Le mélange (1 g environ) est alors soumis aux analyses thermiques directe et différentielle; l'examen est réalisé sous courant d'azote avec une montée en température de 300°C.h^{-1}. Le capteur de température est le couple Pt 30 % Rh-Pt 6 % Rh; la cellule d'ATD [11] renferme un témoin constitué par l'alumine calcinée. L'identification radiocristallographique est effectuée, soit à l'ambiante (chambre Guinier-de Wolff), soit à température linéairement croissante (chambre Guinier-Lenné).

Les équilibres liquide-solide sont représentés sur la figure. Ils se limitent à des concentrations pondérales supérieures à 55 % en TiO_2. La zone riche en Na_2O est en cours d'étude. Dans ce domaine, quatre espèces se manifestent :

— *Le monotitanate* $Na_2O.TiO_2$ (ou 1-1). Signalé par ailleurs [8], dans ce travail il se décompose à 965°C. Certains travaux [6] mentionnaient une fusion vers 1030°C; ce phénomène doit, en fait, être attribué à la traversée du liquidus du titanate suivant. Après un recuit situé vers 950° C, le monotitanate fournit un diagramme de poudre correspondant à une variété (β) stable. Lors d'un refroidissement brutal du liquide, un forme (α), signalée dans une Note précédente [10], peut apparaître; de structure cubique,

type Na Cl désordonné, elle semble métastable à toutes températures. Les diagrammes de poudre des deux formes font l'objet du tableau suivant. Il est vérifié que la variété (β) ne constitue pas une surstructure de la variété (α).

Diagramme de poudre des deux variétés du titanate $Na_2O.TiO_2$,
$d\,(Å) = f\left(\frac{I}{I_0}\right)$.

Variété α	Variété β	Variété α	Variété β	Variété α	Variété β
	6,96 (F)	2,252 (TF)	2,241 (TF)	1,591 (F)	1,595 (F)
	6,48 (m)		1,957 (f)		1,575 (F)
	4,74 (ttf)		1,916 (ttf)		1,539 (tf)
	4,02 (tf)		1,884 (f)		1,516 (ttf)
	3,923 (m)		1,831 (f)		1,512 (ttf)
	3,656 (f)		1,759 (f)		1,444 (ttf)
	3,476 (f)		1,717 (ttf)		1,377 (tf)
	3,066 (m)		1,679 (tf)	1,357 (m)	1,359 (m)
	2,933 (f)		1,664 (ttf)		1,353 (mF)
	2,803 (f)		1,657 (ttf)		1,340 (m)
2,601 (m)	2,601 (F)		1,631 (ttf)		1,313 (f)
	2,558 (m)		1,617 (tf)	1,299 (m)	1,299 (mF)

— *Le titanate* $4\,Na_2O.5\,TiO_2$ ou (4-5). Mentionné par d'autres auteurs [(2), (7)], il montre une fusion de 1030°C, résultat qui est en accord avec les valeurs antérieures (2). Le liquidus de ce composé montre un dôme très aplati indiquant une forte dissociation en phase liquide. L'examen sur monocristal révèle une symétrie triclinique, des travaux sont en cours. Le diagramme de poudre enregistré confirme les distances fournies par Batygin (8).

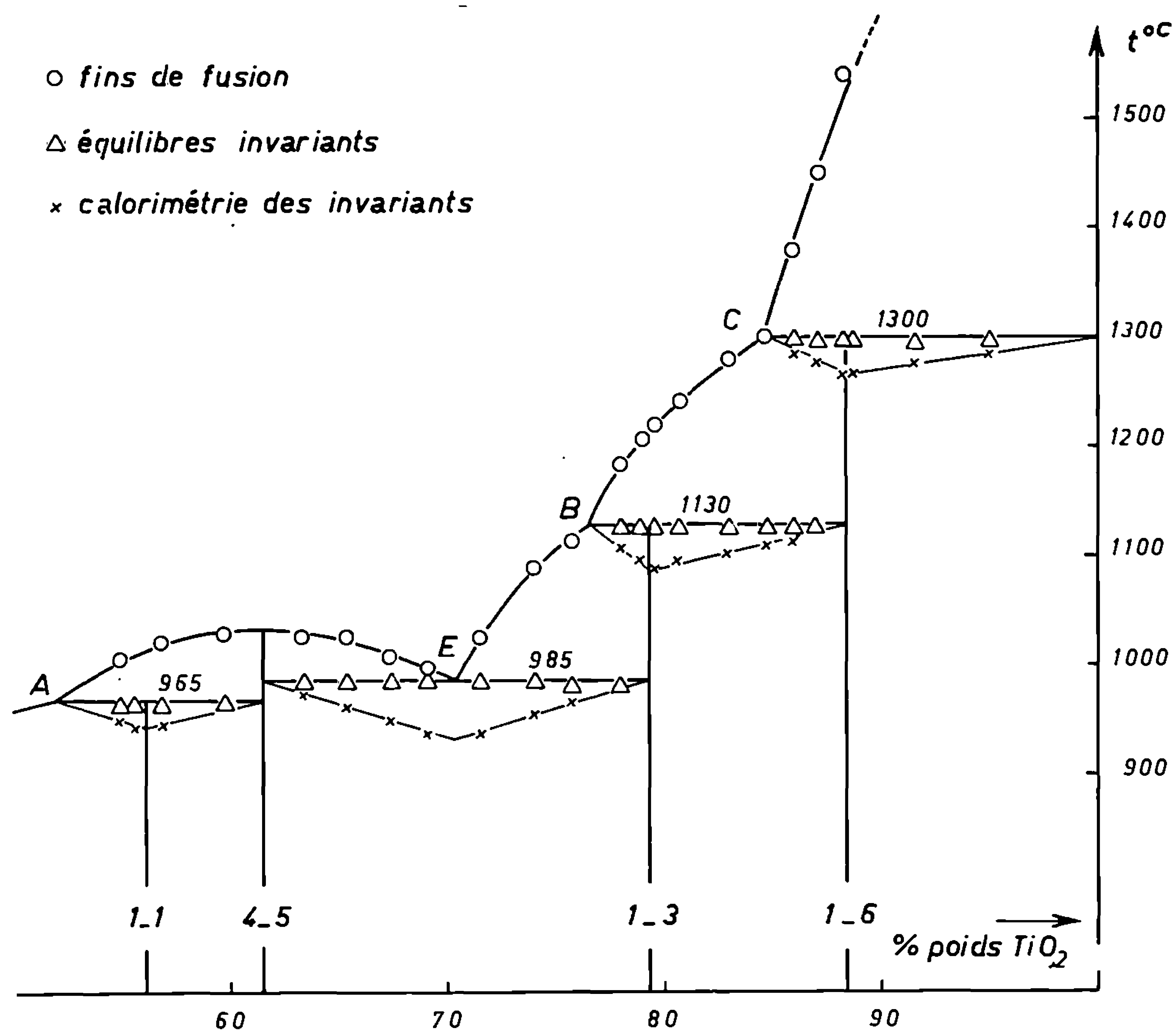
— *Le trititanate* $Na_2O.3\,TiO_2$ ou (1-3). Son existence est nettement mise en évidence par la calorimétrie des invariants eutectique (985°C) et péritectique (1130° C). Ce dernier équilibre a lieu à une température légèrement supérieure à celles déjà proposées [(1), (2)]. L'analyse aux rayons X est en accord avec les valeurs fournies par d'autres chercheurs [(3), (8)].

— *L'hexatitanate* $Na_2O.6\,TiO_2$ ou (1-6). Il est signalé ici pour la première fois comme participant aux équilibres; il donne lieu à une péritexie située à 1300°C. Cet invariant a été attribué à tort à la transformation brookite ⇌ rutile de TiO_2 (1). Ce titanate correspond à l'espèce mentionnée par ailleurs [(4), (8)].

Le tableau suivant groupe les équilibres invariants observés :

Nature de l'invariant	Température (°C)	Phases en présence
Péritexie.........	965	$Na_2O.TiO_2\,\beta \rightleftharpoons 4\,Na_2O.5\,TiO_2$ + liq. 51 %
Eutexie..........	985	$4\,Na_2O.5\,TiO_2 + Na_2O.3\,TiO_2 \rightleftharpoons$ liq. 70,6 %
Péritexie.........	1130	$Na_2O.3\,TiO_2 \rightleftharpoons Na_2O.6\,TiO_2$ + liq. 76,5 %
	1300	$Na_2O.6\,TiO_2 \rightleftharpoons TiO_{2\,(rutile)}$ + liq. 84,8 %

Un dititanate $Na_2O.2TiO_2$ a été mentionné par de nombreux auteurs [(2), (7), (11), (13), (14)]. Son identification cristalline reste encore incertaine; en effet, Batygin (8) propose un diagramme de poudre différent de celui mentionné par Barblan (5). Cet auteur (5) a, de plus, proposé une



maille cristalline orthorhombique pour ce composé. Au cours de cette étude, des mélanges de compositions convenables laissent apparaître des raies de diffraction nouvelles qui pourraient lui être attribuées. Il semble donc que plusieurs variétés de dititanate existent mais qu'elles relèvent d'équilibres métastables lents à s'établir. Le point de fusion de 985°C proposé (6) pour ce titanate doit en fait correspondre à l'invariant eutectique observé dans ce travail.

L'oxyde de titane présente plusieurs variétés cristallines connues; les nombreux travaux [(15) à (18)] confirment l'existence de monotropies. L'ATD d'un échantillon d'anatase ne révèle en effet aucun phénomène. Une analyse aux rayons X, à température croissante, pour une montée de $56°C.h^{-1}$, met en évidence le passage anatase → rutile qui s'étale entre

940 et 1070°C. Au refroidissement, la variété rutile se maintient et des recuits vers 900°C sont inefficaces. Ces derniers résultats sont en accord avec une étude récente [10].

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) E. JUNKER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 228, 1936, p. 97.

(2) D. P. BUDNIKOV et S. G. TRESVYATSKI, *Dopovidi, Akad. Nauk. Ukr., R. S. R.*, n° 5, 1954, p. 371.

(3) S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1245.

(4) S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 194.

(5) F. F. BARBLAN, *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.*, 23, 1943, p. 295.

(6) E. W. WASHBURN et E. N. BUNTING, *Research Paper R. P.*, 648, 12, n° 2, 1934, p. 299.

(7) P. NIGGLI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 98, 1916, p. 241.

(8) V. G. BATYGIN, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 12, n° 6, 1967, p. 762.

(9) J. D'ANS et J. LÖFFLER, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 1446.

(10) R. BOUAZIZ et M. MAYER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1773.

(11) R. BOUAZIZ, G. PAPIN et A. P. ROLLET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051.

(12) *Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File*, Spec. Tech. Publn. n° 48-M 2, A. S. T. M., Baltimore, 1963.

(13) B. F. NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2120.

(14) H. LUX, *Z. Electrochem.*, 53, n° 1, 1949, p. 45.

(15) R. J. H. CLARK, in *the Chemistry of Titanium and Vanadium*, Monograph 11, ed. by P. L. Robinson, Elsevier, Pb. 1968.

(16) S. W. BRADSTREET, in *High Temperature Technology Oxides Ceramics*, ed. by J. Wiley and Sons, New York, 1956.

(17) G. V. JERE et C. C. PATEL, *J. Sci. Industr. Res.*, 20 B, 1961, p. 292.

(18) W. F. SULLIVAN et S. C. COLE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 127.

(19) A. NAVROTSKY et O. J. KLEPPA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, n° 11, 1967, p. 626.

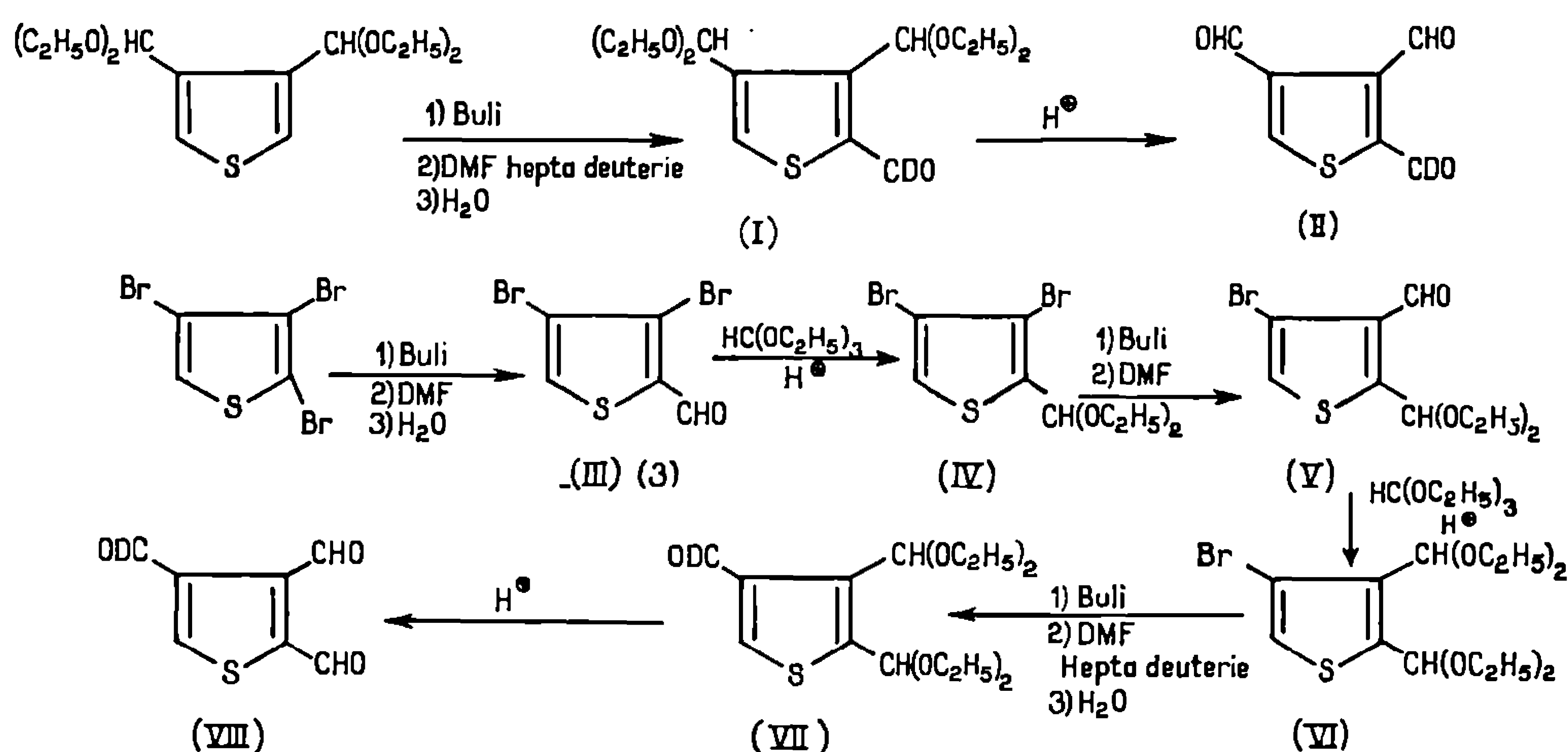
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Université de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les triformyl et tétraformyl thiophènes.* Note (*) de MM. **Bernard Decroix**, **Jean Morel**, **Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

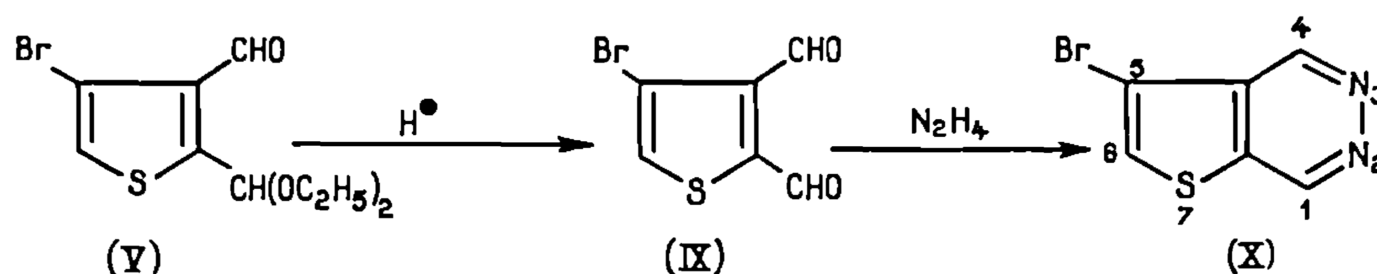
Nous avons attribué avec certitude les signaux des protons aldéhydiques des triformyl-2.3.4 et 2.3.5 thiophènes ainsi que ceux du tétraformylthiophène en effectuant la synthèse de deutérioformylthiophènes.

Avant d'étudier les propriétés chimiques des dérivés triformylés du thiophène et du sélénophène ([1]), nous avons attribué sans ambiguïté les signaux des protons aldéhydiques en synthétisant dans chaque série les composés deutérioformylés nécessaires.

1. Série du triformyl-2.3.4 thiophène. — Nous avons réalisé les synthèses suivantes :



Notons qu'à partir du composé (V), nous avons obtenu par hydrolyse, le dialdéhyde bromé (IX), à partir duquel, par action de l'hydrazine, on accède à la bromo-5 thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (X) déjà décrite dans la littérature ([2]).



On constate que la facilité de substition des atomes de brome du tribromo-2.3.4 thiophène se fait dans l'ordre : 2-3-4.

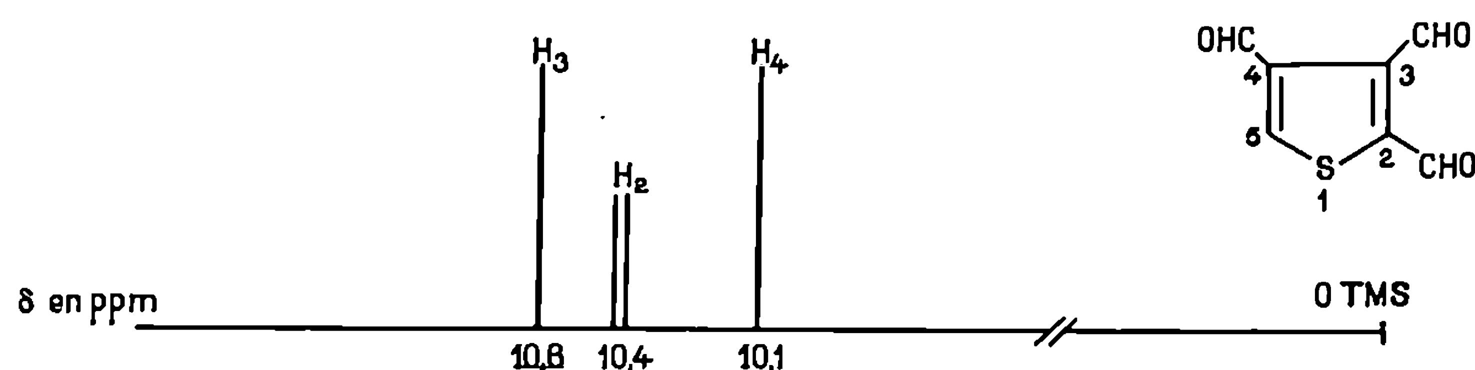
La comparaison des spectres de RMN des composés (II) et (VIII) et du triformyl-2.3.4 thiophène nous permet d'attribuer sans ambiguïté les signaux des protons aldéhydiques du triformyl-2.3.4 thiophène.

TABLEAU I

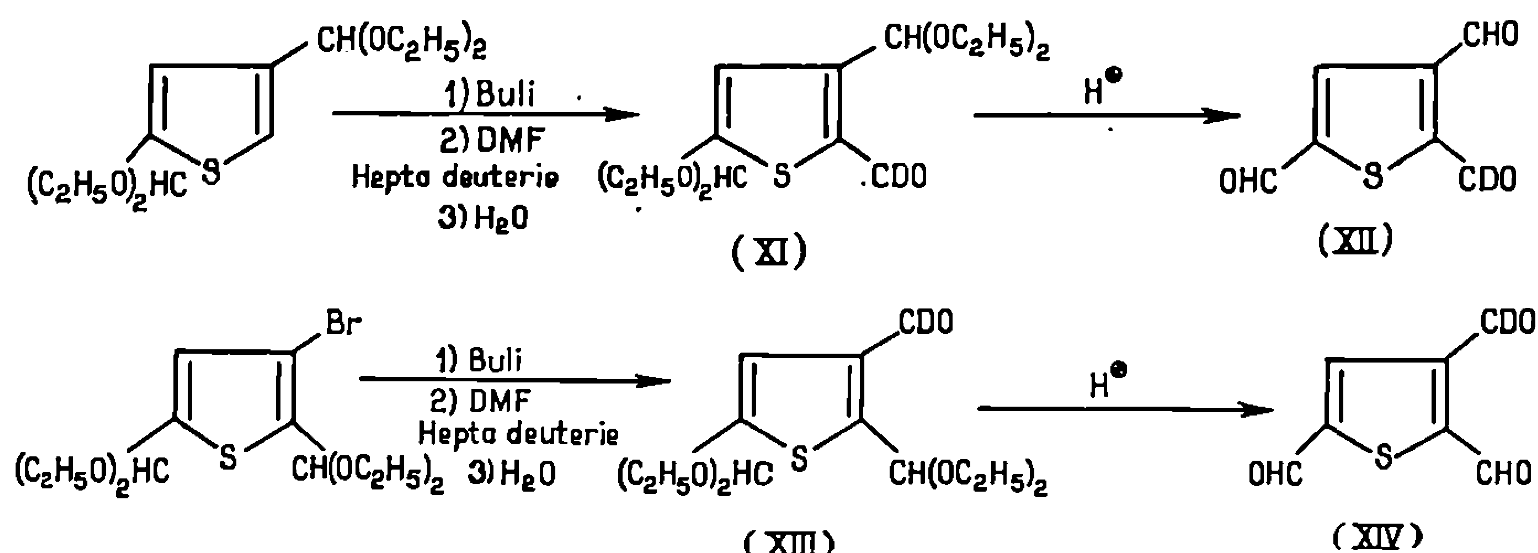
Produits	É et F (°C)	Analyse Calc. %	Tr. %
Deutérioformyl-2 bis-diéthoxyméthyl-3.4 thiophène (I)	$É_1$ 161	$C_{15}H_{25}O_5S$	
		C 56,75	57,3
		H 7,93	7,8
Deutérioformyl-2 diformyl-3.4 thiophène (II)	F 126	$C_7H_5O_3S$	
		C 49,70	49,5
		H 2,98	2,8
Formyl-2 dibromo-3.4 thiophène (III)	F 98	$C_5H_2Br_2OS$	
		C 22,24	22,2
		H 0,74	0,7
Diéthoxyméthyl-2 dibromo-3.4 thiophène (IV)	$É_1$ 135	$C_9H_{12}Br_2O_2S$	
		C 31,37	30,8
		H 3,51	3,3
Bis-diéthoxyméthyl-2.3 bromo-4 thiophène (VI)	$É_1$ 101	$C_{14}H_{23}BrO_4S$	
		C 45,77	45,7
		H 6,31	6,4
Bis-diéthoxyméthyl-2.3 deutérioformyl-4 thiophène (VII)	$É_{1,5}$ 145	$C_{15}H_{24}O_5S$	
		C 56,75	57,0
		H 7,93	7,8
Diformyl-2.3 deutérioformyl-4 thiophène (VIII)	F 123	$C_7H_5O_3S$	
		C 49,70	49,5
		H 2,98	2,8
Diformyl-2.3 bromo-4 thiophène (IX)	F 115	$C_6H_3Br_2OS$	
		C 32,89	32,9
		H 1,38	1,6

TABLEAU II

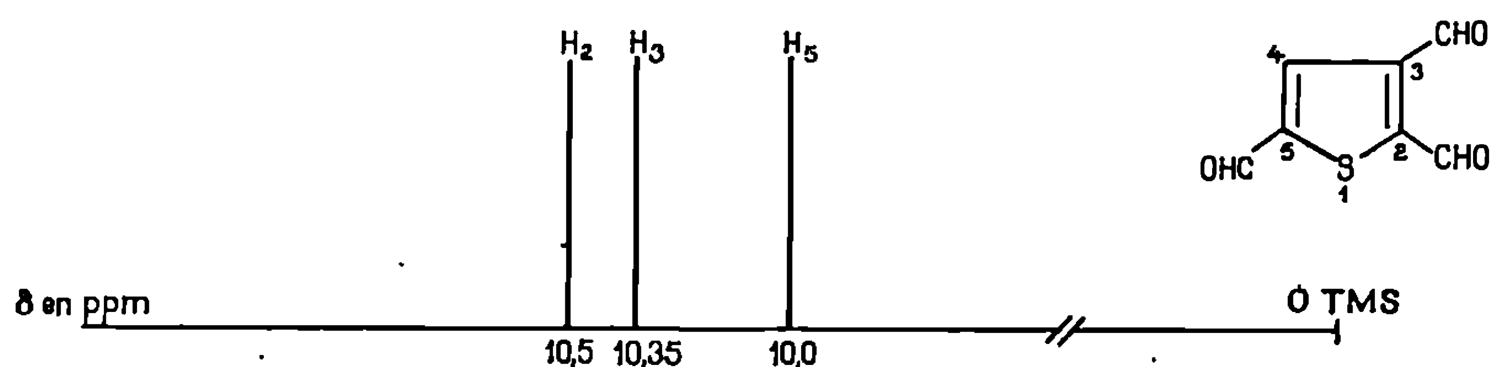
Produits	É et F (°C)	Analyse Calc. %	Tr. %
Deutérioformyl-2 bis-diéthoxyméthyl-3.5 thiophène (XI)	$É_1$ 156-158	$C_{15}H_{25}O_5S$	
		C 56,75	56,9
		H 7,93	7,5
Deutérioformyl-2 diformyl-3.5 thiophène (XII)	F 75	$C_7H_5O_3S$	
		C 49,70	49,6
		H 2,98	3,0
Bis-diéthoxyméthyl-2.5 deutérioformyl-3 thiophène (XIII)	$É_1$ 160-162	$C_{15}H_{25}O_5S$	
		C 56,75	56,6
		H 7,93	7,4
Diformyl-2.5 deutérioformyl-3 thiophène (XIV)	F 78	$C_7H_5O_3S$	
		C 49,70	49,3
		H 2,98	3,0



2. Série du triformyl-2.3.5 thiophène. — Nous avons réalisé les synthèses suivantes :



L'examen des spectres de RMN des composés (XII) et (XIV) ainsi que du triformyl-2.3.5 thiophène, nous permet d'attribuer les signaux des protons aldéhydiques du triformyl-2.3.5 thiophène.



Dans le cas du tétraformyl thiophène nous avons synthétisé le deutério-formyl-2 triformyl-3.4.5 thiophène et nous observons

$$\delta(H_2H_5) = 10{,}4.10^{-6}, \qquad \delta(H_3H_4) = 10{,}5.10^{-6}.$$

Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2511.
(2) M. Robba, B. Roques et Mme Bonhomme, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2495.
(3) Rojahn et J. Schulten, *Arch. Pharm.*, 264, 1926, p. 348-355.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut Scientifique de Haute Normandie,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle technique de préparation des dérivés organoalcalinoterreux. Application au diphényl-1.1 éthylène.* Note (*) de Mme **Lydia Christmann-Lamandé** et M. **Bernard François**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons amélioré et simplifié un appareil destiné à la préparation de métaux finement divisés. Les dispersions de métaux alcalinoterreux ainsi obtenues nous ont permis de préparer avec de bons rendements les composés du diphényléthylène avec le baryum.

Les métaux alcalinoterreux amorcent la polymérisation de monomères vinyliques et de diènes. En vue d'étudier ces réactions nous avons utilisé une technique de division du métal qui a déjà été décrite ([1]). Nous décrirons ici quelques modifications apportées à cette technique dans le but de simplifier l'appareillage et d'améliorer la finesse des particules obtenues. Les suspensions métalliques ainsi préparées nous ont servi à synthétiser les dérivés, déjà connus [([2]), ([3])] du diphényléthylène et du baryum. Le solvant utilisé était le tétrahydrofuranne.

L'appareil que nous avons mis au point est représenté sur la figure 1. Il reprend en le perfectionnant le principe de l'entraînement par un courant d'argon de la vapeur métallique produite par un métal chauffé au voisinage de son point de fusion. Il est essentiellement composé d'un autoclave en acier inoxydable comportant intérieurement trois tubes concentriques qui séparent deux courants d'argon. L'un de ces courants est réchauffé au contact de la paroi extérieure à une température voisine de 800°. Il passe ensuite au-dessus de la surface du métal fondu et provoque une dilution de la vapeur métallique. Un deuxième courant d'argon est au contraire refroidi au contact d'une circulation d'eau qui s'effectue entre les deux tubes intérieurs. Ces deux courants gazeux sont brutalement mis en présence. Ceci assure une condensation rapide de la vapeur métallique sous forme de très fines particules. En réglant, grâce à deux débitmètres munis de vannes à pointeau, les débits respectifs de ces deux courants il est possible de régler dans de larges proportions la quantité de métal divisé produite par unité de temps, ainsi que la dimension des particules. De plus, la disposition verticale de l'appareil prévient tout risque d'entraînement des grosses particules qui peuvent éventuellement se former. La température du four est contrôlée à un degré près, grâce à un dispositif électronique à thyristors commandé par un thermocouple.

Le courant gazeux qui contient les particules métalliques passe ensuite dans un réepient contenant du tétrahydrofuranne porté à basse température (— 70°) pour éviter une trop forte évaporation, et soumis à une agitation magnétique.

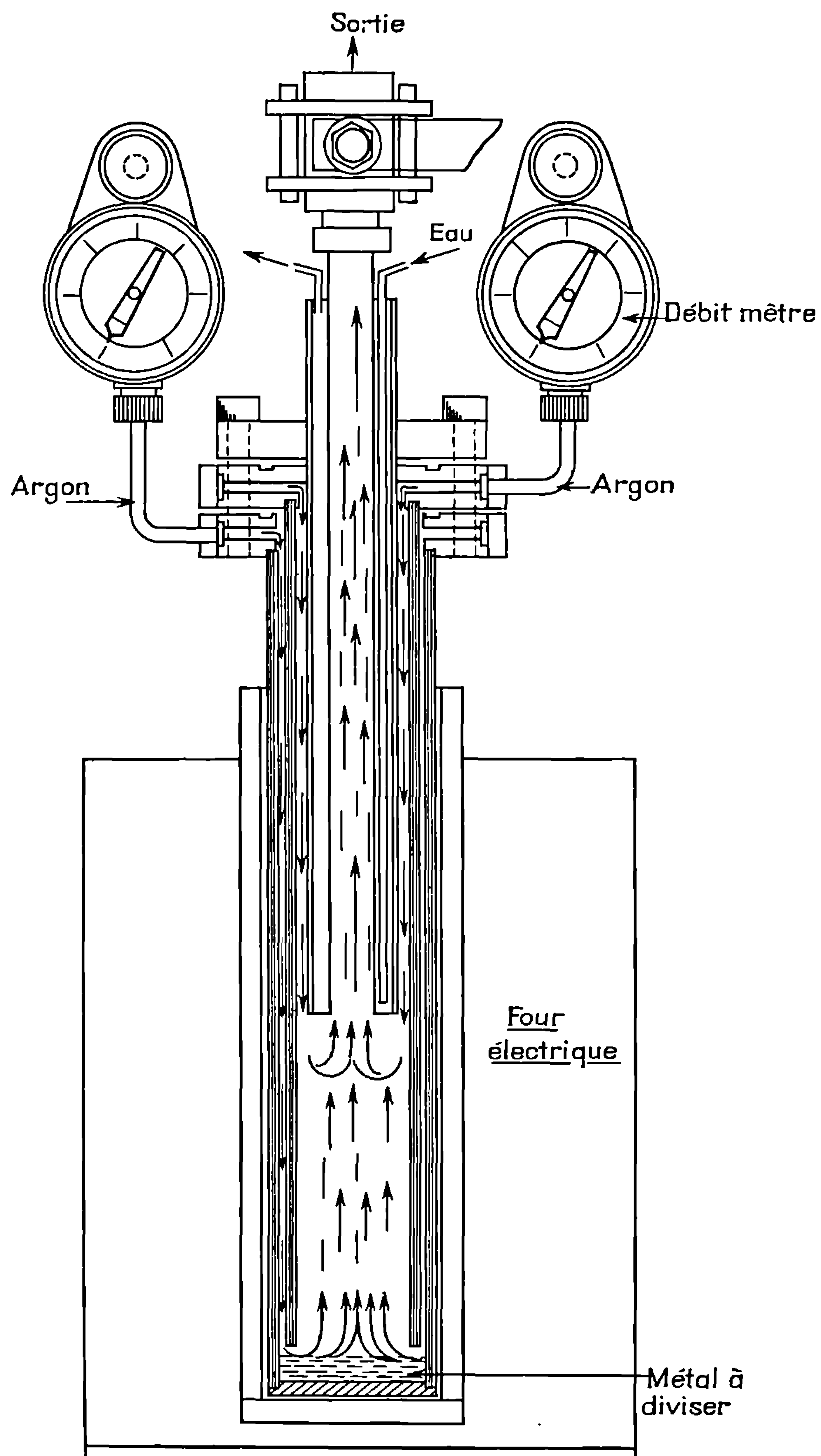


Fig. 1

Ce procédé permet d'obtenir des suspensions très stables, sans aucune réaction parasite. Nous avions en effet remarqué, lors d'une utilisation précédente de poudres métalliques obtenues à l'état sec, que l'addition à cette poudre de petites quantités de tétrahydrofuranne engendrait une réaction violente. La chaleur dégagée par cette réaction était telle que le

métal était porté à l'incandescence. Le métal se réagglomérait alors en grande partie.

Préparation du diphényl-1.1 éthylène baryum. — Le diphényléthylène commercial contient des quantités variables de diphényl, de benzophénone ainsi que de plus faibles quantités d'autres composés décelés par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons donc soigneusement purifié

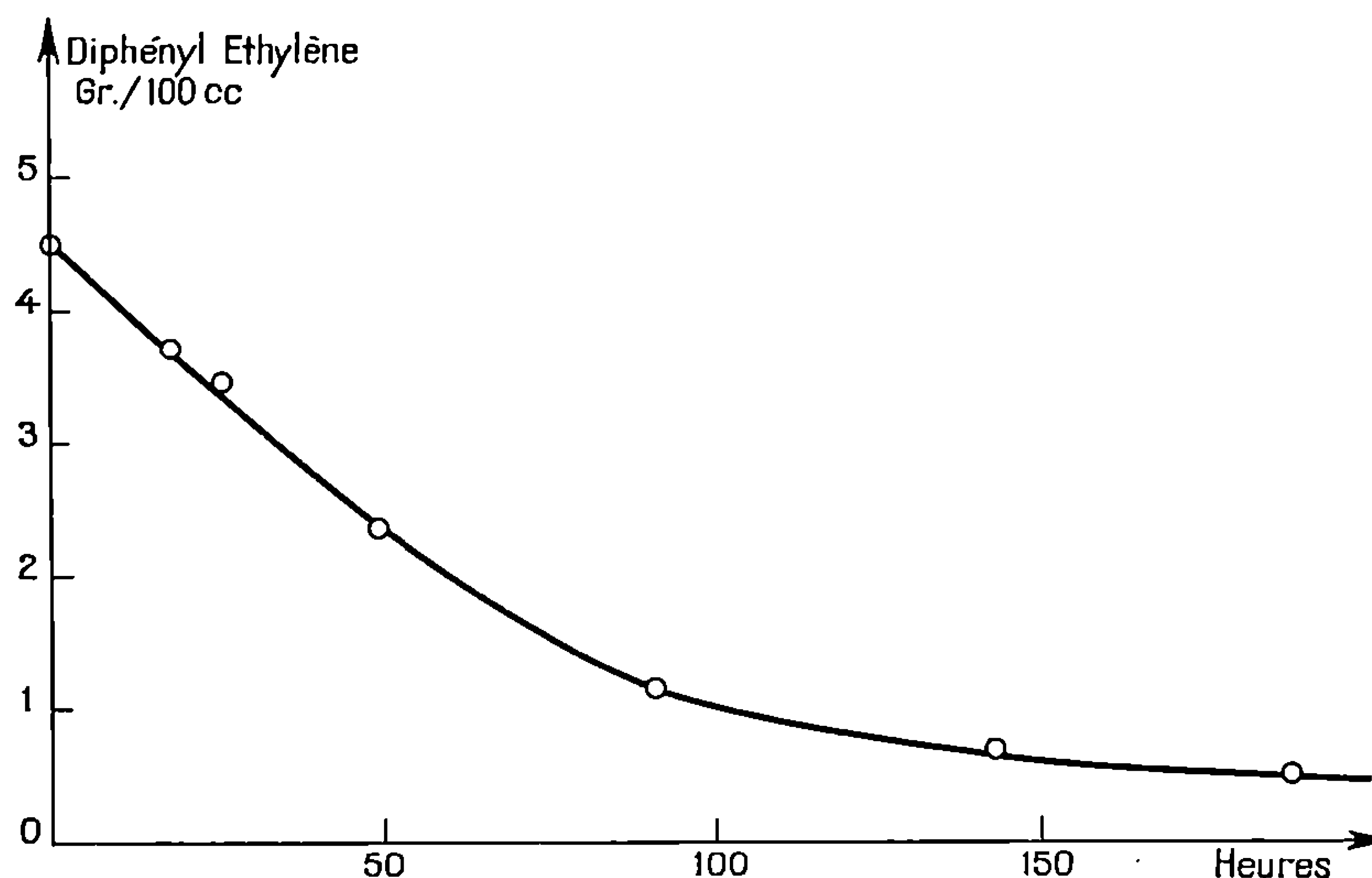


Fig. 2. — Réaction du diphényl-1.1 éthylène sur le baryum dans le THF.

notre produit grâce à la chromatographie en phase gazeuse préparative. Nous avons utilisé pour ces séparations une colonne de 2 m, la phase stationnaire étant constituée par du SE 30. La température du four était réglée sur 190°.

13 g de diphényl-1.1 éthylène purifié sont ajoutés à une suspension de 10 g de baryum dans 290 cm^3 de THF. Cette opération est effectuée dans un récipient étanche qui peut être mis en surpression avec de l'argon et dont une des sorties est munie d'un filtre. L'ensemble est agité à une température de 25°.

L'évolution de la quantité de diphényle éthylène qui n'a pas encore réagi est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Elle est représentée sur la figure 2.

On constate que la réaction qui conduit à un dimère métallé ralentit fortement pour un rendement de l'ordre de 90 %. Ceci peut être expliqué par la présence dans le milieu réactionnel d'un important précipité de dérivé organométallique qui recouvre la surface du métal. Cette faible solubilité est mise à profit pour éliminer le diphényléthylène qui n'a pas réagi ainsi que les éventuels composés organoalcalins qui peuvent provenir de traces de métaux alcalins présentes dans le métal alcalinoterreux. Ces dérivés sont

en effet très solubles et il suffit d'éliminer par filtration la première solution formée pour les éliminer. Une solution de dérivé alcalinoterreux pur est ensuite obtenue en réintroduisant dans l'appareil du tétrahydrofuranne purifié. Plusieurs solutions peuvent ensuite être préparées de manière identique par filtration et réaddition d'une nouvelle quantité de THF. Les concentrations de ces solutions ont été déterminées par dosage acidimétrique. Elles sont comprises entre 1 et 5.10^{-3} équiv-g/l. Ces concentrations dépendent largement du temps d'agitation, l'équilibre n'étant pas encore atteint après 15 jours de mise en contact à température ordinaire.

Nous avons enregistré le spectre ultraviolet de ce composé. Le maximum d'absorption est situé vers 450 nm. A température ordinaire et aux concentrations utilisées ce spectre ne présente aucune évolution au cours du temps durant plusieurs semaines. Une étude spectrale en cours montre que la loi de Beer n'est plus applicable au-delà de 10^{-3} équiv-g/l.

Ce dérivé est actuellement utilisé comme promoteur pour la polymérisation du styrène et des diènes.

M. A. Halbwachs a conçu le système de régulation de température et M. P. Martin a assuré la fabrication de l'évaporateur.

(*) Séance du 10 mai 1971.

([1]) V. Sinn, B. François, N. Mayer et J. Parrod, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 541.

([2]) H. Gilman et J. C. Bailie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 267.

([3]) Sigwalt, *Colloque de Strasbourg*, janvier 1970.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions argile-matière organique : Formation de complexes entre la montmorillonite et les acides stéarique et béhénique*
Note (*) de Mlle **Odette Sieskind** et M. **Guy Ourisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs montrent la possibilité de fixer les acides stéarique et béhénique sur les bords des cristallites de montmorillonite par un phénomène d'échange d'anions.

Parmi les nombreux composés organiques accumulés dans les sédiments, les acides gras présentent un intérêt particulier parce qu'on leur attribue l'origine d'une partie des *n*-paraffines [(1), (2)], à la suite d'un craquage thermocatalytique en présence d'argile.

La simulation au laboratoire de telles réactions confirme en partie ce point de vue [(3), (4), (5)]. Mais le rôle de l'argile dans ces réactions n'est pas encore bien précisé.

Les acides gras seraient d'abord fixés sur l'argile, par exemple la montmorillonite, et la dégradation du complexe formé produirait les hydrocarbures. Le choix de la montmorillonite n'est pas arbitraire : cette argile, dont l'activité catalytique est bien connue, se trouve fréquemment dans les sédiments récents (6) et peut donc être au contact des acides gras et de leurs dérivés pendant la formation du dépôt.

La formation de complexes entre la montmorillonite-Ca et les acides gras a déjà été signalée par Brindley et Moll (7) qui ont suivi ces réactions au moyen des rayons X. D'après ces auteurs, les molécules des acides gras de C_{10} à C_{18} peuvent pénétrer, au-dessus du point de fusion, entre les feuillets de la montmorillonite préalablement déshydratée. L'acide en C_{20} n'a pas pu être fixé sur l'argile pour des raisons d'encombrement stérique. Les complexes réguliers ainsi formés sont détruits à température ordinaire. Des solvants tels que l'éthanol permettent l'extraction de l'acide.

Au cours de nos recherches sur la dégradation thermocatalytique des acides gras, nous avons également constaté que la montmorillonite, même non déshydratée, était susceptible de retenir une certaine quantité de ces produits même après extractions répétées aux ultrasons par le mélange de benzène et de méthanol (3 : 1).

La formation de tels complexes, stables à la température ordinaire et résistant à l'action des solvants, doit impliquer un mécanisme de réaction différent de celui invoqué par Brindley et Moll. Nous essayerons de l'établir dans ce qui suit.

Matières premières utilisées. — *Montmorillonite :* Montmorillonite brute de Camp-Berteaux (teneur en matière organique $\leqq 0,5\%$ après traitement au perhydrol et extraction aux ultrasons par le benzène).

Acides gras : Stéarique (C_{18}, F 69°C) et béhénique (C_{22}, F 80°C) « Fluka » purissimum, repurifiés avant emploi, pureté contrôlée par chromatographie gazeuse des esters méthyliques.

Solvants : Produits « Merck » p. a., redistillés avant emploi.

FORMATION DES COMPLEXES. — Un mélange de 500 mg d'un acide gras et de 5 g de montmorillonite, finement broyés ensemble dans un mortier, est introduit dans une ampoule en verre que l'on scelle sous vide. Celle-ci est chauffée 7 jours à 180°C.

En fin d'expérience, l'ampoule est ouverte à la température ordinaire et l'argile extraite à 40°C par le benzène aux ultrasons. Le résidu est séché sous vide à 40°C, puis étudié par diffraction des rayons X et spectrométrie infrarouge. Après destruction de la matrice minérale par l'acide fluorhydrique, l'acide gras en suspension est extrait au benzène et dosé par la méthode de Mc Carthy et Duthie ([8]).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les acides stéarique et béhénique sont fixés à raison de 20 et 21 méquiv respectivement par 100 g de montmorillonite calcinée à 1000°C.

L'étude par diffraction des rayons X montre qu'à humidité relative et à température ambiantes, la présence des acides gras en C_{18} et C_{22} ne modifie pas la position de la réflexion basale 001 de la montmorillonite : $d_{001} = 14,5 \pm 0,2$ Å, alors que dans les complexes interfoliaires de Brindley et Moll, cette valeur est égale à 16-17 Å. Les complexes montmorillonite-acide stéarique et montmorillonite-acide béhénique gonflent dans l'eau comme la montmorillonite non traitée. Dans ce cas $d_{001} = 19,4 \pm 0,3$ Å. Les acides gras ne sont donc pas logés dans l'espace interfoliaire, mais sont retenus en bordure des feuillets, aux limites des cristallites d'argile.

Dans le cas de la montmorillonite de Camp-Berteaux, le taux de fixation des acides gras, soit 20 méquiv/100 g d'argile calcinée, peut correspondre à la fois à la capacité d'échange de cations ([9]) et à la capacité d'échange d'anions à la périphérique de l'argile ([10]).

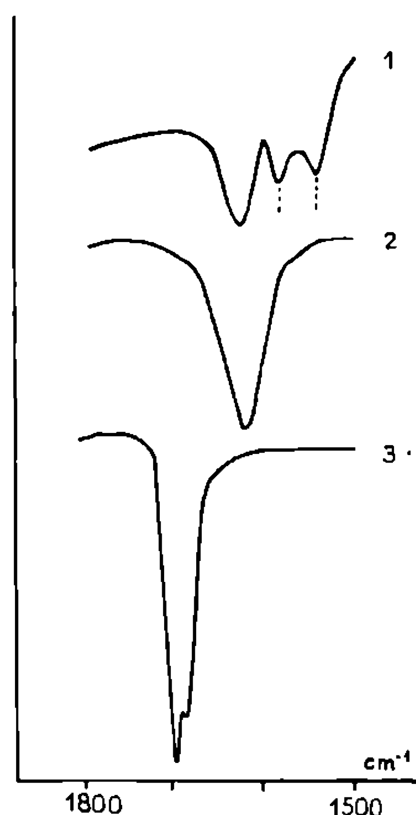
Deux mécanismes de réaction différents peuvent donc être envisagés pour expliquer la fixation des acides gras :

On peut supposer d'abord qu'il se produit une réaction d'échange entre les cations H^+ de l'acide et Ca^{++} de la montmorillonite brute (essentiellement calcique). Une telle réaction, favorisée par la présence de traces d'eau d'hydratation de l'argile, conduirait à la formation d'un savon calcique insoluble. L'acide gras serait dans ce cas lié à l'argile par l'intermédiaire de son sel de calcium, précipité aux bords des feuillets au moment de sa formation.

Si cette hypothèse était exacte, le remplacement de la montmorillonite brute par la montmorillonite-Na, dans les expériences de chauffage de

l'acide stéarique, devrait conduire à la formation de 20 méquiv de stéarate de sodium soluble dans l'eau. L'expérience infirme cette hypothèse :

L'excès d'acide stéarique (450 mg), présent en fin de chauffage, est extrait au benzène : cette solution benzénique ne contient que des traces de stéarate de sodium ($< 0,1$ mg); une certaine quantité d'acide stéarique ou de stéarate de sodium (4,2 méquiv/100 g de montmorillonite-Na calcinée) restent encore en présence de l'argile. Pour rechercher le stéarate de sodium, on extrait l'argile à l'eau distillée à 75°C. La solution aqueuse,



Spectres d'absorption infrarouge :
(1) du complexe montmorillonite-acide stéatique
(2) de la montmorillonite
(3) de l'acide stéarique

séparée de l'argile par centrifugation, est acidifiée par HCl et l'acide stéarique formé est extrait à l'éther. On ne trouve ainsi que 0,4 méquiv d'acide gras/100 g d'argile calcinée. La montmorillonite-Na fixe donc 3,8 méquiv d'acide stéarique/100 g d'argile calcinée; cet acide est récupéré, aux erreurs d'expériences près, après attaque par HF.

La montmorillonite-Na retient environ cinq fois moins d'acide gras que la montmorillonite brute. Cet effet inhibiteur des ions Na^+ a déjà été signalé par Wey ([11]) dans le cas de la fixation de l'acide phosphorique sur la montmorillonite.

D'autre part, les spectres d'absorption infrarouge du complexe montmorillonite-acide stéarique, de la montmorillonite et de l'acide stéarique (courbe 1, 2 et 3) entre 1500 et 1800 cm^{-1} (Spectromètre « Beckman » IR 12; films de 0,05 mm d'épaisseur obtenus sur lame « Irtran » 2 par évaporation lente, ou d'une suspension aqueuse d'argile, ou d'une solution benzénique d'acide gras) montrent que la fixation de l'acide gras sur la montmorillonite entraîne la disparition de la bande de vibration de valence du groupement

carbonyle à 1700 cm^{-1} et l'apparition d'un doublet à 1540 et 1570 cm^{-1} dans le domaine de vibration de valence des ions carboxylate. L'acide stéarique semble donc bien lié sous forme d'anion à la montmorillonite, l'observation du doublet à 1540 et 1570 cm^{-1} pouvant être due à une levée de dégénérescence à la suite de la formation d'un stéarate de surface.

Il résulte de ce qui précède que la montmorillonite brute ne retient pas les acides gras par l'intermédiaire de leur sel de calcium insoluble, mais vraisemblablement par un échange d'ions périphériques OH^-, en position octaédrique, contre des anions de l'acide gras.

Nos résultats diffèrent de ceux de Brindley et Moll, mais la contradiction n'est qu'apparente :

En effet, Brindley et Moll ont étudié la formation de complexes entre la montmorillonite et les acides gras par la seule technique des rayons X. Or la fixation des acides gras en bordure des feuillets ne modifie en rien la position des réflexions basales $00l$; elle n'a donc pas pu être observée par ces auteurs.

D'autre part, les complexes que nous avons étudiés par diffraction des rayons X ont toujours subi au préalable des extractions répétées par le benzène. D'après Brindley et Moll, l'acide fixé entre les feuillets est éluable et de ce fait il n'intervient pas dans les complexes que nous avons étudiés ici.

Ces complexes latéraux d'acides gras constituent une réserve de matière organique, susceptible de libérer à des températures plus élevées différents types de composés, notamment des hydrocarbures et des acides ramifiés, ainsi que nous le montrerons par ailleurs ([5]).

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) J. E. Cooper et E. E. Bray, *Geochem. Cosmochim. Acta*, 27, 1963, p. 1113.
(2) D. L. Lawlor et W. E. Robinson, *Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc.*, Abstracts, 10, 1965, p. 5.
(3) A. I. Bogomolov et K. I. Panina, *Trudy VNIGRI, Geokhim. Sbornik*, 6, 1960, p. 163.
(4) E. Eisma et J. W. Jurg, *VIIth World Petroleum Congress*, Mexico, 2, 1967, p. 61.
(5) O. Sieskind, 1971 (Résultats non publiés).
(6) G. Millot, *Géologie des Argiles*, Masson, Paris, 1964.
(7) G. W. Brindley et W. F. Moll, *Amer. Min.*, 50, 1965, p. 1355.
(8) R. D. Mc Carthy et A. H. Duthie, *J. Lipid Research*, 3, 1962, p. 117.
(9) R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1953.
(10) A. Weiss, A. Mehler et U. Hofmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 284, 1956, p. 245.
(11) R. Wey, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1955.

Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
Université Louis-Pasteur,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de l'éthanoanthracène optiquement actifs*. Note (*) de Mlle **Marie-Josèphe Brienne** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'acide dihydro-9.10 éthano-9.10 anthracène dicarboxylique-11.12 *trans* a été dédoublé ainsi que ses homologues diméthylés-9.10 et dichlorés-1.5. Par décarboxylation de ces derniers on aboutit aux dichloro-1.5 dihydro-9.10 éthéno (puis éthano)-9.10 anthracènes optiquement actifs.

Les composés qui font l'objet de la présente Note ont été préparés au cours d'une étude des relations éventuelles entre la géométrie moléculaire des molécules chirales et les caractéristiques comparées, à l'état cristallin, des formes racémiques et optiquement actives.

Les dérivés de l'éthano-9.10 anthracène qui possèdent une structure rigide pouvant donner lieu, par des substitutions appropriées, à des modifications dans les trois dimensions, devraient pouvoir permettre de faire varier, de façon contrôlable, les possibilités d'empilement compact de diverses molécules.

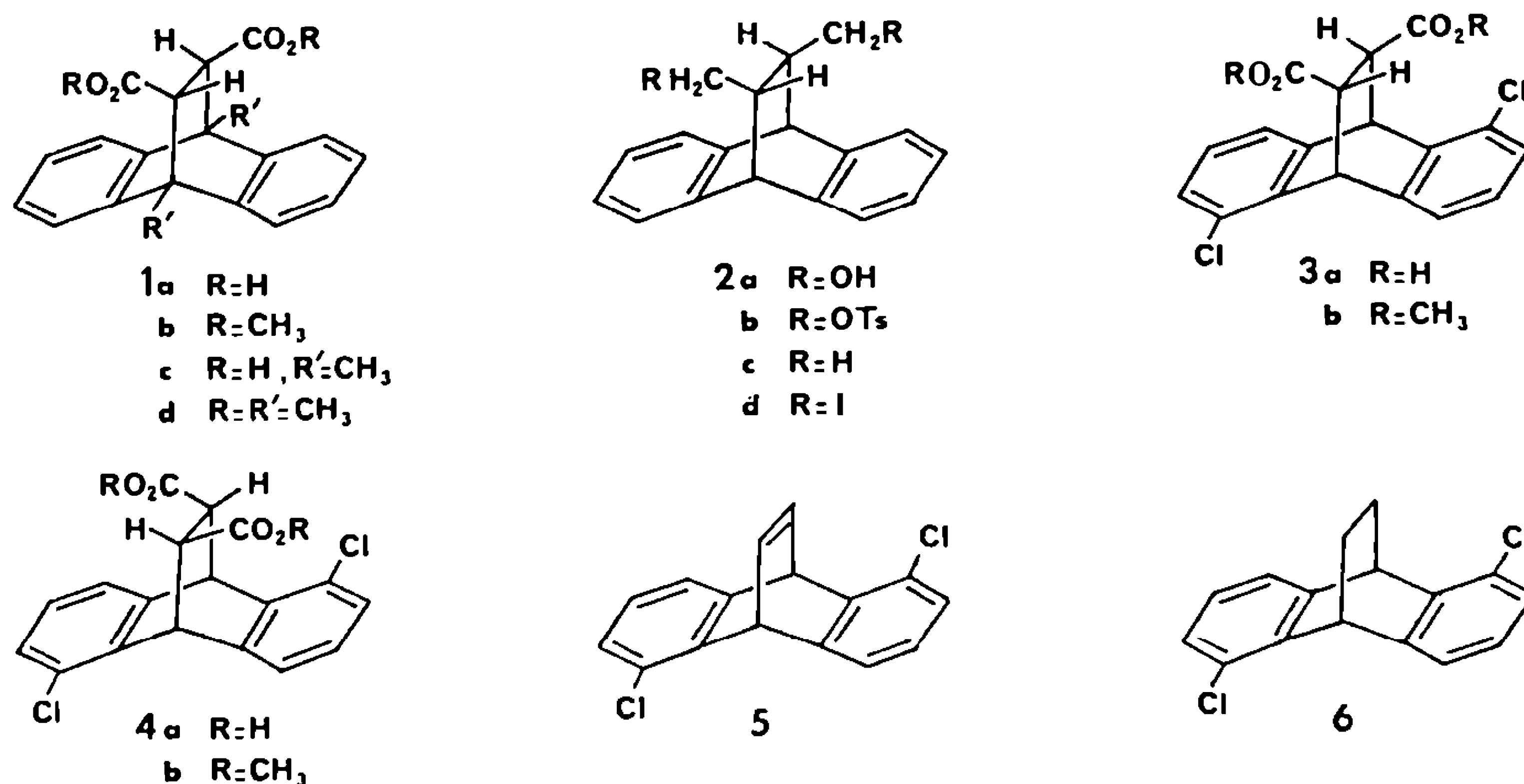
Dans un premier temps, nous avons choisi de construire quelques édifices moléculaires appartenant au groupe de symétrie C_2.

a. L'acide dihydro-9.10 éthano-9.10 anthracène dicarboxylique-11.12 *trans* **1** *a* [1] (obtenu par action de l'acide fumarique sur l'anthracène dans le xylène à reflux pendant 3 jours) a été dédoublé par l'intermédiaire de son sel de brucine. Après deux recristallisations dans l'alcool aqueux, on isole, après traitements, un acide F 225°, $[\alpha]_J^{26}$ — 5°,2 (éthanol, $c = 5$). A l'ester méthylique racémique **1** *b*, F 108-109° [1], correspond un ester actif, F 90°, $[\alpha]_J^{22}$ — 26°,1 (éthanol, $c = 2$). Cet ester est réduit en diol **2** *a* par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther [racémique : F 200° [2]; énantiomère : F 133°, $[\alpha]_J^{22}$ + 13°,8 (éthanol, $c = 1$)], puis transformé en ditosylate **2** *b* [racémique : F 130° [2]; énantiomère : F 149°, $[\alpha]_J^{22}$ + 30°,1 ($CHCl_3$), $c = 1$)].

Contrairement aux remarques de Walborsky [2] l'hydrogénolyse (par $LiAlH_4$ dans l'éther) de ce ditosylate en dihydro-9.10 diméthyl-11.12 éthano-9.10 anthracène *trans* **2** *c* [racémique : F 91°; énantiomère : F 88°, $[\alpha]_J^{22}$ — 43°,3 ($CHCl_3$, $c = 1$)] peut s'effectuer avec un rendement d'environ 50 % (après chromatographie sur plaque de silice). Cette hydrogénolyse est toutefois plus rentable si l'on opère sur le dérivé diiodé correspondant **2** *d* [racémique : F 197°; énantiomère : F 217°, $[\alpha]_J^{22}$ + 12°,0 ($CHCl_3$, $c = 1$)] préparé par action de l'iodure de sodium sur le tosylate **2** *b*.

b. La seconde série étudiée dérive de la précédente par l'adjonction de chlore sur les noyaux aromatiques.

Devant les difficultés imprévisibles (qui tiennent à la qualité très variable des zincs commerciaux) de la réduction selon Bergmann ([3]) de la dichloro-1.5 anthraquinone-9.10 en dichloro-1.5 anthracène, nous avons trouvé commode de préparer ce dernier en deux étapes : le traitement de la quinone par le borohydrure de potassium dans le méthanol ([4]) conduit quantitativement au mélange des dichloro-1.5 dihydro-9.10 anthracènediols-9.10 correspondants *cis* et *trans* [([3]), ([5])] qui, par ébullition dans l'acide acétique aqueux, en présence de zinc fournit le dichloro-1.5 anthracène (F 190°) avec un rendement de 80 %.



Par condensation de ce dichloroanthracène avec le fumarate de méthyle, dans le chlorure de méthylène en présence de chlorure d'aluminium ([6]), on obtient un mélange de deux esters isomères. L'isomère prédominant (90 %), F 163°, séparable directement par cristallisation, fournit par saponification un acide F > 260°. Cet acide peut être dédoublé par l'intermédiaire de son sel de cinchonidine (dans l'éthanol). Après deux cristallisations et traitements on obtient un acide F > 260°, $[\alpha]_j^{22}$ — 114°,3 (dioxanne, $c = 1$) auquel correspond un ester méthylique, F 149°, $[\alpha]_j^{24}$ — 70°,3 (dioxanne, $c = 1$). Cet ester méthylique majoritaire (4,5 g) traité par le méthylate de sodium dans le méthanol (10 cm^3), de telle sorte qu'une grande partie du produit ne soit jamais dissoute, fournit un mélange contenant 90 % de l'autre isomère. A cet ester, F 191°, obtenu pur par recristallisation directe du mélange, correspond un acide, F > 260°, qui a été dédoublé par l'intermédiaire de son sel de brucine (quatre recristallisations dans l'éthanol). L'acide $[\alpha]_j^{22}$ + 176° (dioxanne, $c = 1$) est transformé par le diazométhane en ester F 149°, $[\alpha]_j^{22}$ + 168°,6 (dioxanne, $c = 1$).

Les résultats de l'équilibration de ces esters racémiques en présence de méthylate de sodium et en *milieu homogène* (65 % d'isomère, F 163° et 35 % d'isomère, F 191°) nous incitent à penser que c'est dans ce dernier

(F 191°) que les interactions entre les chlores et les fonctions carbométhoxy sont les plus importantes. Dans cette hypothèse l'ester F 191° correspond à la formule **3** *b* et l'ester F 163° à la formule **4** *b*. Les spectres de RMN de ces isomères seront discutés ultérieurement.

Les acides **3** *a* et **4** *a* lévogyres, traités par le tétracétate de plomb dans le dioxanne en présence de pyridine (7) (7 h à 50°) fournissent le dichloro-1.5 dihydro-9.10 航théno-9.10 anthracène **5** lévogyre, F 80°, $[\alpha]_J^{22}$ — 292° ($CHCl_3$, $c = 1$).

La même opération conduite sur les acides racémiques **3** *a* et **4** *a* fournit le dichloro-1.5 dihydro-9.10 éthéno-9.10 anthracène **5** racémique, F 150°.

Ces éthénoanthracènes, par hydrogénation catalytique, sont transformés en éthanoanthracènes correspondants **6** [racémique : F 113°; énantiomère : F 121°, $[\alpha]_J^{22}$ — 237° ($CHCl_3$, $c = 1$)].

c. Finalement, à partir du diméthyl-9.10 anthracène et du furamate de méthyle, nous avons obtenu le dihydro-9.10 diméthyl-9.10 éthano-9.10 anthracène dicarboxylate-11.12 de méthyle 1 *d*, F 195° (8). L'acide correspondant **1** *c* (F > 260°) a été également dédoublé par la brucine dans l'éthanol aqueux (trois cristallisations) : F $\simeq$ 240°, $[\alpha]_J^{22}$ + 20°,1 (éthanol, $c = 1$); ester méthylique : F 125°, $[\alpha]_J^{25}$ + 8°,0 (éthanol, $c = 1$).

La détermination de la configuration absolue de ces différents produits, en particulier par l'examen de leurs dichoïsmes circulaires, fera l'objet d'une communication ultérieure.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) W. E. Bachmann et L. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1458.
(2) H. M. Walborsky, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1251.
(3) E. Bergmann et A. Weizmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1801.
(4) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1759.
(5) S. J. Cristol, W. Barasch et C. H. Tieman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 583.
(6) P. Yates et P. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4436.
(7) N. B. Chapman, S. Sotheeswaran et K. J. Toyne, *Chem. Comm.*, 1965. p. 214.
(8) J. Sauer, H. Wiest et A. Mielert, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3183.

Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
associé au C. N. R. S.,
place Marcelin-Berthelot,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène en présence de sels métalliques. Obtention de benzoates de pinocarvyle.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Villenave** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec l'α-pinène en présence de certains sels métalliques conduit à la formation d'un mélange de benzoates isomères. Si les esters de verbényle sont les dérivés attendus, l'obtention de quantités importantes de benzoates de pinocarvyle constitue un résultat très inhabituel.

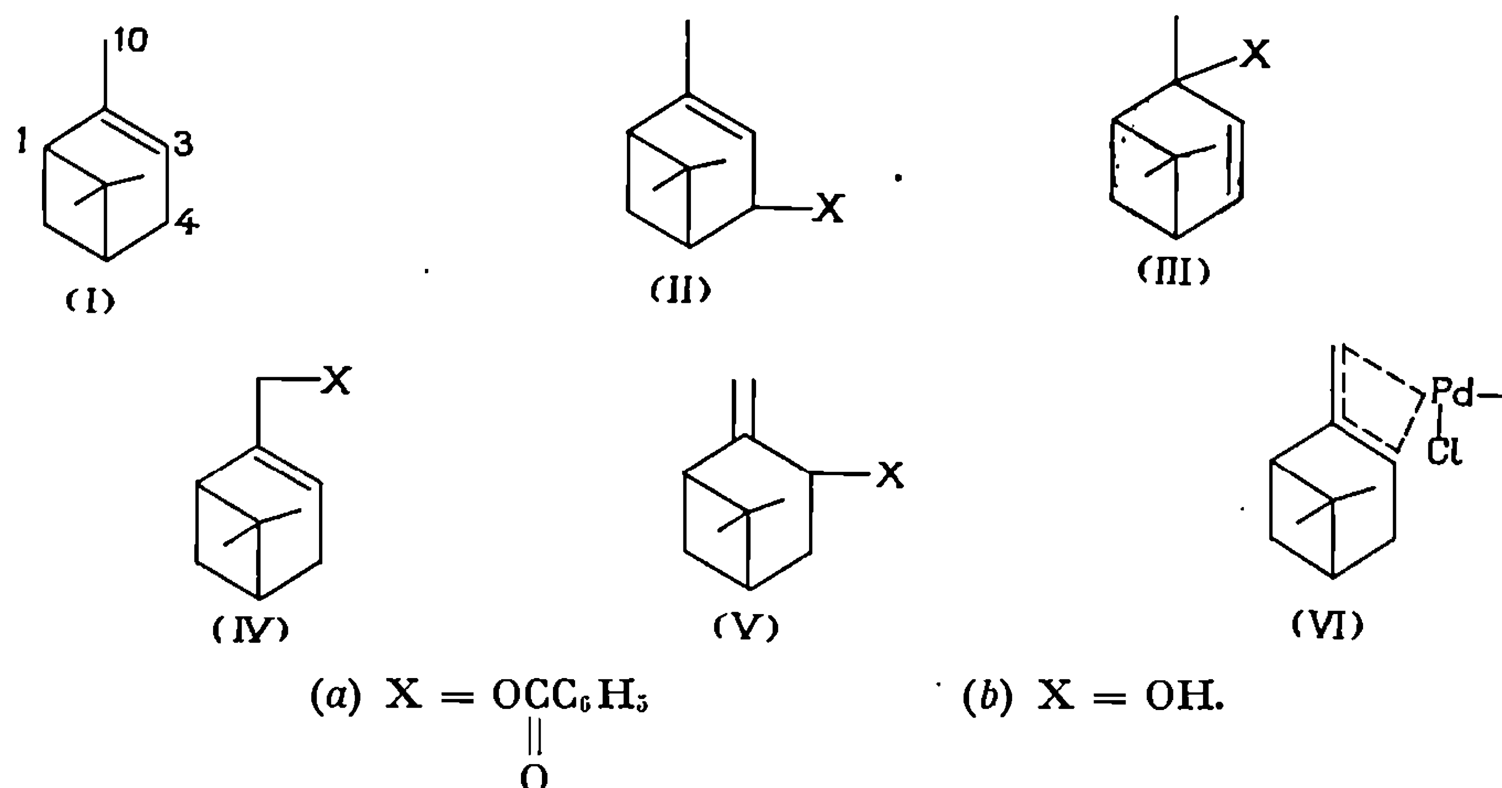
La réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec le β-pinène en présence de sels métalliques permet, suivant le choix du catalyseur, de préparer directement les benzoates de pinocarvyle (V *a*) et, donc, les pinocarvéols (V *b*) à partir de l'oléfine [1]. Le sel métallique choisi doit pouvoir facilement réduire le perester dans une première phase de réaction et sa forme oxydée doit pouvoir être facilement réduite dans une dernière phase. Ce comportement est surtout le fait des sels cuivreux. L'entité oxydée dans la dernière phase est un radical allylique formé, au cours d'une phase intermédiaire, par transfert de chaîne d'un radical libre *t*-butoxy. Lorsque le catalyseur est un sel de métal de transition capable de former des complexes π-allyliques relativement stables, les résultats sont très proches de la spécificité signalée par Kharasch pour les oléfines terminales [2].

L'étude de la réaction de l'α-pinène (I) permet d'effectuer un certain nombre de comparaisons et de préciser quelques points. La molécule d'α-pinène présente deux positions d'attaque allylique possibles et il a été montré que l'arrachement d'hydrogène est environ dix fois plus facile sur le carbone 4 que sur le carbone 10 [3].

L'attaque en 4 conduit ici à la formation de benzoates de verbényle (II *a*) et de pinène-3-yle-2 (III *a*) si le radical allylique intervient. Toutefois, dans les conditions de la réaction, les benzoates de pinène-3-yle-2 sont isomérisés en benzoates de verbényle et, après saponification, indépendamment de toute notion de spécificité, l'attaque radicalaire en 4 conduit aux verbénols (II *b*). L'arrachement d'hydrogène en 10 conduit à la formation de benzoates de myrtényle (IV *a*) et de pinocarvyle (V *a*) si le radical allylique intervient. Si l'on essaie, dans ces conditions, de prévoir les résultats de la réaction, on peut attendre que le mélange saponifié contienne surtout les verbénols et environ 10 % de l'ensemble myrténol (IV *b*) et pinocarvéols (V *b*) [4].

Dans un précédent Mémoire [5], nous avions signalé que la réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec l'α-pinène en présence de bromure cuivreux conduisait à une quantité anormalement élevée de benzoates de pinocarvyle. Estimant très improbable que l'arrachement d'hydrogène sur le carbone primaire 10 puisse être facilité dans le seul cas particulier de la

réaction avec les peresters, nous émettions l'hypothèse de l'intervention d'un second type de transfert de chaîne parallèle à l'arrachement d'hydrogène. L'addition d'un groupement benzoyloxy sur la double liaison, suivie d'une élimination d'hydrogène, peut en effet justifier la formation de pinocarvéols.



L'étude de la réaction du β-pinène ayant attiré notre attention sur le rôle important que pouvaient jouer des complexes π-allyliques dans l'orientation, nous avons recherché une influence possible de tels complexes dans le cas de l'α-pinène. Après quelques essais utilisant des sels métalliques dont le couple d'oxydoréduction présente un potentiel normal apparemment moins favorable que celui du cuivre, nous avons été amenés à envisager l'activité catalytique de mélanges de sels de cuivre et de sels de métaux bons complexants π-allyliques tels que ceux de nickel et surtout de palladium.

Le tableau suivant donne les principaux exemples de nos résultats expérimentaux. Toutes les réactions sont effectuées à 80°C (3 à 4 h) sauf lorsque le catalyseur est le chlorure de cobalt pour lequel la température (100° C) et la durée de la réaction (8 à 9 h) sont plus élevées. Suivant

Catalyseur	Rendement (%)	Verbénols (%)	Pinocarvéols (%)	Myrténol (%)
Cu_2Br_2 [5]	72	58	37	5
$CoCl_2$	38	71	10	19
$NiCl_2$ ou $PdCl_2$	Pas de formation d'ester après 15 h de réaction			
$NiCl_2 + Cu_2Br_2$	75	47	48	5
$PdCl_2 + Cu_2Br_2$	75	19	76	5

la nature du catalyseur, nous donnons le rendement en benzoates de verbényle, myrtényle et pinocarvylc calculé par rapport au perester et les pourcentages relatifs en verbénols, pinocarvéols et myrténol dans le mélange réactionnel saponifié.

Comme dans le cas du β-pinène, on retrouve l'importance de l'aptitude du catalyseur à subir facilement des réactions d'oxydation puis de réduction. L'orientation vers la formation de quantités importantes de pinocarvéols est plus nette lorsque l'on adjoint au sel de cuivre un sel de nickel ou de palladium. Ces derniers n'ayant, seuls, aucune activité catalytique, le renforcement de l'orientation fournit une preuve de l'existence d'un processus réactionnel parallèle, différent d'un arrachement d'hydrogène en 10.

Les résultats d'études récentes ([6]) montrent que, sous certaines conditions, l'α-pinène et le β-pinène donnent le même complexe π-allylique stable avec le palladium'' (VI).

La formation d'un tel complexe, en compétition avec le processus en trois étapes permet d'expliquer l'obtention de grandes quantités de pinocarvéols. La compétition ne porte du reste que sur les deux premières étapes, l'oxydation du radical allylique par transfert du groupement benzoyloxy lié au sel de cuivre restant la même.

Avec le β-pinène, nous avons indiqué que la « stabilisation » de la double liaison juxtacyclique, moins substituée, peut être expliquée, lors de l'oxydation du complexe π-allylique, par des considérations de densité électronique ([7]). La complexation π intervenant par recouvrement d'orbitales π du système allylique avec des orbitales *d* du métal, on peut penser que « le volume » des orbitales *d*, justifie une dissymétrie du complexe allylique et une évolution conservant plus facilement la position externe de la double liaison. Cette explication trouve ici une confirmation dans le fait que l'utilisation du sel de palladium (même configuration électronique que le nickel mais rayon ionique supérieur) augmente la quantité de pinocarvéols.

La réaction du perbenzoate de *t*-butyle avec l'α-pinène en présence de sels métalliques conduit donc à un mélange d'esters mais, en choisissant un catalyseur susceptible de subir des réactions d'oxydation puis de réduction et apte à former des complexes π-allyliques assez stables, il est possible d'obtenir des quantités importantes d'ester de pinocarvyle. Il y a là une voie de synthèse, très inhabituelle en série terpénique, d'un dérivé à double liaison juxtacyclique à partir de l'α-pinène.

(*) Séance du 3 mai 1971.

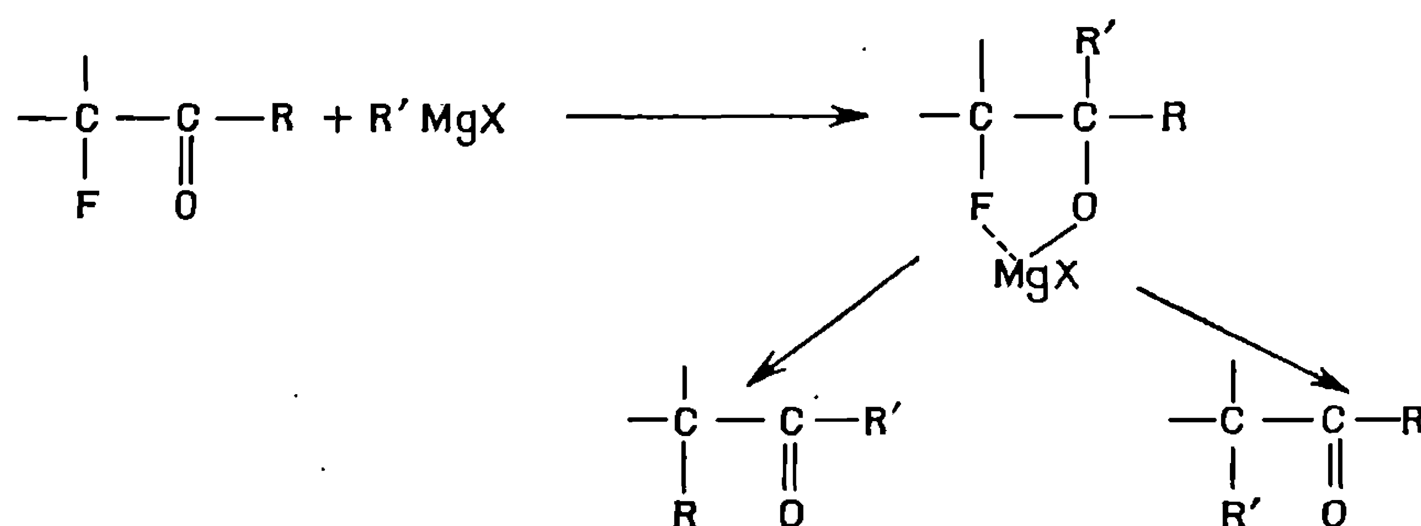
(1) R. LALANDE et J. J. VILLENAVE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1825.
(2) M. S. KHARASCH et G. SOSNOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 756.
(3) R. LALANDE et C. FILLIATRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 792.
(4) On obtient des mélanges des isomères *cis* et *trans* pour les pinocarvéols et les verbénols mais les dérivés *trans* sont dans des proportions supérieures à 90 % quel que soit le catalyseur.
(5) J. J. VILLENAVE, H. FRANÇOIS et R. LALANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 599.
(6) K. DUNNE et F. J. MC QUILLIN, *J. Chem Soc.*, (C), 1970, p. 2200.
(7) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New-York, 1958, p. 352.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les esters et les cétones α, α-fluorohalogénés.* Note (*) de MM. **Elias Elkik**, **Maurice Le Blanc** et **Hamid-Assadi Far**, présentée par M. Henri Normant.

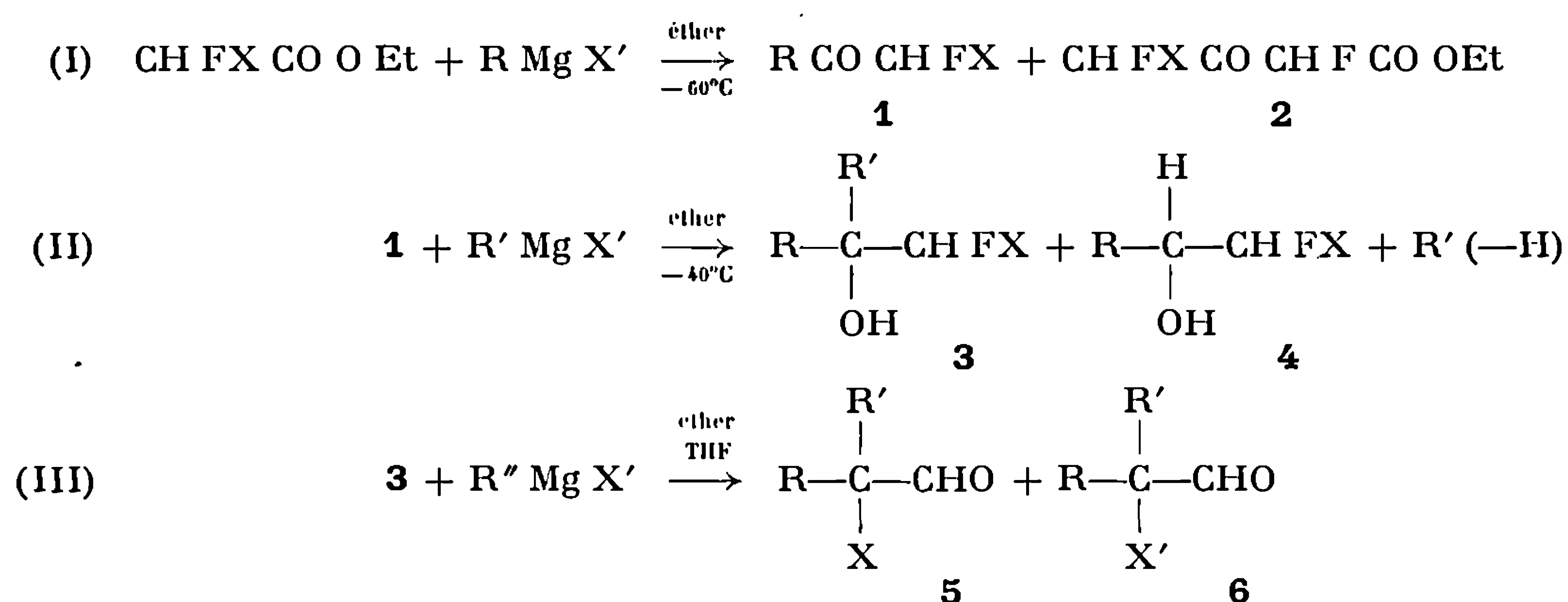
La réactivité des esters et des cétones α, α-fluorohalogénés vis-à-vis des magnésiens se caractérise par une faible mobilité du fluor (contrairement aux monofluorés) et, dans certains cas, par un comportement voisin de celui de leurs analogues perfluorés.

Nous avons établi, dans de précédentes publications [(1), (2), (3)], que les esters et les cétones α-monofluorés donnent avec les organomagnésiens mixtes à — 60°C des réactions d'addition normales. A température plus élevée (ou même à — 60°C si le fluor est en position benzylique), le fluor est substitué. La réaction est résumée dans le schéma ci-dessous, dans le cas des cétones :



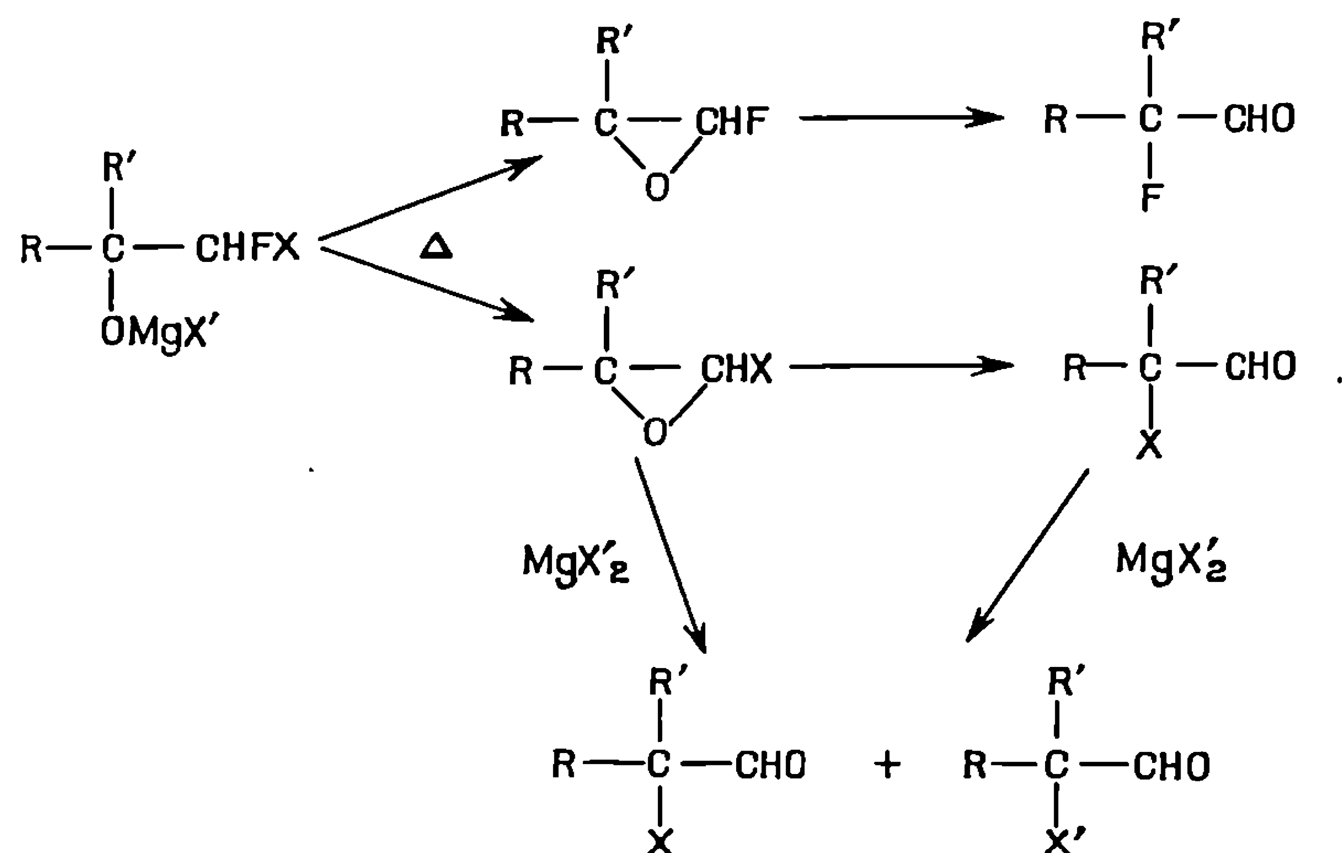
Le passage par un époxyde intermédiaire a été exclu. La nature des produits de transposition dépend de l'aptitude migratrice de R et R'.

Certaines observations [(4), (5)] montraient que la présence d'un halogène géminé au fluor diminuait notablement la mobilité de celui-ci en présence du magnésium. Nous avons entrepris une étude plus systématique de ce phénomène avec quelques esters et cétones fluorochlorés ou bromés, dont certains étaient déjà connus [(6), (7)]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le schéma suivant :



La réaction (I) (addition inverse d'un léger défaut de magnésien) conduit presque toujours à 1 avec un rendement de l'ordre de 55 %, l'ester non entré en réaction étant presque intégralement récupéré (X = Cl, R = benzyle, isobutyle, cyclohexyle; X = Br, R = benzyle, isobutyle, *n*-heptyle, phényle). On n'observe jamais d'alcool tertiaire, bien que la cétone 1 soit plus réactive que l'ester, ce que nous avons pu montrer par réaction compétitive. Il est vraisemblable qu'après addition d'une molécule de magnésien sur l'ester, l'hémiacétal magnésien formé est assez fortement stabilisé par la présence des halogènes sur le carbone voisin. L'alcool tertiaire est obtenu en effectuant la réaction entre 0 et 20°C ([4]), température à laquelle cet hémiacétal doit se détruire pour libérer la cétone. Le β-cétoester 2 n'a été observé que dans un cas (X = Br, X' = Br, R = isobutyle), où il est le produit prépondérant. Sa formation peut s'expliquer par l'énolisation préalable de l'ester avec arrachement d'halogène positif. Ce phénomène, surtout connu pour les cétones α-bromées [([8]), ([12])], a été observé par Nouri sur le dichlorophénylacétate d'éthyle ([13]). L'énolate magnésien ainsi formé se condense ensuite sur l'ester de départ encore présent pour conduire à 2. L'influence du groupement hydrocarboné du magnésien sur cette pseudoénolisation est en cours d'étude.

Les cétones 1 conduisent aux alcools tertiaires 3 par action des magnésiens non réducteurs [R = phényle, benzyle, X = Cl, Br, R' = méthyle, et références ([4]) et ([6])]. Avec des magnésiens même assez peu réducteurs (R' = éthyle, R = benzyle, X = Br; R = isobutyle, X = Cl), les cétones 1 se comportent comme les cétones perfluorées [([9]), ([10])], et l'alcool de réduction 4 est le produit principal. Ces alcools secondaires sont aisément préparés par action de $Li\,Al\,H_4$ sur 1.



Les alcoolates magnésiens formés à partir de 3 [réaction (III)] s'isomérisent par chauffage à reflux du THF en aldéhydes halogénés 5 et 6. Le

fluor est donc totalement éliminé, mais beaucoup plus difficilement qu'en série monofluorée. Le squelette carboné de l'alcool de départ est conservé. La réaction ne suit donc pas le même cours qu'en série monohologénée ou monofluorée [réf. cit. dans (3)].

Ce travail préliminaire ne permet pas de proposer avec certitude un mécanisme pour la réaction (III), mais la présence de 5 et 6 ne peut s'expliquer que par la formation intermédiaire d'un époxyde halogéné ou fluoré (non observable par RMN) réagissant très rapidement avec les halogénures de magnésium apparaissant lors de sa formation.

On sait que des chloroépoxydes du même type conduisent aux aldéhydes bromés par action de $MgBr_2$ (11). Deux points restent à préciser : l'étape dans laquelle le fluor est éliminé et le mécanisme exact du passage de l'époxyde à l'aldéhyde. Ils feront l'objet de travaux ultérieurs.

Tous les produits obtenus ont été identifiés par spectroscopie RMN du proton et du fluor et, dans certains cas, par spectroscopie de masse ou par comparaison à des composés obtenus par synthèse indépendante.

(*) Séance du 10 mai 1971.

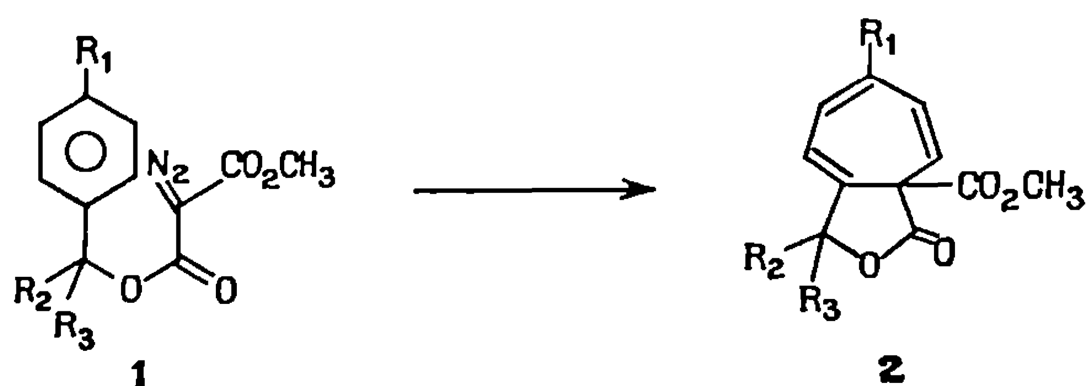
(1) E. Elkik et H. Assadi-Far, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 333.
(2) E. Elkik, M. Le Blanc et A. Vailatti, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 246.
(3) E. Elkik et H. Assadi-Far, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1970, p. 991.
(4) E. D. Bergmann et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4174.
(5) J. Cantacuzene et J. M. Normant, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 748.
(6) J. A. Young et P. Tarrant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2432; B. Englund, *Org. Synth.*, 34, p. 16 et 49.
(7) F. Bergmann, A. Kalmus et S. Vromen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2494.
(8) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, New York, Prentice Hall, 1954, p. 189-196.
(9) E. T. Mac Bee, O. R. Pierce et J. F. Higgins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1736.
(10) O. R. Pierce, J. C. Siegle et E. T. Mac Bee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6324.
(11) A. Kirrmann et R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3213.
(12) R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2813.
(13) R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3178.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de « Réactions sélectives »,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement de Wolff de diesters diazomaloniques.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Henry Ledon** et **Gérard Linstrumelle**, présentée par M. Henri Normant.

Des transpositions de Wolff ont été mises en évidence par photolyse ou thermolyse du diazomalonate de diméthyle et de diazomalonates mixtes de méthyle et de benzyles substitués. Le diazomalonate de diméthyle par photolyse dans un alcool conduit aux méthoxymalonates mixtes de méthyle et d'alcoyle **8**, parmi d'autres produits **6**, **7**, **9**. Par photolyse dans le tétrahydrofuranne en présence d'eau il donne 45 % d'acide méthoxycarbonyl méthoxy acétique. La décomposition catalysée par le cuivre, dans un alcool donne seulement le produit d'insertion sur la liaison O—H, **7**.

Dans une précédente Communication [1] nous avions décrit la réactivité des carbénoïdes issus de la décomposition, en présence de cuivre et de sels de cuivre, de diazomalonates mixtes de méthyle et de benzyles substitués **1**. Ces carbénoïdes avaient produit un agrandissement du noyau aromatique en conduisant à des lactones cycloheptatriéniques, **2**.



(*a*) $R_1=R_2=R_3=H$

(*b*) $R_1=R_3=H$, $R_2=CH_3$

(*c*) $R_1=H$, $R_2=R_3=CH_3$

(*d*) $R_1=OCH_3$, $R_2=R_3=H$

Nous avons aussi étudié la réactivité des carbènes issus de la décomposition photochimique et thermique de ces diazomalonates. Les carbènes ainsi obtenus n'attaquent pas le noyau aromatique. Irradié dans le benzène, le diazomalonate mixte de méthyle et de benzyle *a* conduit, parmi plusieurs produits, à un mélange de benzyloxy acétate de méthyle **3** *a* et de méthoxy acétate de benzyle **4** *a*. Leur formation pouvait s'expliquer par un réarrangement de Wolff [2]. Si ce réarrangement vient d'être observé lors de la photolyse d'esters diazoacétiques [[3] à [7]] il n'avait pas encore été signalé dans le cas des diazomalonates.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence et étudié ce réarrangement par voies photochimique et thermique sur différents diazomalonates.

1. Le diazomalonate mixte de méthyle et de benzyle **1** *a* :

a. par irradiation [8] dans le benzène humide conduit après extraction à la soude et acidification à une fraction acide qui est décarboxylée.

On obtient ainsi un mélange équimoléculaire de benzyloxyacétate de méthyle **3** *a* et de méthoxy acétate de benzyle **4** *a*. Ces produits sont identifiés par chromatographie en phase vapeur (CPV) et par comparaison de leurs spectres infrarouge et RMN avec ceux d'échantillons authentiques :

— benzyloxyacétate de méthyle **3** *a* [obtenu par estérification au diazométhane de l'acide benzyloxyacétique ([9])] : 1 755, 1 740, 745 et 695 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 3,67 (3 H, *s*); 3,98 (2 H, *s*); 4,55 (2 H, *s*); 7,30 (5 H); *m/e* = 180, 136, 121, 107, 91;

— méthoxyacétate de benzyle ([10]) : 1 755, 1 730, 730 et 690 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 3,35 (3 H, *s*); 3,93 (2 H, *s*); 5,10 (2 H, *s*); 7,27 (5 H); *m/e* = 180, 91;

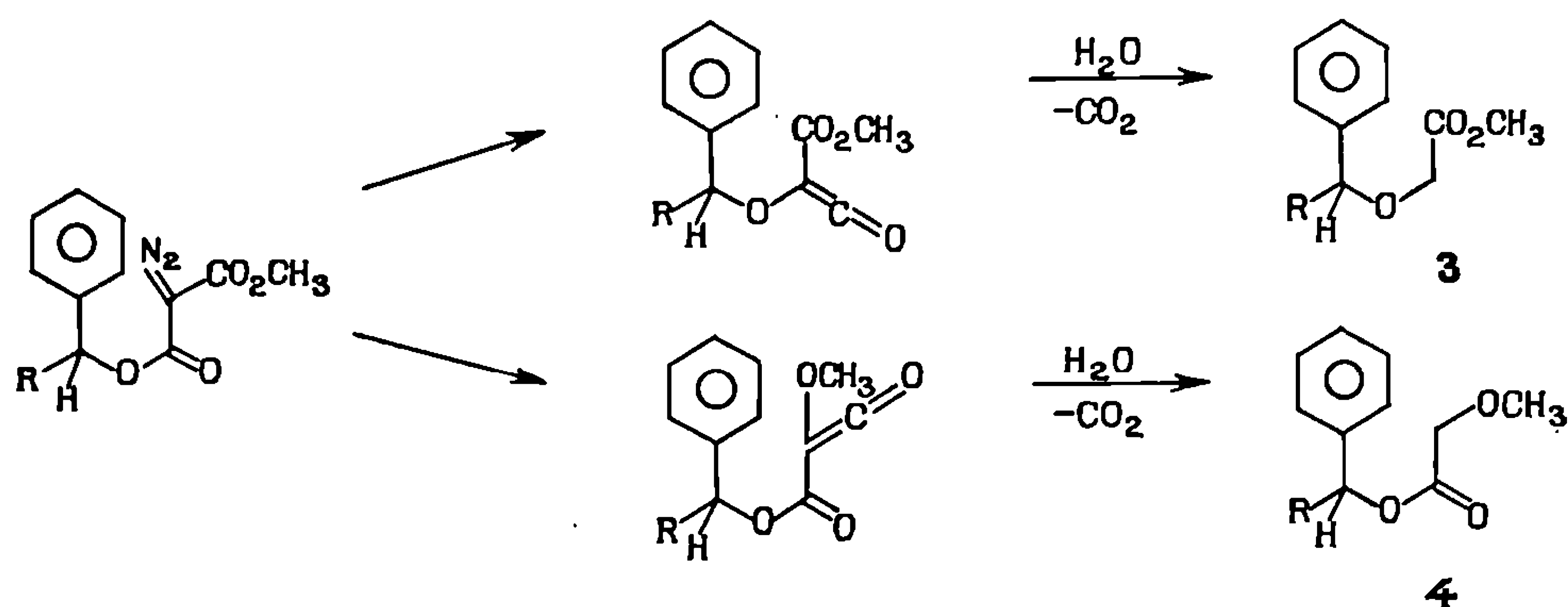
b. par chauffage à 150°C, en autoclave, dans le benzène humide, conduit, après évaporation du solvant et distillation, à 39 % d'un mélange équimoléculaire de benzyloxyacétate de méthyle **3** *a* et de méthoxyacétate de benzyle **4** *a*. On isole aussi 30 % d'hydroxymalonate mixte de méthyle et de benzyle, qui correspond au produit d'insertion du carbène sur la liaison O—H de l'eau.

2. Le diazomalonate mixte de méthyle et de phényl-1 éthyle **1** *b*, irradié dans le benzène humide conduit à 17 % d'un mélange équimoléculaire de (phényl-1 éthoxy) acétate de méthyle **3** *b* et de méthoxyacétate de phényl-1 éthyle **4** *b*. Les produits sont identifiés par CPV et par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles d'échantillons authentiques :

— (phényl-1) éthoxyacétate de méthyle : 1 755, 1 740, 760 et 700 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 1,45 (3 H, *d*, J 6,5 Hz); 3,63 (3 H, *s*); 3,82 (2 H, système AB, J 16 Hz); 4,55 (1 H, *q*, J 6,5 Hz); 7,25 (5 H, *s*); *m/e* = 194, 121, 105;

— méthoxyacétate de phényl-1 éthyle : 1 755, 1 735, 760 et 695 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 1,52 (3 H, *d*, J 6,5 Hz); 3,33 (3 H, *s*); 3,90 (2 H, *s*); 5,91 (1 H, *q*, J 6,5 Hz); 7,29 (5 H, *s*); *m/e* = 194, 105.

Il est ainsi montré que le carbène engendré par la décomposition photochimique du diazomalonate **1**, subit un réarrangement en deux cétènes qui après hydrolyse et décarboxylation conduisent aux esters 3 et 4 ([11]).



3. Le diazomalonate de diméthyle **5** :

a. irradié dans le tétrahydrofuranne contenant 10 % d'eau, conduit, après extractions, à une fraction acide qui est estérifiée au diazométhane. On obtient ainsi 45 % de méthoxymalonate de méthyle 1 765, 1 745, 1 290, 1 240, 1 200, 1 125 et 1 025 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 3,45 (3 H, *s*) ; 3,77 (6 H, *s*) ; 4,28 (1 H, *s*); identifié par CPV et par comparaison de ses spectres à ceux d'un échantillon authentique.

b. irradié dans l'éthanol, l'isopropanol ou le tertiobutanol conduit, au mélange d'esters **6**, **7**, **8**, **9**.

$$N_2{=}C\begin{matrix}\diagup CO_2CH_3\\ \diagdown CO_2CH_3\end{matrix} \xrightarrow[ROH]{h\nu} CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2CH_3\\ \diagdown CO_2CH_3\end{matrix} + RO{-}CH\begin{matrix}\diagup CO_2CH_3\\ \diagdown CO_2CH_3\end{matrix} + CH_3O{-}CH\begin{matrix}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2CH_3\end{matrix}$$

5 **6** **7** **8**

$$+ RO{-}CH\begin{matrix}\diagup CO_2R\\ \diagdown CO_2CH_3\end{matrix}$$

9

		6	**7**	**8**	**9**
(*a*)	$R{=}CH_3CH_2$...........	24 %	18 %	4 %	2,5 %
(*b*)	$R{=}(CH_3)_2CH{-}$........	33	9	2,5	3
(*c*)	$R{=}(CH_3)_3C{-}$..........	–	56	17	9

Les produits ont été séparés par CPV préparative et identifiés sans ambiguïté par l'examen de leurs spectres de RMN. Les rendements exprimés sont calculés d'après les diagrammes de CPV du produit distillé, après étalonnage interne. Le malonate de diméthyle **6** provient de l'arrachement d'hydrogène au solvant, par le carbène issu de **5**. Une proportion plus forte est obtenue par photolyse dans l'isopropanol, celui-ci étant meilleur donneur d'hydrogène ([12]). L'absence de malonate de diméthyle parmi les produits de photolyse dans le tertiobutanol est en accord avec les résultats obtenus dans le cas du bis-(phényl-sulfonyl) diazométhane ([13]) et pourrait être expliquée par un mécanisme dipolaire 1-3 ([14]). L'insertion du carbène sur la liaison O—H de l'alcool conduit à l'alcoxymalonate de méthyle **7**. L'ester **8** provient de l'addition du solvant au cétène formé par transposition de Wolff. Contrairement à l'irradiation dans le tétrahydrofuranne, les rendements en produits réarrangés sont faibles. L'alcoxymalonate mixte de méthyle et d'alcoyle **9** provient d'une transestérification [([5]), ([6])];

c. par décomposition en présence de cuivre au sein d'une solution d'isopropanol dans le toluène on n'observe pas de réarrangement de Wolff mais un mélange (87/13) d'esters **7** *b* et **9** *b* avec 86 % de rendement;

— par décomposition en présence de cuivre au sein d'une solution de méthanol dans le toluène, on obtient 67 % de méthoxymalonate de méthyle pur;

— par décomposition en présence de cuivre, au reflux de l'acide acétique on obtient 58 % d'acétoxymalonate de diméthyle caractérisé par ses propriétés spectrales : 2 980, 1 750, 1 440, 1 375, 1 215, 1 100 et 1 025 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ = 2,16 (3 H, *s*); 3,80 (6 H, *s*); 5,40 (1 H, *s*); *m/e* = 190, 159, 148, 131.

En conclusion, par le choix des conditions expérimentales de décomposition des esters diazomaloniques, il devient possible de diriger sélectivement la réactivité du carbène ou du carbénoïde dans une direction déterminée.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) H. Ledon, G. Cannic, G. Linstrumelle et S. Julia, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3971.

(2) W. Kirmse, *Carbene, Carbenoïde und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, 1969, et références citées.

(3) J. Shafer, P. Baronowsky, R. Laursen, F. Finn et F. H. Westheimer, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 421.

(4) H. Chaimovich, R. J. Vaughan et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4088.

(5) O. P. Strausz, Thap Do Minh et H. E. Gunning, *J. Amer. Chem., Soc.*, 90, 1968, p. 1660.

(6) Thap Do Minh, D. P. Strausz et H. E. Gunning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1261.

(7) G. O. Schenck et A. Ritter, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3189.

(8) Lampe « Hanovia », haute pression, 450 W, munie d'un filtre de « pyrex ».

(9) H. O. Fisher et B. Gohlke, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 3971.

(10) B. Rothstein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 2167.

(11) Dans ces irradiations, les lactones cycloheptatriéniques **2** n'ont pas été trouvées parmi les produits de la réaction. Inversement, lors de la décomposition catalysée par le cuivre des diazomalonates **1**, on n'observe pas la formation des esters **3** et **4**.

(12) A. Padwa et R. Layton, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2167.

(13) J. Diekmann, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2272.

(14) F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch et S. T. Konstas, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 409.

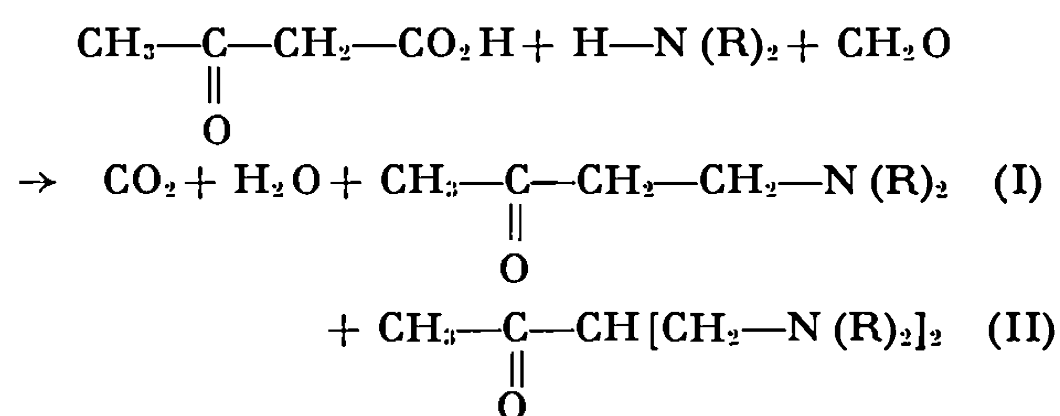
Équipe de Recherche n° 12
du C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse de Produits naturels
de l'E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de cétones et d'esters α-éthyléniques β-aminés.* Note (*) de MM. **Guy Adrian** et **Daniel Weber**, présentée par M. Henri Normant.

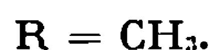
La réaction des amines secondaires sur l'acide acétoacétique et le monoester éthylique de l'acide malonique en présence de formaldéhyde conduit principalement à la formation de cétones et d'esters aminés α-insaturés.

Nous avons récemment montré ([1]) que les amines secondaires et le formaldéhyde réagissaient avec l'acide cyanacétique pour former des dialcoylaminométhyl-2 propènenitriles.

Mannich et Curtaz ([2]) ont étudié la condensation de l'acide acétoacétique avec la diméthylamine en présence de formaline, ces trois réactants étant pris en proportions équimoléculaires. Les aminocétones (I) et (II) ont été isolées sous forme de chlorhydrates.

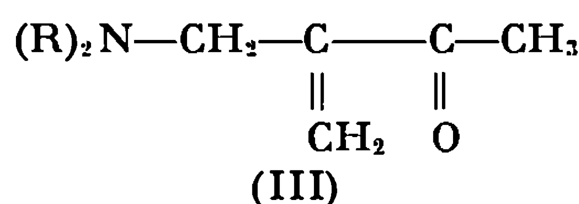


avec



Plus récemment, Sczantay et Rohaly ([3]) étudiant la même condensation obtiennent 18 % de produit aminé non identifié.

Dans cette préparation, nous avons utilisé deux moles de formaline par mole de sel de sodium de l'acide acétoacétique et de chlorhydrate d'amine en solution aqueuse. Le pH du milieu doit être maintenu entre 6 et 7 par addition continue d'acide chlorhydrique pour que la décarboxylation s'effectue régulièrement. Nous obtenons deux produits aminés (II) et (III).



avec

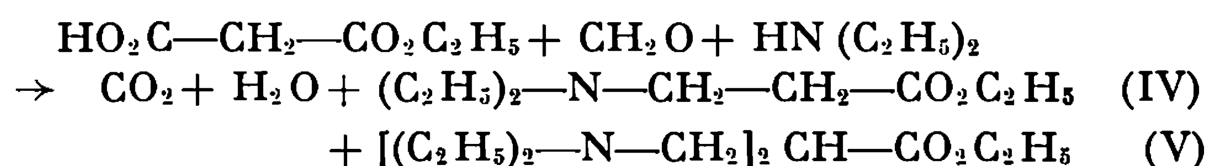


Les β-aminocétones normalement attendues (I) ont été préparées suivant la réaction de Mannich classique ([4]). La comparaison des propriétés

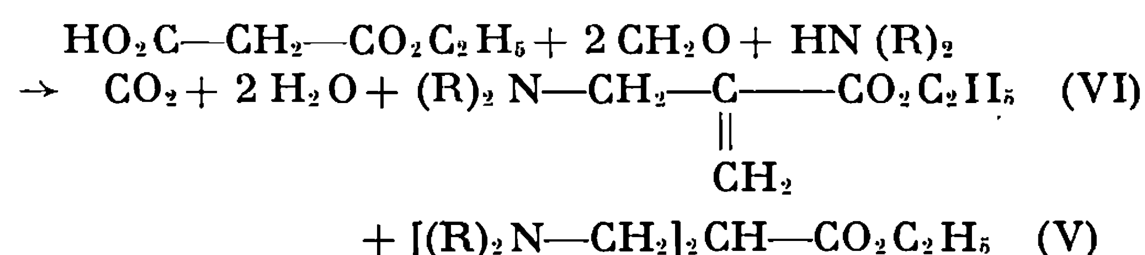
physiques et des spectres infrarouges avec ceux de (III) montrent bien la présence dans ces derniers d'une fonction cétone α-éthylénique (fréquences d'absorption à 1683 et 1635 cm^{-1}).

Les dialcoylaminométhyl-3 butène-3 one-2 (III) sont peu connues [(5), (6)]. Cardwell les a obtenues par chauffage des diaminocétones (II) avec de l'acide oxalique (5), toutefois, il n'a pas pu isoler (III *a*) à l'état pur. Nous avons préparé séparément les diaminocétones (II) par addition des amines secondaires correspondantes sur les liaisons éthyléniques activées de (III).

Mannich et Ritsert (7) ont étudié la condensation du monoester éthylique de l'acide malonique avec la diéthylamine en présence de formaldéhyde; deux produits aminés ont été obtenus :


$$HO_2C-CH_2-CO_2C_2H_5 + CH_2O + HN(C_2H_5)_2$$
$$\rightarrow CO_2 + H_2O + (C_2H_5)_2-N-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5 \quad (IV)$$
$$+ [(C_2H_5)_2-N-CH_2]_2CH-CO_2C_2H_5 \quad (V)$$

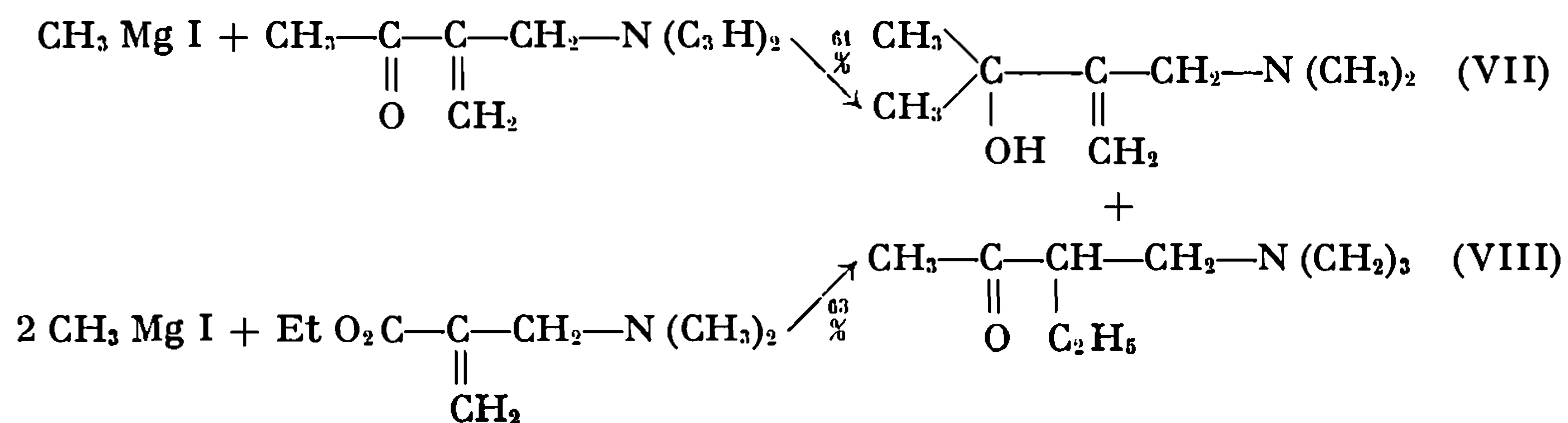
Nous avons fait réagir la diméthylamine et la diéthylamine dans les mêmes conditions qu'avec l'acide cyanacétique (1) :


$$HO_2C-CH_2-CO_2C_2H_5 + 2\,CH_2O + HN(R)_2$$
$$\rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + (R)_2N-CH_2-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CO_2C_2H_5 \quad (VI)$$
$$+ [(R)_2N-CH_2]_2CH-CO_2C_2H_5 \quad (V)$$

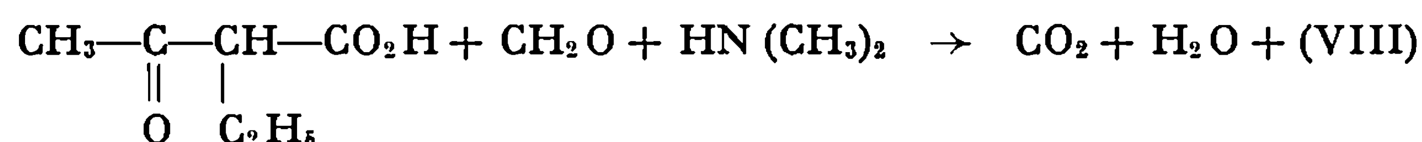
(*a*) $R = CH_3$ et (*b*) $R = C_2H_5$.

Les composés (VI *a*) et (VI *b*) présentent en infrarouge une absorption à 1725 cm^{-1} caractéristique de la fonction ester α-insaturée; ils ont été préparés selon (8) par action de l'α-bromométhylacrylate d'éthyle sur les amines secondaires. L'addition de la diméthylamine et de la diéthylamine sur les liaisons éthyléniques activées de (VI *a*) et (VI *b*) conduit aux diaminoesters (V *a*) et (V *b*) avec des rendements élevés.

L'iodure de méthylmagnésium en excès dans l'éther réagit sur (III *a*) et (VI *a*) pour conduire principalement à l'alcool tertiaire éthylénique (VII) (60 %) accompagné d'un peu de cétone (VIII) résultant de l'addition -1,4 (3 à 7 %).



La cétone (VIII) a été préparée par une autre voie [9]



(III *a*) Diméthylaminométhyl-3 butène-3 one-2, $C_7H_{13}NO$: Le mode opératoire est celui de [2], en utilisant deux moles de formaldéhyde à 30 % par mole de sel de sodium de l'acide acétoacétique et de chlorhydrate de diméthylamine; le pH de la solution est maintenu à 7 par addition continue d'acide chlorhydrique. Rdt 53,4 % à partir de la diméthylamine, à côté de 35 % de diaminocétone (II *a*); $É_{12}$ 57°; n_D^{22} 1,4465; d_4^{22} 0,890; R. M. 38,07 (calculé 38,22). N aminé % : calculé, 11,01; trouvé 11,04 (par protométrie à l'aide d'acide perchlorique en solution acétique).

(III *b*) Diéthylaminométhyl-3 butène-3 one-2, $C_9H_{17}NO$: Rdt 56 % à partir de la diéthylamine, à côté de 30 % de diamine (II *b*); $É_{14}$ 75° en accord avec [5]; n_D^{21} 1,4504; d_4^{21}0,882; R. M. 47,71 (calculé 47,52). N aminé % : calculé, 9,02; trouvé 8,95.

(II *a*) Diméthylaminométhyl-3 diméthylamino-4 butanone-2, $C_9H_{20}N_2O$: Rdt 88,5 %, par addition de diméthylamine en solution aqueuse sur (III *a*); $É_{12}$ 85° [[2], [10]]; n_D^{18} 1,4432.

(II *b*) Diéthylaminométhyl-3 diéthylamino-4 butanone-2, $C_{13}H_{28}N_2O$: Rdt 63,5 %, par addition de diéthylamine sur (III *b*). $É_{0,5}$ 71; n_D^{23} 1,4460 [[4], [5]].

(VI *a*) Diméthylaminométhyl-2 propène-2 oate d'éthyle, $C_8H_{15}NO_2$: Rdt 47,5 % à partir de la diméthylamine mise en réaction, à côté de 36 % de diamine (V *a*); $É_{30}$ 84°; n_D^{20} 1,4378; d_4^{20} 0,932, en accord avec [8].

(VI *b*) Diéthylaminométhyl-2 propène-2 oate d'éthyle, $C_{10}H_{19}NO_2$: Rdt 78 % à partir de la diéthylamine, à côté de 7 % de diamine (V *b*); $É_{13}$ 88°; n_D^{22} 1,4414; d_4^{22} 0,919, en accord avec [8].

(V *a*) Diméthylaminométhyl-2 diméthylamino-3 propanoate d'éthyle, $C_{10}H_{22}N_2O_2$: Rdt 92,8 % par addition de diméthylamine sur (VI *a*); $É_{13}$ 95°; n_D^{21} 1,4344; d_4^{21} 0,912; R. M. 57,90 (calculé 57,51). N aminé % : calculé, 13,85; trouvé, 13,83.

(V *b*) Diéthylaminométhyl-2 diéthylamino-3 propanoate d'éthyle, $C_{14}H_{30}N_2O_2$: Rdt 96 % par addition de diéthylamine sur (VI *b*); $É_{13}$ 130°; n_D^{20} 1,4412; d_4^{20} 0,896; R. M. 76,11 (calculé 76,11). N aminé % : calculé, 10,84; trouvé, 10,85.

(VII) Méthyl-2 diméthylaminométhyl-3 butène-3 ol-2, $C_8H_{17}NO$: Rdt 61 et 63 % à partir de (III *a*) et (VI *a*), purification par distillation

fractionnée; $É_{63}$ 86-87° n_D^{21} 1,4384; d_4^{21} 0,859; R. M. 43,81 (calculé 43,99). N aminé % : calculé, 9,78; trouvé, 9,78.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) G. ADRIAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 494.

(2) C. MANNICH et K. CURTAZ, *Archiv der Pharmazie*, 264, 1926, p. 741.

(3) C. SZANTAY et J. ROHALY, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1790.

(4) A. L. WILDS et C. H. SHUNK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 469.

(5) H. M. E. CARDWELL, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1056.

(6) S. A. VARTANYAN, V. N. ZHAMAGORTSYAN et E. G. MESROPYAN, *Izvest. Akad. Nauk arm. S. S. R. Serv. Khim. Nauk*, 10, n° 1, 1957, p. 65.

(7) C. MANNICH et K. RITSERT, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1116.

(8) J. DICKSTEIN, M. BODNAR et R. M. HOEGERLE, Brevet américain n° 3.094.554, 1963.

(9) C. MANNICH et M. BAUROTH, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1113.

(10) C. MANNICH et O. SALZMANN, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 506.

Chimie organique I,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Distribution,*
Nord.

BIOCHIMIE. — *Biosynthèse de l'haptoglobine par un système acellulaire de foie de Rat.* Note (*) de MM. **Jean Moretti** et **Serge Aliau**, transmise par M. Max Mousseron.

On décrit la composition du milieu dans lequel on met à incuber une suspension de microsomes et d'enzymes en présence d'acides aminés marqués. Les protéines synthétisées sont séparées par immunoélectrophorèse. L'haptoglobine est révélée sous forme de complexe avec l'hémoglobine, à la fois par l'activité peroxydasique de ce complexe et par autoradiographie.

Comme la plupart des glycoprotéines plasmatiques, l'haptoglobine Hp est synthétisée par le foie [(1), (2)]. L'intensité de cette biosynthèse dépend de plusieurs facteurs, tant hormonaux que plasmatiques. On a mis en évidence le rôle du cortisol et de certains produits libérés par l'agression tissulaire (3). Il est difficile, sinon impossible, d'étudier le point d'impact de ces facteurs sur l'animal entier. C'est pourquoi nous avons cherché à réaliser un système acellulaire susceptible de synthétiser Hp *in vitro*.

Préparation du système acellulaire. — Il dérive de celui décrit par Ebel (4). Des rats pesant entre 200 et 300 g sont mis à jeûn 15 h avant le sacrifice. Ils reçoivent 1 ml de solution d'héparine dans la veine caudale avant d'être anesthésiés à l'éther puis ouverts. Le foie est perfusé *in situ* avec la solution A maintenue à 0°C, de composition suivante : saccharose 250 mM; KCl, 25 mM; $MgCl_2$, 5 mM. Tampon Tris-HCl ajusté à pH 7,2, 5 mM.

Toutes les opérations suivantes se déroulent entre 0 et 4°C. Le foie est pesé, broyé avec un homogénéiseur de Dounce dans la solution A à raison de 3 ml par gramme de foie. L'opération, suivie au microscope, est arrêtée quand les cellules sont détruites, les noyaux restant intacts. L'homogénat est centrifugé 10 mn à 2 000 tr/mn (centrifugeuse « Spinco » L 2, rotor R 65). Ce dernier surnageant contient les microsomes qui sédimentent par une centrifugation de 2 h à 50 000 tr/mn. Le surnageant, appelé S 50, sert de préparation enzymatique d'activation (5).

Le culot des microsomes est remis en suspension avec un petit homogénéiseur de Potter dans 3 ml de la solution B dont la composition est la suivante : KCl, 120 mM; NaCl, 75 mM; $MgCl_2$, 7,5 mM. Tampon Tris-HCl ajusté à pH 7,2 : 45 mM.

La densité optique de la solution est mesurée à 260 nm.

Incubation avec des acides aminés marqués. — Dans des microtubes à essais « Eppendorf », on met 250 µl du milieu réactionnel suivant :

— 50 µl de suspension microsomale;

— 50 µl de surnageant S 50;

— 30 μl d'une solution aqueuse de composition suivante :
ATP : 2,5 μM,
GTP : 0,125 μM,
PEP (phospho-énol-pyruvate) : 12 μM,
PK (pyruvate-kinase) 0,125 μg/μl, soit 3,75 μg;

— 50 μl d'une solution aqueuse contenant 20 μmoles de chacun des 20 acides aminés sauf l'acide aminé marqué, remplacé par soit 16 μCi de leucine tritiée soit 2,5 μCi d'acide aspartique ^{14}C;

— 20 μl d'une solution aqueuse de $Mg Cl_2$ 62, 5 mM.

— 10 μl d'une solution aqueuse de KCl 780 mM.

Le volume total est amené à 250 μl par addition d'eau distillée.

Les tubes sont mis dans un bain-marie à 37°C pendant 15 mn, puis placés dans la glace.

COMPTAGE DE LA RADIOACTIVITÉ. — Le comptage de la radioactivité incorporée dans les protéines est effectué selon la technique de Mans et Novelli ([6]). Dans chaque tube, on prélève deux fois 100 μl que l'on dépose sur deux carrés de papier « Whatman » 3 MM de 2 cm de côté. On fixe les protéines à froid par l'acide trichloracétique à 10 %. On élimine les amino-acyl-*t*-RNA radioactifs par l'acide trichloracétique à 5 % bouillant. On rince dans deux bains successifs d'acide trichloracétique froid à 5 %. Le comptage de la radioactivité fixée sur les papiers s'effectue avec un compteur à scintillation (Tri-Carb).

DÉTECTION DE L'HAPTOGLOBINE. — On procède à une immunoélectrophorèse en gélose selon la technique de Hirschfeld ([7]) à pH 6,6 en tampon phosphate 0,05 M. On place dans le réservoir 10 μl de l'incubat additionné de 30 μg d'hémoglobine de Cheval Hb. Dans ces conditions de pH, Hb migre vers l'anode, le complexe Hp-Hb vers la cathode. Dans la rigole on place ensuite un immunsérum de Lapin anti-Hb de Cheval. Les lignes de précipitation sont révélées par l'amidoschwarz. Sur d'autres lames, l'activité peroxydasique du complexe Hp-Hb est révélée par la benzidine ([8]). Avec ces mêmes plaques, on procède enfin à des autoradiographies (film « Lumière » Lumilith).

RÉSULTATS. — La révélation par la benzidine donne un arc très net dû au complexe Hp-Hb et un autre dû à Hb en excès. Sur les autoradiographies, on voit également un arc qui est celui du complexe Hp-Hb. Le système a donc synthétisé un peu d'haptoglobine de Rat. Les autoradiographies obtenues après marquage par ^{14}C sont plus nettes que celles obtenues avec le tritium, mais les photos ne sont pas assez contrastées pour être reproduites dans cette Note.

Pour améliorer les résultats, nous avons fait varier divers facteurs. La concentration en PEP et PK semble jouer un rôle prépondérant dans la biosynthèse, alors qu'un excès d'ATP et de Mg^{++} diminue l'incorporation des acides aminés.

La radioactivité incorporée dans les protéines dépasse 10 000 dpm/100 μl de surnageant. L'incorporation dans Hp est nettement augmentée si, au lieu du foie d'un rat normal, on utilise celui d'un animal en réaction inflammatoire provoquée par l'administration de 1 ml d'essence de térébenthine 12 h avant le sacrifice. C'est, en effet, le moment où la vitesse de biosynthèse de Hp est la plus forte.

Il n'est pas étonnant que les immunoélectrophorèses soient faiblement radioactives. En effet, Hp représente moins de 1 % en poids des protéines plasmatiques chez le Rat normal. Par ailleurs, le procédé d'obtention du système acellulaire n'est pas sans inconvénient et doit être amélioré. La perfusion du foie par du sérum physiologique pour éliminer le sang du rat ainsi que la durée des homogénéisations ne doivent pas être trop longues.

Nous pensons obtenir un meilleur marquage de Hp par l'emploi des acides aspartique et glutamique qui, à eux seuls, représentent le quart de la fraction protéique de Hp. Tel que nous l'avons décrit, le milieu de biosynthèse utilisé constitue un précieux intrument de travail pour les recherches ultérieures.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5095.
(2) H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2721.
(3) J. P. BOREL, H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3875.
(4) J. P. EBEL, G. SCHMITT, J. P. BECK, J. M. GUERNE et F. STUTTINSKY, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 50, 1968, p. 21.
(5) E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 45.
(6) R. J. MANS et G. D. NOVELLI, *Arch. Biochim. Biophys.*, 94, 1961, p. 48.
(7) J. HIRSCHFELD, *Science Tools*, 7, 1960.
(8) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.

Laboratoire de Biochimie,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Un nouveau modèle pour les hauts polymères orientés par déformation mécanique sur base d'observations par diffraction de rayons X et calorimétrie.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Point**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais calorimétriques et de diffraction de rayons X sur des échantillons de polyéthylène haute pression à simple texture conduisent à un modèle nouveau pour les hauts polymères orientés par déformation mécanique. Ceux-ci seraient constitués de deux phases, l'une lamellaire et l'autre ne possédant pas de structure régulière à l'échelle de la centaine d'angströms. Les implications de cette conclusion sont esquissées.

A. Les résultats des différentes recherches [1] que nous avons poursuivies sur les échantillons de polyéthylène à texture simple seront rapportées ailleurs [2]. L'objet précis de cette Note est une des principales conclusions de ces travaux : la validité d'un modèle nouveau pour les hauts polymères orientés par déformation mécanique.

B. Nous signalerons d'abord que, par recuit thermique, on peut préparer dans des échantillons de polyéthylène haute pression des cristaux de point de fusion défini, et que l'utilisation d'une procédure standard simple de calorimétrie différentielle à balayage permet d'estimer la température de fusion de ces cristaux.

Pour la préparation des échantillons on utilise du polyéthylène haute pression contenant une forte proportion de cristaux petits ou imparfaits, obtenu par une trempe à partir d'une température de quelques degrés inférieure au point de fusion.

Le recuit thermique des échantillons à une (des) températures(s) permet de recristalliser une (des) fraction(s) de l'échantillon sous forme de cristaux de température de fusion définie.

A la précision de l'appareillage les températures de fusion observées excèdent de 2° la température de recuit. Différentes questions, par exemple, utilisation des données obtenues dans l'étude d'une réversibilité éventuelle des variations avec la température des distances de Bragg obtenues par diffraction de rayons X aux petits angles [1] sortent du cadre précis de cette Note et seront traitées ailleurs [2].

Nous retiendrons seulement que le recuit thermique à une température définie d'échantillons de polyéthylène permet d'obtenir des cristaux fondant à une température définie et que des méthodes calorimétriques simples permettent d'observer leur fusion.

C. Nous étudierons ensuite par diffraction de rayons X, un échantillon de polyéthylène haute pression à texture simple préparé par laminage unidirectionnel [3] et recuit à 94°C.

Un tel échantillon peut être rapporté à trois axes orthogonaux (OX normal au plan de laminage, OY parallèle à la direction de laminage, OZ). La figure 2 donne des diagrammes de diffraction de rayons X.

De cette figure et des figures de pôle, on peut conclure que tous les cristaux sont orientés de la même façon et que les taches de diffraction aux petits angles sont disposées sur un axe perpendiculaire au plan (301).

Les modèles lamellaires décrivent donc [3] ces échantillons comme composés de lamelles d'épaisseur assez uniforme (135 Å) et dont les faces sont des plans (301).

D. 1° On peut calculer le point de fusion de telles lamelles en se fixant, la valeur de la température de fusion de cristaux à chaînes étendues et la valeur des énergies de surface le long des faces de repliement des chaînes. Des valeurs même modérées pour ces derniers paramètres, fournissent des faibles températures de fusion.

2° On peut observer sur la figure 1 le pic de fusion obtenu par recristallisation à 95°C.

3° On peut enfin relever (*fig.* 3) le thermogramme d'un échantillon obtenu par laminage unidirectionnel et recuit. En plus d'un pic I de fusion très large (non visible sur la figure et correspondant aux cristaux obtenus par refroidissement de l'échantillon à la température ambiante) on observe un pic de fusion (marqué II + III) s'étendant de 90 à 108°C.

Ces observations suggèrent la conclusion suivante : en plus des lamelles d'épaisseur assez uniforme observées par diffraction de rayons X aux petits angles, l'échantillon comprend des cristaux à plus haut point de fusion.

E. La situation est plus nette encore (*fig.* 4) si on étudie des échantillons obtenus par laminage unidirectionnel et recuit à température relativement basse. Le pic de fusion II + III est cette fois complètement résolu en deux pics.

LÉGENDE DE LA FIGURE 2

Fig. 2. — Montage photographique montrant l'orientation relative des diagrammes de diffraction de Rayons X aux grands et aux petits angles.
Irradiation suivant Z.

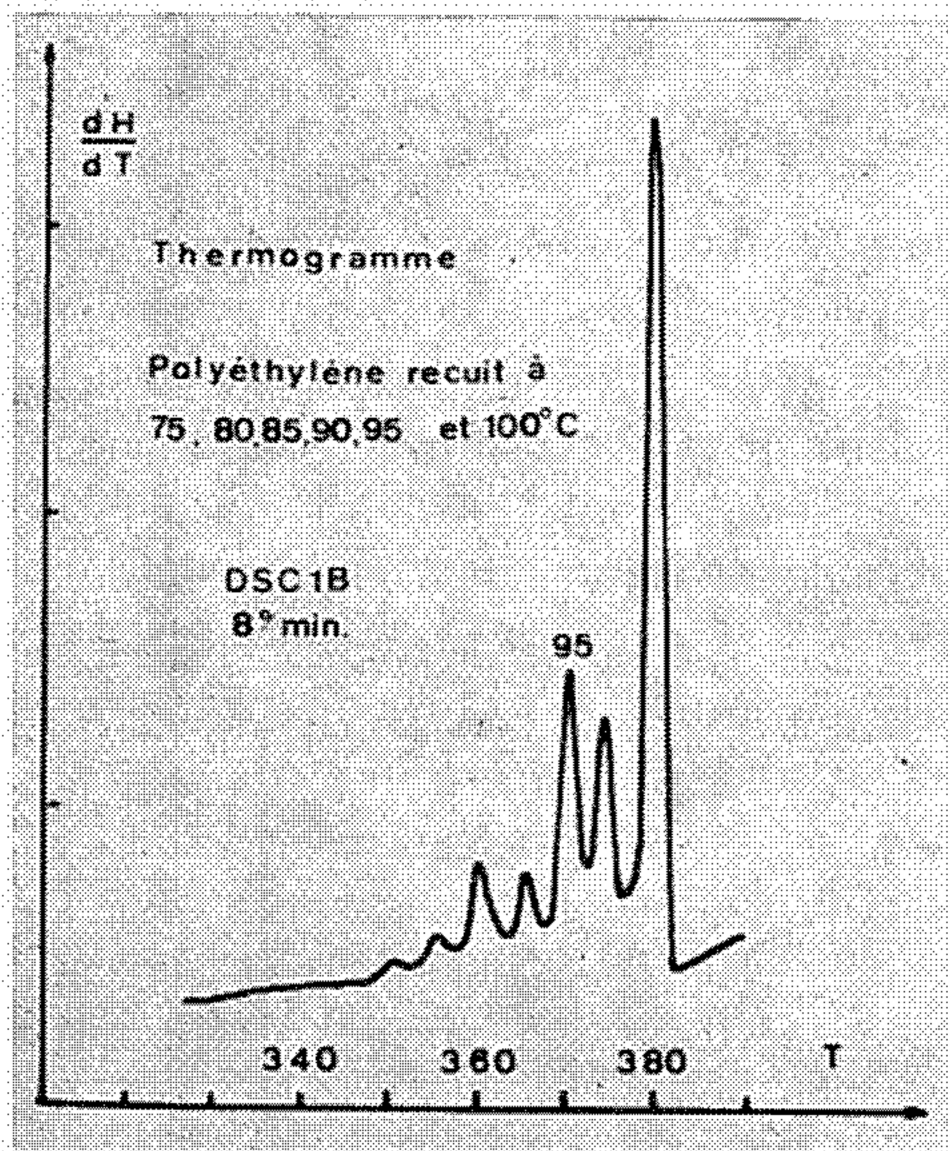


Fig. 1



Fig. 2

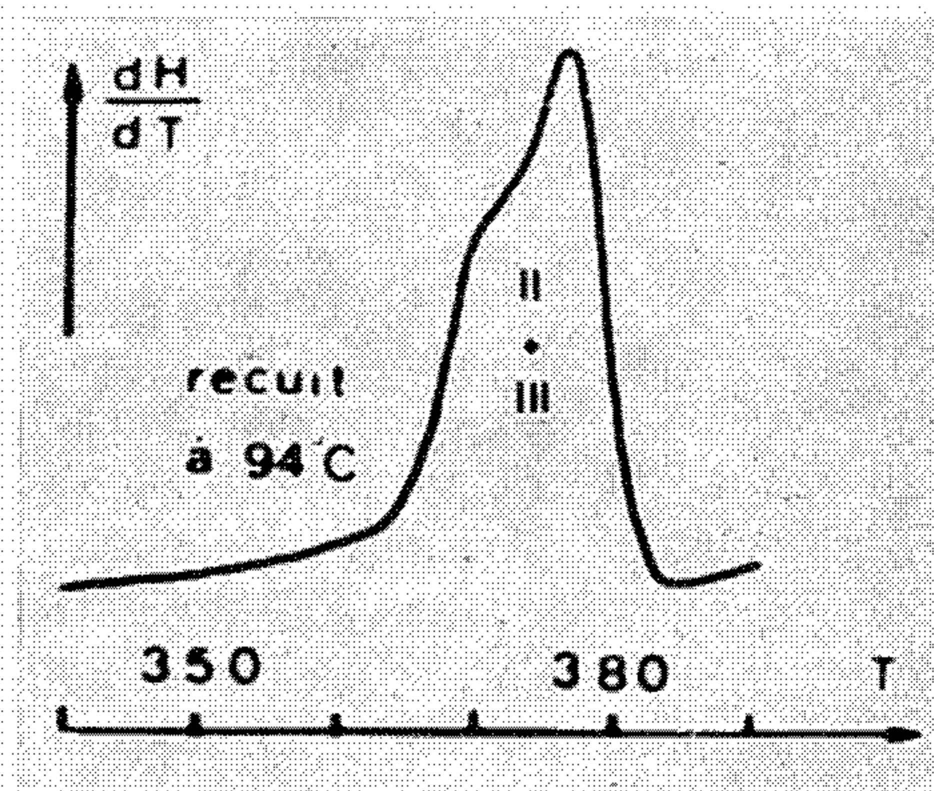


Fig. 3

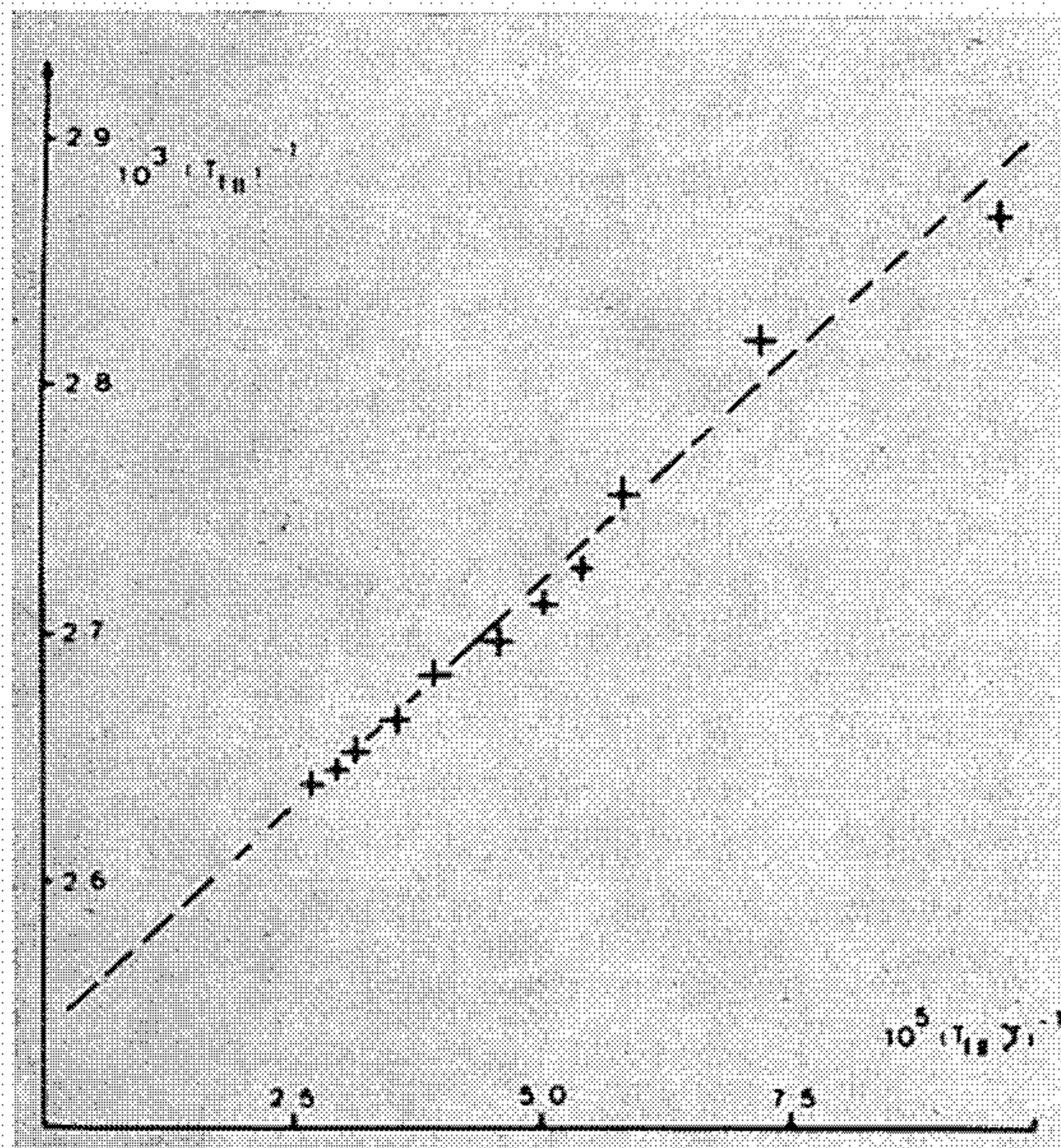


Fig. 5

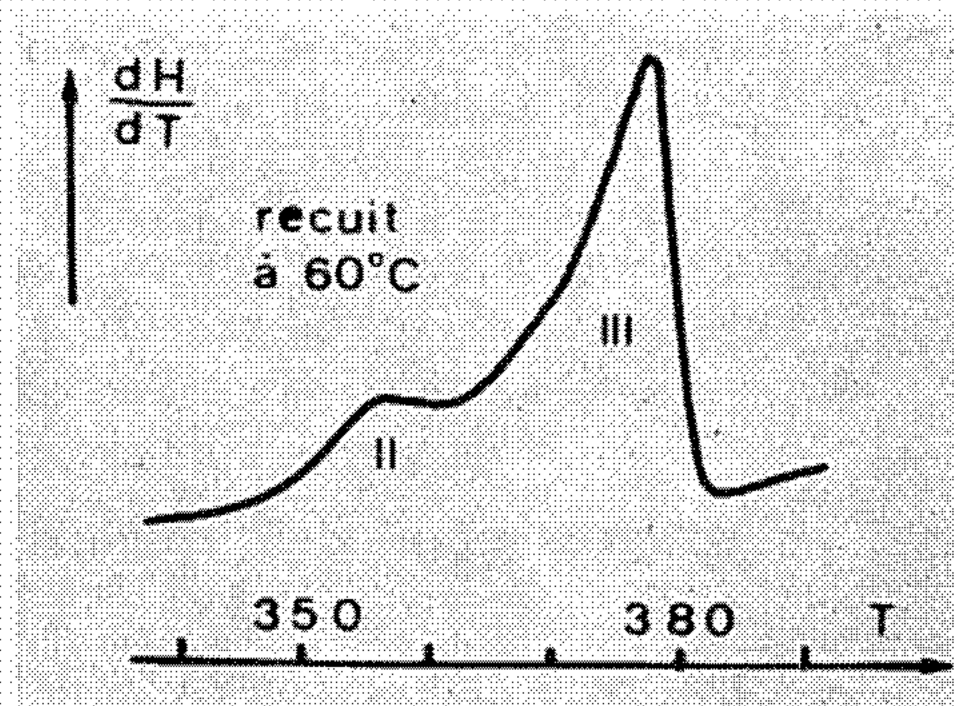


Fig. 4

F. Appelons ζ (en unités CH_2) la distance mesurée par diffraction de rayons X aux petits angles et $T_{f_{II}}$ la température de fusion correspondant au pic II.

Nous avons porté dans le diagramme de la figure 5 les valeurs de $(T_{f_{II}})^{-1}$ en fonction de celles de $(T_{f_{II}}\zeta)^{-1}$.

L'allure de la courbe obtenue est similaire à celle obtenue ([4]) dans l'étude de la variation de ζ en fonction de la température de recuit pour des échantillons de polyéthylène basse pression.

Nous discuterons ailleurs la forme précise de la courbe de la figure 5 et les valeurs (faibles) des énergies de surface qu'on peut en déduire; nous analyserons ici les conclusions majeures qui se dégagent des présentes observations.

La valeur de ζ obtenue par diffraction de rayons X aux petits angles est relative à l'organisation de la partie de l'échantillon donnant le pic de fusion II d'aire faible par rapport à l'aire totale du thermogramme. En conséquence, le modèle décrit en fin du paragraphe C, ne représente pas la réalité.

G. En fait, les modèles actuellement utilisés (micelles frangées, modèle lamellaire avec ou sans chaînes connectant les lamelles, modèles paracristallins) supposent que dans sa totalité l'échantillon est composé de cristallites dont une dimension prend des valeurs distribuées autour de la valeur de ζ mesurée par diffraction de rayons X aux petits angles. Seuls les modèles utilisés pour décrire les échantillons cristallisés sous tension ([5]) et les échantillons obtenus par cristallisation en solution agitée se rapprochent du modèle proposé ci-dessous, si ce n'est que (dans le premier cas au moins), la proportion de phase lamellaire est très importante.

H. Dans des Notes ultérieures ([2]), nous préciserons différents points (principalement la forme et l'étendue des zones occupées par la phase lamellaire et l'autre phase). Nous nous bornerons ici à indiquer quelques conclusions qui peuvent être tirées à propos de la deuxième phase, à partir des résultats présentés ici.

a. La seconde phase possède une cristallinité comparable à celle de l'échantillon entier; elle est néanmoins non visible ou peu visible dans les diagrammes de diffraction de rayons X aux petits angles et ne possède pas de structure régulière à l'échelle de la centaine d'angströms.

b. Elle fond dans un grand intervalle de température et a des températures élevées.

Il s'agit vraisemblablement d'un macrocristal avec défauts, à chaînes essentiellement dépliées [([7]), ([3])].

Le nouveau modèle proposé est donc un modèle deux phases, l'une lamellaire et l'autre sans structure régulière à l'échelle de la centaine

d'angströms. Les calculs d'enthalpie, d'intensité absolue de diffraction de rayons X, sont à revoir. Les propriétés physicochimiques des échantillons dépendent fortement [2] des fractions en volume des deux phases.

Les travaux suivant les différentes lignes indiquées dans le paragraphe précédent sont ou ont été réalisés sur des échantillons à texture simple, mais le modèle proposé s'applique vraisemblablement à tous les échantillons orientés, préparés par déformation mécanique.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) J. J. POINT, M. DOSIÈRE et A. GOFFIN, *International Conference on Low Angle X ray Scattering*, Graz, 1970 (Communication en cours de publication) ; J. J. POINT, *Annales scientifiques Textiles belges*, mars 1971 (sous presse).

(2) J. J. POINT, M. DOSIÈRE, M. GILLIOT et A. GOFFIN, *Molecular Mechanism of deformation of high polymers*, Partie I (sous presse dans *J. Math. Se.*, 1971 et parties suivantes en préparation).

(3) J. J. POINT, G. A. HOMÈS, D. GEZOVICH et A. KELLER, *J. Mat. Se.*, 4, 1969, p. 908.

(4) MANDELKERN, *Progress in Polymer Science*, II, Pergamon, 1970, p. 165.

(5) M. J. HILL et A. KELLER, *J. Makromol. Se.*, B 3, 1969, p. 153.

(6) A. J. PENNINGS et A. M. KIEL, *Kolloid Z.*, 205, 1965, p. 160.

(7) D. A. ZAUKELIES, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 2797.

(8) P. PREDECKI et W. O. STATTON, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 4053.

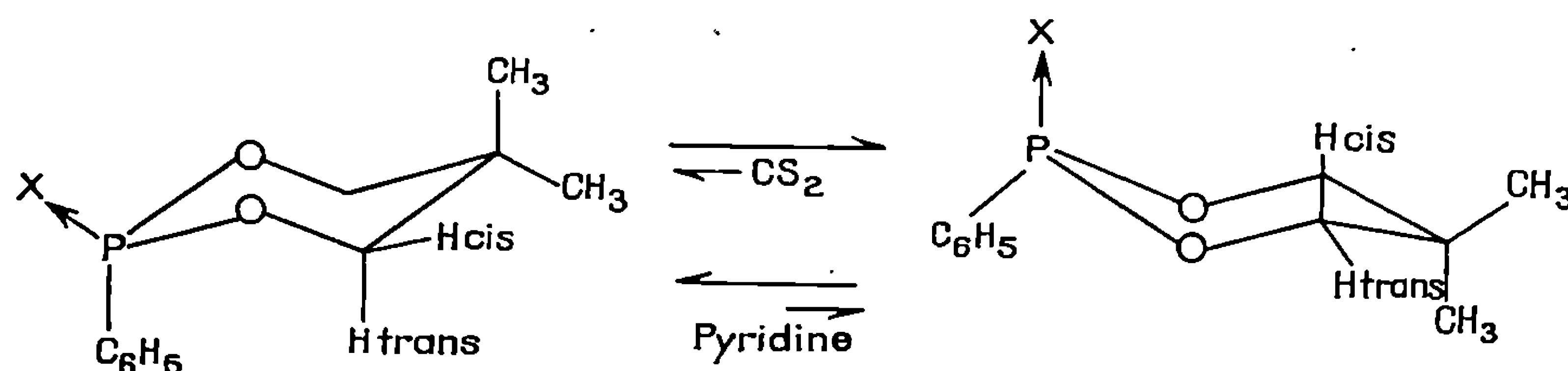
Laboratoire de Thermodynamique
et de Chimie physique,
Centre Universitaire de l'État,
17, *place Warocqué,*
7000-*Mons, Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constante de couplage* $^3J_{\underline{P}-O-C-\underline{H}}$ *dans les oxo*-2 (*ou thio*-2) *phényl*-2 *dioxaphosphorinannes*-1.3.2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Majoral**, **Robert Pujol** et **Jacques Navech**, présentée par M. Georges Champetier.

L'enthalpie libre conformationnelle de quatre dioxaphosphorinannes-1.3.2 est déterminée dans deux solvants différents. On donne les constantes de couplage $^3J_{\underline{P}-O-C-\underline{H}}$ des formes chaises bloquées correspondantes.

Dans un précédent Mémoire ([1]), nous avons déterminé les paramètres thermodynamiques de l'équilibre chaise ⇌ chaise de cinq dérivés de l'oxo-2 phényl-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 dans le sulfure de carbone, au moyen de la spectrographie infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire.

Un calcul analogue de l'enthalpie libre conformationnelle des composés **1**, **2**, **3** (*voir* tableau) dans la pyridine au moyen de la résonance magnétique nucléaire nous a permis de mettre en évidence l'influence de la constante diélectrique du solvant sur de tels équilibres : nous exposerons les résultats ultérieurement. Notons simplement que l'augmentation de la constante diélectrique du solvant a ici pour effet de favoriser le conformère à groupement phosphoryle équatorial, ce qui est en bon accord, avec l'effet anomère [([2]), ([3]), ([4])]. C'est ainsi que, pour le composé 1 si, dans le sulfure de carbone ($\varepsilon = 2{,}6$), l'équilibre conformationnel ci-dessous est caractérisé par $\Delta G^0 = -650$ cal/mole, par contre dans la pyridine ($\varepsilon = 12{,}3$), il est représenté par une valeur de l'enthalpie libre conformationnelle égale à $+100$ cal/mole (*voir* tableau).

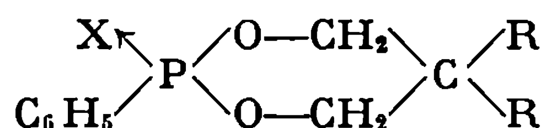


Les valeurs des constantes de couplage $J_{P-O-C-H_{cis}}$ (J_{cis}) et $J_{P-O-C-H_{trans}}$ (J_{trans}) peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$J_{trans} = x\,J_t + (1-x)\,J_{g'},$$
$$J_{cis} = x\,J_g + (1-x)\,J_{t'},$$

où x et $(1-x)$ représentent les fractions de chaque conformère, J_t et J_g d'une part, $J_{t'}$ et $J_{g'}$ d'autre part, les constantes de couplage $^3J_{\underline{P}OC\underline{H}}$ dans les conformères (*a*) et (*b*) s'ils étaient bloqués.

TABLEAU



Composés	X	R	J_{cis}	J_{trans}	$J_{cis} + J_{trans}$	$\Delta G^0_{25°C}$ (cal/mole)
			Solvant : CS_2			
1..........	O	CH_3	6,83	16,67	23,50	— 650
2..........	O	C_2H_5	8,99	14,51	23,50	— 340
3..........	O	C_6H_5	4,25	19,15	23,40	—1190
4..........	S	CH_3	6,25	22,5	28,75	650

Composés	X	R	J_{cis}	J_{trans}	$J_{cis} + J_{trans}$	$\Delta G^0_{25°C}$ (cal/mole)
			Solvant : Pyridine			
1..........	O	CH_3	12,55	10,95	23,50	+ 100
2..........	O	C_2H_5	13,27	10,22	23,49	+ 190
3..........	O	C_6H_5	15,15	8,35	23,50	— 430
4..........	S	CH_3	19,75	9	28,75	

On tire

$$J_{trans} + J_{cis} = J_{t'} + J_{g'} + x[(J_t - J_{t'}) + (J_g - J_{g'})].$$

La relation $J_{cis} + J_{trans} = J_{t'} + J_{g'}$, relation que nous avons déjà utilisée [(1), (5)] est donc vraie au facteur $x[(J_t - J_{t'}) + (J_g - J_{g'})]$ près. En fait l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des composés **1**, **2**, **3** en solution dans différents solvants (sulfure de carbone, pyridine) montre que la somme $J_{cis} + J_{trans}$ est constante et égale à 23,5 Hz. La fraction x est donc sans influence sur cette valeur et

$$(J_t - J_{t'}) + (J_g - J_{g'}) = 0.$$

Plusieurs solutions peuvent être envisagées, comme $J_t - J_{t'} = J_g - J_{g'}$, mais il paraît plus probable que $J_t = J_{t'}$ et $J_g = J_{g'}$.

Les constantes de couplage $^3J_{P-H}$ dans ces composés sont donc indépendantes de la conformation au niveau du phosphore. Le fait que la somme $J_{cis} + J_{trans}$ reste constante quand les substituants fixés sur le carbone en 5 varient semble également indiquer que ces substituants sont sans influence sur la valeur de ces constantes de couplage.

Les valeurs de ΔG^0 déterminées grâce à la méthode préconisée par Katritsky (6) (tableau) nous permettent alors de calculer J_t et J_g pour le composé **1** :

$$J_t = 21,59 \text{ Hz}; \quad J_g = 1,91 \text{ Hz}.$$

Les résultats obtenus avec le thio-2 phényl-2 diméthyl-5.5 dioxaphosphorinanne-1.3.2 **4** (tableau) prouvent que les constantes de cou-

plage $^3J_{P-H}$ sont sensibles à l'électronégativité des substituants fixés sur le phosphore, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. En effet, pour un tel composé $J_{cis} + J_{trans} = 28,75$ Hz aussi bien en solution dans le sulfure de carbone que dans la pyridine.

Comme précédemment nous avons pu déterminer la valeur de l'enthalpie libre conformationnelle dans le sulfure de carbone [équilibre conformationnel $(a) \rightleftharpoons (b)$, X = S] : $\Delta G^0 = 650$ cal/mole.

Il est à remarquer qu'un doute subsiste ici sur le signe de ΔG^0, car contrairement au cas des oxo-2 phényl-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 nous n'avons pas pu déterminer avec certitude, pour l'instant, les zones de fréquences respectives pour les composés à groupement P → S, soit axial, soit équatorial. Par ailleurs, le fait qu'on n'ait pas pu s'assurer de l'absence d'une forme croisée nous empêche de calculer les valeurs de J_t et J_g.

Bien que ne connaissant pas la géométrie exacte des composés **1**, **2**, **3**, on peut être tenté, et ceci d'une manière très grossière, de calculer les constantes de l'équation de Karplus. En effet, on remarque que, pour des oxo-2 dioxaphosphorinannes-1.3.2 diversement substitués sur l'atome de carbone [([8]), ([9]), ([10])], les angles dièdres formés par les liaisons P—O et C—H_{ax}, d'une part, et P—O et C—$H_{équa}$, d'autre part, ont des valeurs respectivement très proches. En prenant une valeur moyenne de ces angles dièdres ($\Phi_1 = 66°$, $\Phi_2 = 186°$), on peut, en première approximation, donner une valeur aux constantes k_1 et k_2 de l'équation de Karplus simplifiée sous sa forme en $\cos^2 \Phi$:

$$J = k_1 \cos^2 \Phi,$$
$$J = k_2 \cos^2 (\Phi + 120) \qquad \text{avec} \quad 0 < \Phi < 90°.$$

On trouve $k_1 = 11,53$ et $k_2 = 21,81$.

(*) Séance du 17 mai 1971.

([1]) J. P. Majoral, R. Pujol, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
([2]) R. O. Hutchins, L. D. Kopp et E. L. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7174.
([3]) E. L. Eliel, *Svensk kemisk Tidskrift*, 81, 1969, p. 22.
([4]) E. L. Eliel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 517.
([5]) J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 95.
([6]) A. R. Katrisky, M. R. Nesbit, J. Michalski, Z. Tulimowski et A. Zwierzak, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 140.
([7]) J. P. Majoral, J. Devillers, R. Kraemer et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3917.
([8]) H. J. Geise, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 362.
([9]) T. A. Beineke, *Chem. Commun.*, 23, 1966, p. 860.
([10]) M. Kainosho, A. Nakamura et M. Tsuboi, *Bull. Soc. chim. Jap.*, 42, 1969, p. 1713.

Laboratoire Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,* 04, *Haute-Garonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique de divers hétérocycloammoniums pentagonaux.* Note (*) de MM. **Yves Ferré** et **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

A la suite des études théoriques sur les systèmes hétérocycliques hexagonaux comportant un atome d'azote quaternaire, nous avons appliqué la méthode de Pariser-Parr-Pople à l'étude des spectres d'absorption électronique et de la réduction polarographique de divers hétérocycloammoniums pentagonaux du type thiazolium, oxazolium, sélénazolium, imidazolium et pyrazolium.

Dans le cadre d'une étude théorique des spectres d'absorption électronique et des potentiels de réduction polarographique de divers hétérocycloammoniums pentagonaux, nous avons appliqué la méthode Pariser-Parr-Pople [(1), (2), (3)] selon le modèle des charges de cœur fractionnaires proposé par Nishimoto et coll. (4) et corrigé par la formule de Dewar et Morita (5). La présente étude porte sur une soixantaine de composés appartenant aux cinq familles suivantes : oxazolium, thiazolium, sélénazolium, imidazolium et pyrazolium. Dans les séries benzothiazolique et benzimidazolique, nous nous sommes plus particulièrement attachés à essayer de rendre compte de l'influence de divers groupements fonctionnels (amino, méthoxy, chloro, nitro) substitués sur le noyau aromatique.

TABLEAU I

Comparaison des énergies de transition singulet-singulet calculées et observées
(tableau partiel)

N°	Composé	Obs. E (eV)	Obs. (ε)	Calc. E (eV)	Calc. (f)
1.	Triméthyl-1.2.3 benzimidazolium	4,46	(8 000)	4,49	(0,112)
		4,59	(7 750)	4,64	(0,063)
		5,05	(5 400)	5,48	(0,767)
2.	Triméthyl-1.2.3 indazolium	4,09	(6 350)	4,00	(0,243)
		4,65	(6 600)	4,61	(0,077)
		5,54	(14 400)	5,64	(0,861)
3.	Diméthyl-2.3 benzoxazolium	4,42	(4 950)	4,32	(0,084)
		4,63	(6 100)	4,71	(0,177)
		5,70	(–)	5,41	(0,624)
4.	Diméthyl-2.3 benzothiazolium	4,30	(épaul.)	4,19	(0,106)
		4,51	(6 500)	4,63	(0,333)
		5,21	(4 700)	5,30	(0,347)
5.	Diméthyl-2.3 benzosélénazolium	4,15	(3 700)	3,81	(0,151)
		4,46	(5 200)	4,36	(0,288)
		5,10	(7 700)	5,06	(0,271)
		5,65	(11 300)	5,32	(0,172)
6.	Triméthyl-2.3.4 thiazolium	4,93	(4 750)	4,90	(0,309)
7.	Méthyl-3 pyrazolium	5,51	(4 270)	5,54	(0,191)

Le schéma de calcul est décrit dans la Note précédente. Tous les détails de paramétrisation ainsi qu'une discussion complète des résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication [6].

Le tableau I regroupe des résultats partiels concernant quelques spectres d'absorption électronique. Il ressort de l'analyse de l'interaction de configuration que les trois premières transitions calculées pour les sels quaternaires numérotés de 1 à 5 semblent de même nature, quel que soit le sel, ceci compte tenu du poids respectif de chaque configuration et des coefficients de partition dans chaque orbitale moléculaire. En ce qui concerne la région spectrale située entre 260 et 310 nm, les calculs expliquent la présence de deux transitions distinctes (celle de plus faible énergie n'apparaît souvent que sous forme d'un épaulement). Elles sont accompagnées d'un transfert électronique très important du noyau aromatique vers la partie hétérocyclique; ce point est à noter puisque de nombreux expérimentateurs pensent que le groupement chromophore essentiel dans ce genre de composés est le cycle aromatique.

Nous retrouvons ainsi parfaitement le déplacement bathochrome observé [7] pour les trois premières transitions des composés benzo lorsqu'on passe du diméthyl-2.3 benzoxazolium au diméthyl-2.3 benzosélénazolium selon le schéma :



Expérimentalement, la réduction polarographique des composés 1, 3, 4 et 5 est de plus en plus facile dans cet ordre [8]. Comme le montre le tableau II, ce résultat est retrouvé par le calcul, par comparaison du potentiel de demi-vague de réduction avec l'énergie associée à la plus basse orbitale moléculaire vide de chaque composé.

TABLEAU II

Corrélation entre le potentiel de réduction polarographique $E_{1/2}$ *et l'énergie* E_{n+1} *associée à la première O. M. vide*

N° du composé	Hétéroatome	$E_{1/2}$ (mV)	E_{n+1} (eV)
1	$N—CH_3$	—1500	—5,765
3	O	—1365	—6,076
4	S	—1270	—6,111
5	Se	—1040	—6,360

Dans le cadre de la méthode P. P. P., le modèle de Nishimoto donne donc d'excellents résultats dans l'étude des cycles hétéroaromatiques chargés comprenant un seul ou plusieurs hétéroatomes. Ce modèle semble

être ainsi un outil de choix pour l'étude des colorants sensibilisateurs de type cyanine, que nous venons d'entreprendre.

(*) Séance du 24 mai 1971.

([1]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
([2]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
([3]) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([4]) K. Nishimoto, K. Nakatsukasa et R. Fujishiro, *Theor. Chim. Acta*, 14, 1969, p. 80.
([5]) M. J. S. Dewar et T. Morita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 796.
([6]) Y. Ferré, H. Larive, E. J. Vincent et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([7]) Y. Maroni-Barnaud, H. Wahl et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1747.
([8]) C. Goumont, *Thèse C. N. A. M.*, Paris, 1969.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Structure
et Réactivité en Série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
traverse de la Barasse, 13-Marseille, 13[e]*,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse de la dismutation de l'oxyde de carbone en présence de fer.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Legalland** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Dans cette étude de la dismutation de l'oxyde de carbone en présence de fer, entre 380 et 600°C, nous avons mis en évidence l'inactivité dans la catalyse des oxydes et carbures de fer massifs. Dans nos conditions, la présence des carbures Fe_5C_2 et Fe_7C_3 est à rejeter et la cémentite Fe_3C ne contribue qu'à la formation d'une faible quantité de graphite. Le fer est apparu comme le catalyseur actif de la réaction de dismutation.

L'étude de la dismutation de CO en présence de fer comme catalyseur a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Néanmoins le mécanisme de réaction et même la nature des composés actifs dans la catalyse ont été sujets à controverse. L'activité catalytique a été attribuée tantôt au fer lui-même [(1), (5), (8)], tantôt au fer carburé (2) ou aux carbures Fe_5C_2 (8) ou Fe_7C_3 (4), soit encore à l'interface Fe_3O_4-Fe (3). En outre, le rôle exact de la cémentite Fe_3C qui apparaît toujours dans la zone du diagramme de Chaudron où le fer est stable mérite également d'être débattu.

L'objet de cette Note est de rendre compte des conclusions auxquelles nous sommes parvenus après une étude de la dismutation de CO dans le domaine de température allant de 380 à 600°C, sous une pression totale de 1 atm. Dans nos expériences, le fer utilisé est généralement de la poudre de fer ex-carbonyle (diamètre de grains de 2 à 10 μ) préalablement réduit à 300°C dans un courant d'hydrogène. Un lit de cette poudre est traversé par un courant de CO ou du mélange CO-CO_2 qui est analysé à la sortie par chromatographie gazeuse. Quelques expériences aux températures supérieures à 580°C ont été réalisées sur des échantillons massifs ($1 \times 1 \times 1$ cm) de fer doux.

La disparition de CO et la formation de CO_2, que la méthode de dosage permet de suivre, proviennent *a priori*, dans la zone de stabilité du fer dans le diagramme de Chaudron, de trois réactions :

(1) dismutation de CO : $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$,

(2) cémentation du fer : $3\,Fe + 2\,CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$,

(3) formation de divers autres carbures de fer.

Les quantités formées de ces derniers carbures sont si faibles que l'on peut négliger la contribution de la réaction (3) dans la vitesse globale.

Par contre, les réactions (1) et (2) ont lieu simultanément et il est impossible par notre méthode de dosage (de même que par les méthodes

gravimétriques) de faire la part exacte de chacune des réactions. Par comparaison approximative des masses de carbone et de cémentite, on peut estimer que la cémentation contribue pour un tiers environ à la vitesse globale de réaction pendant les premiers instants de réaction et que, par la suite, la dismutation est très largement prépondérante.

Thermodynamiquement, suivant les domaines de températures et la composition du mélange CO-CO_2, les phases solides peuvent être constituées, outre le carbone, soit par un oxyde Fe_3O_4 ou FeO, soit par du fer ou de la cémentite. Si, à température constante, la teneur en CO_2 du gaz entrant dans la cellule réactionnelle est progressivement augmentée (*fig.* 1)

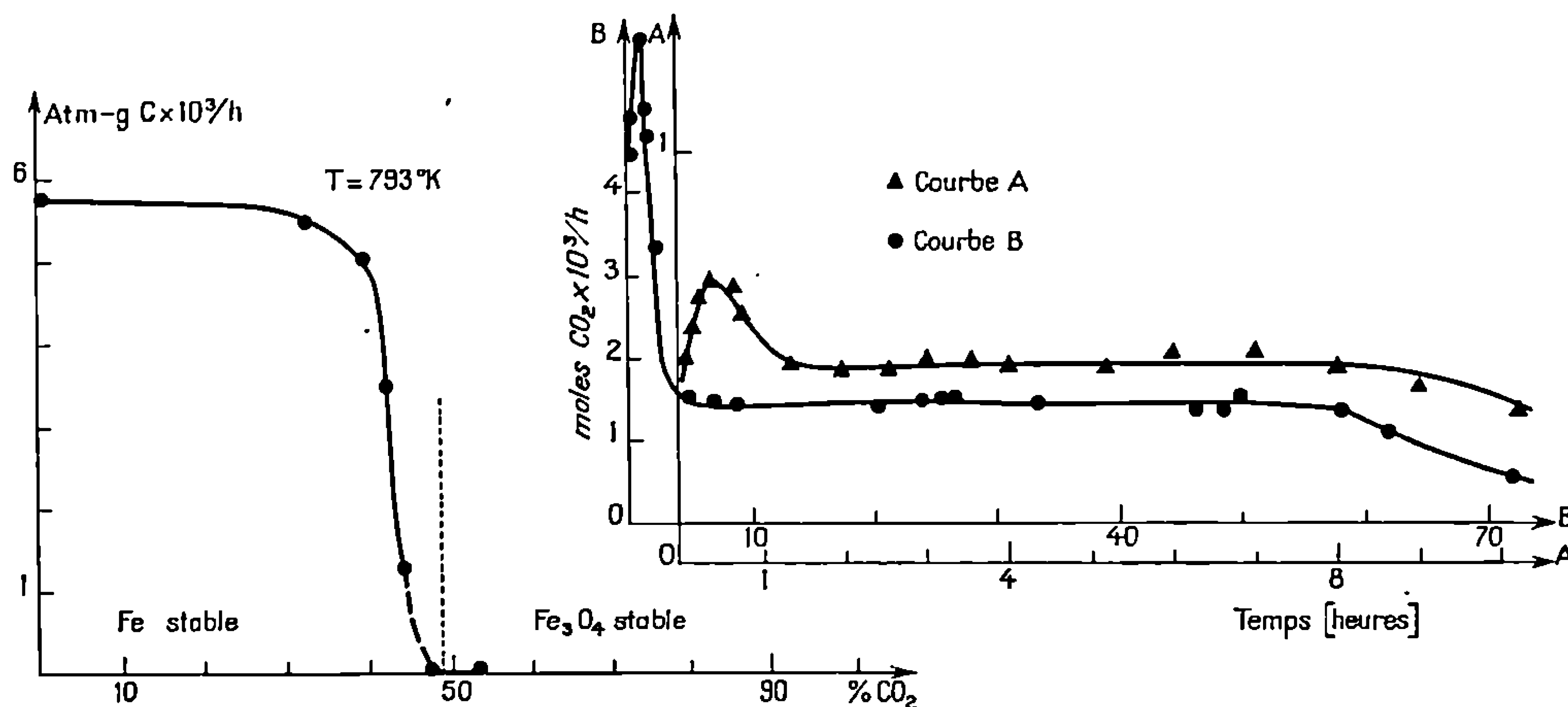


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Vitesse de décomposition du carbone pour des mélanges différents | $CO + CO_2$ | à 520°C sur 0,85 g de fer excarbonyle.

Fig. 2.

Courbe A : Cinétique de décomposition de CO après réactivation à l'hydrogène à 480°C d'un mélange $Fe_3C + C$.

Courbe B : Cinétique de décomposition de CO à 480°C sur 0,4 g de fer excarbonyle.

jusqu'à atteindre les zones de stabilité de Fe_3O_4 ou FeO, nous avons constaté un arrêt brusque de la formation de carbone et de carbure. L'attribution d'un rôle catalytique à l'interface Fe_3O_4-Fe ([3]) ou à FeO ([7]) n'est donc pas justifiée. L'apparition des raies de Fe_3O_4, observée sur les diagrammes de rayons X relatifs à des échantillons de catalyseurs après réaction avec dépôt de carbone, ne peut provenir que d'une réduction initiale incomplète des oxydes de fer ou d'inhomogénéités, soit de température, soit d'atmosphère lors de l'expérience.

Certains carbures de fer ([9]) ont été parfois considérés comme des espèces intermédiaires dans le mécanisme de la catalyse. En réservant le cas de la cémentite, il convient de noter que nos diffractogrammes de rayons X

n'ont jamais permis de mettre en évidence ni le carbure de Hägg $Fe_5 C_2$ ni le carbure $Fe_7 C_3$ récemment signalé. Cette absence de détection peut être due à une trop faible concentration de ces composés; néanmoins d'autres arguments permettent de douter de leur présence dans le mélange solide final. En effet, des études réalisées dans des conditions expérimentales proches des nôtres ([6]) montrent qu'au-delà de 350°, $Fe_5 C_2$ se transforme en cémentite. Quant à $Fe_7 C_3$ sa présence a été détectée presque exclusivement dans des réactions « oxo » (addition de CO sous forte pression à des molécules d'hydrocarbures insaturés). Sa formation lors de la dismutation de CO, invoquée par Ruston et coll. ([4]) a été fortement contestée par un expérimentateur ([5]) opérant dans des conditions semblables. Nous considérons donc qu'actuellement la participation des carbures $Fe_5 C_2$ et $Fe_7 C_3$ à la catalyse de la dismutation de CO n'est pas établie.

Il reste à déterminer si la cémentite est un intermédiaire dans la catalyse ou un produit annexe qui se forme indépendamment de la dismutation. L'étude aux rayons X montre que $Fe_3 C$ apparaît en quantité importante au début de la réaction et que la cémentation se poursuit ensuite progressivement tout au long de l'expérience.

Dans le domaine des températures utilisées la cémentite peut se décomposer en donnant naissance à du fer et du carbone suivant la réaction



$$(4) \qquad Fe_3 C \rightleftharpoons 3\,Fe + C$$

et ainsi jouer un rôle de composé intermédiaire.

Pour bien mettre en évidence le rôle de la cémentite, le mélange solide $Fe\text{-}Fe_3 C\text{-}C$ résultant d'expériences antérieures a été attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et froid jusqu'à disparition sélective du fer et le mélange restant $Fe_3 C + C$ a été soumis à divers essais.

La décomposition de Fe_3C qui a été suivie aux rayons X sur des échantillons $Fe_3 C + C$ sous atmosphère d'argon s'est relevée très lente (apparition de raies du fer et du graphite seulement après 10 h de maintien à 480°C) et de plus, le carbone obtenu est très bien graphité (raies fines). Ces observations en bon accord avec celles de Ruston montrent donc que la décomposition de la cémentite massive n'est responsable que de la formation d'une infime partie du carbone qui apparaît lors de la dismutation.

Afin de voir si la surface de la cémentite pouvait avoir un rôle catalytique un courant de CO a été envoyé sur un mélange $Fe_3 C + C$ fraîchement préparé. Aucune indication de dismutation n'a été décelée entre 350 et 550°C.

D'ailleurs, si, partant de poudre de fer excarbonyle (0,4 g) on laisse la réaction de dismutation se poursuivre à 480°C pendant très longtemps (60 h) (*fig.* 2) on constate que le dégagement de CO_2 décroît et s'arrête totalement. Les rayons X ne révèlent alors plus que de la cémentite et du carbone libre.

Par contre, on enregistre de nouveau une décomposition de CO chaque fois que le mélange Fe_3C+C a été mis au préalable dans des conditions provoquant la formation de fer, par exemple sous atmosphère d'argon ou d'hydrogène à la température de nos expériences; la réactivation par H_2 (*fig.* 2) est beaucoup plus efficace car la réaction



$$(5) \qquad Fe_3C + 2\,H_2 \rightleftharpoons 3\,Fe + CH_4$$

décarbure une quantité de Fe_3C notablement plus importante que la réaction de décomposition simple pendant le même temps.

Nous interprétons ces expériences en considérant que le fer est bien le catalyseur de la réaction 1 de dismutation. Il se cémente peu à peu indépendamment de la dismutation et se désactive de ce fait. C'est ce que certains auteurs ont appelé le vieillissement du catalyseur. La réaction de dismutation produit la quasi-totalité du carbone mal cristallisé recueilli en fin d'expérience tandis que la décomposition de la cémentite donne une faible quantité de graphite.

En conclusion, il nous est apparu qu'aucun oxyde ou carbure massif de fer n'était susceptible de catalyser la réaction de dismutation dans les conditions expérimentales que nous avons définies. Les processus réactionnels qui ont lieu à la surface du fer au contact de CO ne sont pas connus mais tout se passe comme si les atomes de carbone qui y prennent naissance avaient deux possibilités, soit de réagir avec le fer pour donner de la cémentite, soit de se regrouper pour développer des cristallites de carbone.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) B. Chatterjee et P. P. Das, *Nature*, 173, 1954, p. 1046.
(2) H. Schenck et W. Maschlanka, *Archiv für Eisenhüttenwes*, 31, 1960, p. 271.
(3) J. Taylor, *J. Iron Steel Inst.*, 184, 1956, p. 1.
(4) W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut et J. Waty, *Internal. Dragon Projet Report*, 1966 et 1967.
(5) J. T. Ratliff, *Thesis* in Georgia Institute of Technology, juillet 1968.
(6) J. Hui et A. Boulle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1806.
(7) Sokolov, *Stahl Eisen*, 3, 1915, p. 1947.
(8) J. Hui, *Thèse*, 1962.
(9) J. F. Meroc et A. Boulle, *Comptes rendus*, 266, 1968, p. 1770-1773.

Laboratoire de Chimie minérale,
L. E. R. C. E. M.,
39-41, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observations, au moyen d'électrons de basse énergie, de la face* (0001) *du magnésium dans l'ultravide.* Note (*) de Mme Raymonde Touroude, MM. Pierre Legare et Gilbert Maire, transmise par M. Fernand Gallais.

Le magnésium possède de nombreuses propriétés intéressantes en physicochimie, particulièrement en catalyse. Il y a eu peu de travaux jusqu'à présent sur des surfaces décontaminées de magnésium [(1), (2)]. Nous avons établi un programme de recherche sur les réactions chimiques superficielles du magnésium. Deux types de surfaces sont étudiées : les surfaces de couches minces et les surfaces de monocristaux de magnésium. Nous présentons ici les résultats préliminaires de l'étude des surfaces de monocristaux de magnésium par D. E. L.

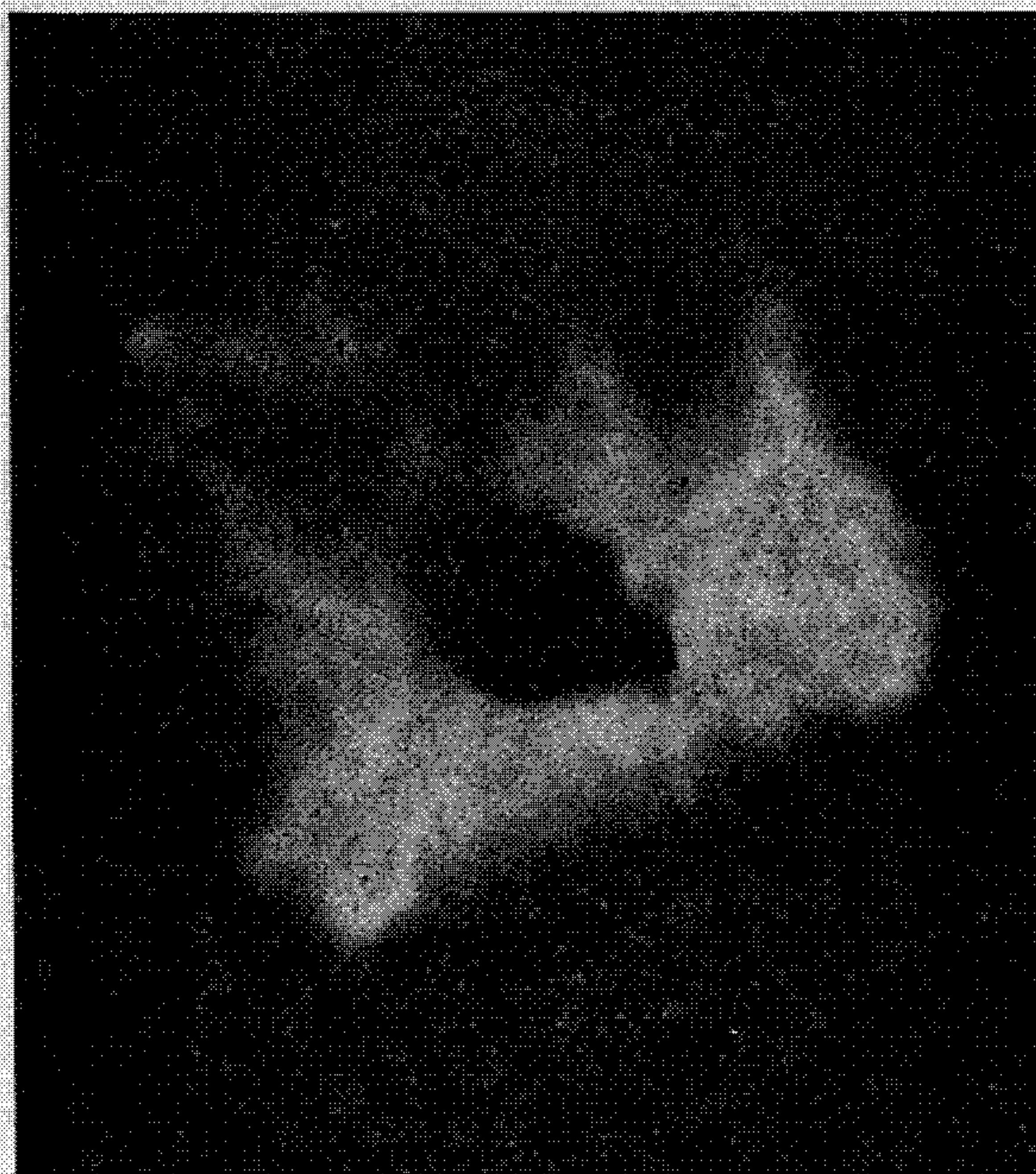


Fig. 1. — Phénomènes de charge électrique sur Mg (0001) avant décontamination. Électrons de 76 V.

La face (0001) du magnésium a été examinée par D. E. L. en utilisant un appareil du type post-accélération (Varian 240). Les monocristaux de magnésium (pureté 4 N 3) fournis par « Metals Research France » après

tronçonnage ont un diamètre de 5 mm et une épaisseur de 2 mm. L'orientation de la face (0001) est à $\pm 0^{\circ},5$ près.

Un monocristal de Mg (0001) placé directement dans l'enceinte du diffractomètre après tronçonnage, polissage mécanique et ayant subi plusieurs cycles de bombardements par des ions argon et dégazages ne donne pas de diagramme de diffraction correspondant à la surface étudiée. On observe, même avec des électrons de plusieurs centaines de volts des

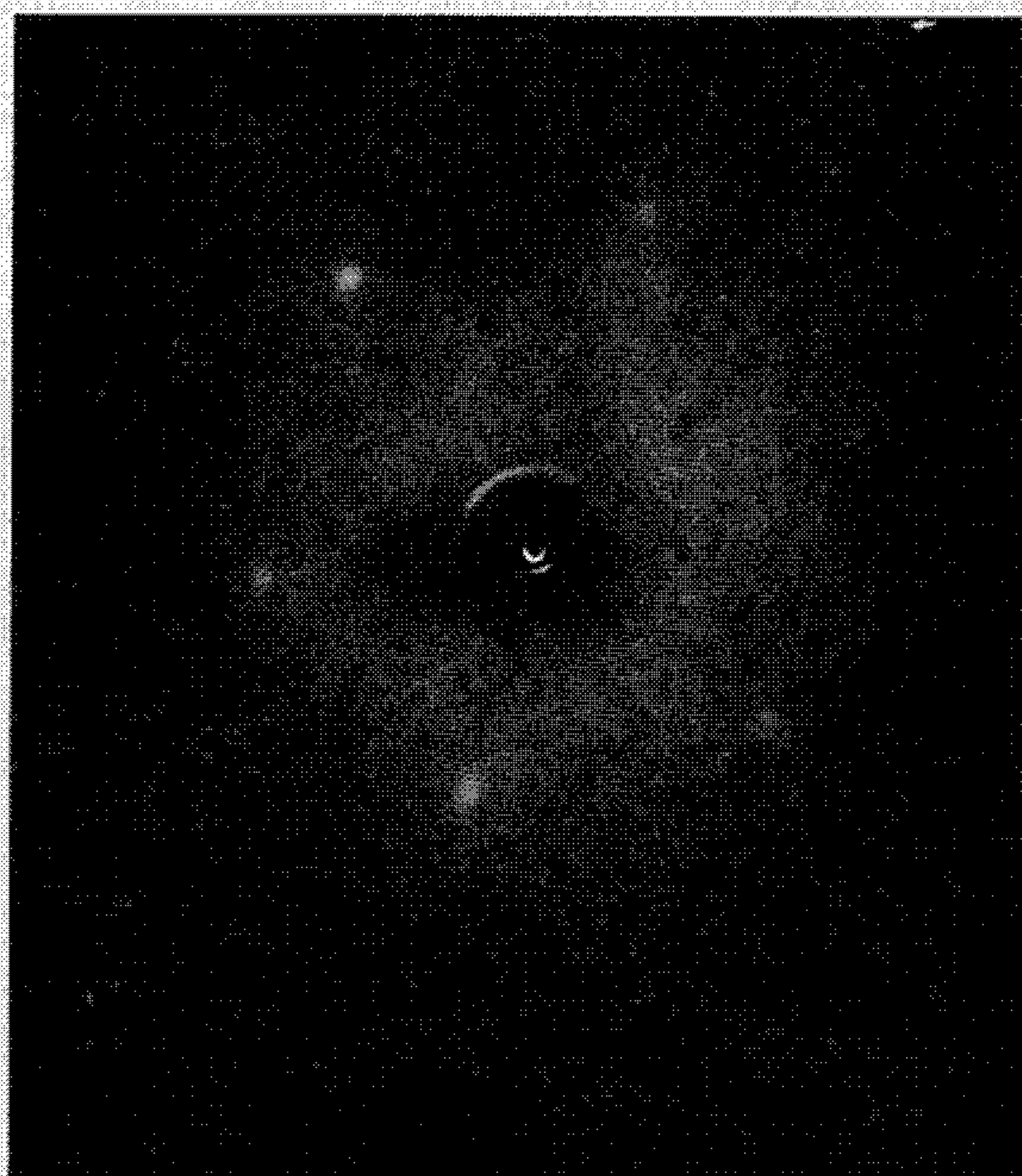


Fig. 2. — Magnésium (0001). Électrons de 105 V.

phénomènes de charge électrique identiques à ceux observés par Goldsztaub et Lang [3] sur le mica ou sur Mg O (*fig.* 1).

Il n'est pas possible de décontaminer une telle surface directement dans l'ultravide. Si le monocristal après un polissage mécanique suivi de polissages chimiques et électrolytiques (*voir* tableau) pour éliminer une partie des couches de Mg O est placé rapidement dans l'ultravide, un dégazage dès 450°C permet l'observation d'un diagramme de diffraction caractéristique du plan (0001) du magnésium (*fig.* 2).

Un maximum dans le contraste du diagramme de diffraction sert de critère de propreté de la surface au cours du chauffage du cristal. Les calculs effectués sur les positions des taches de diffraction montrent que la maille élémentaire superficielle correspond bien à celle du magnésium ($a = 3,209$ Å).

TABLEAU

Traitements chimiques du monocristal Mg (0001)
avant introduction dans l'enceinte du diffractomètre

Échantillon	Technique	Conditions
Monocristal Mg (0001).	Décapage chimique à H_3PO_4 puis HNO_3 dilué (15 %) à 20°C puis rinçages au méthanol pur	4 traitements successifs
	Décapage électrochimique dans solution ($HNO_3 + H_2O$) puis rinçages au méthanol	Solution HNO_3 à 7 % $i = 0{,}4$ A $V = 1{,}75$ V $t = 4$ mn

Des maximums d'intensité sont observés pour différents potentiels d'accélération des électrons : V = 67, 80, 94, 105, 111, 122, 150 et 215 V. Le diagramme de diffraction de Mg (0001) conserve un maximum dans le contraste si l'on maintient le monocristal à température ordinaire dans l'ultravide — $p \leqq 1.10^{-9}$ Torr. Un chauffage prolongé à des températures supérieures à 450°C sous ultravide n'améliore plus la qualité des diagrammes de diffraction. Des cycles de bombardements par des ions argon suivis de dégazages à 450°C, se traduisent par une détérioration très forte de la surface de magnésium.

Dans une Note ultérieure nous présenterons les résultats concernant l'adsorption de gaz (N_2, O_2, CO) sur les surfaces de magnésium.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) R. L. SCHWOEBEL, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 9, 1963, p. 2776.
(2) H. S. SACK, R. R. ADDISS, M. S. COHEN, R. I. FRANK, H. HOLLISTER et K. SCHARF, *A basic study of corrosion of magnesium*, WADC-TR 57-576, ASTIA-AD 142209, 1957.
(3) S. GOLDSZTAUB et B. LANG, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 117.

Laboratoire de Catalyse et Chimie des Surfaces,
Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse de l'acétylène entre* 700 *et* 1000°C. Note (*) de MM. **Jean-Claude Legrand** et **Jean Tardieu de Maleissye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous avons étudié la nature des produits de décomposition obtenus lors de la pyrolyse de l'acétylène, et les différents paramètres cinétiques de ce craquage thermique ont été déterminés.

Les carbures acétyléniques apparaissent dans les pyrolyses comme d'importants intermédiaires dans le processus de formation des noirs de carbone et des pyrocarbones. La pyrolyse de l'acétylène, effectuée par différents auteurs, a souvent donné des résultats divergents. Ainsi, l'ordre global de cette réaction varie encore entre 1 et 2 (1).

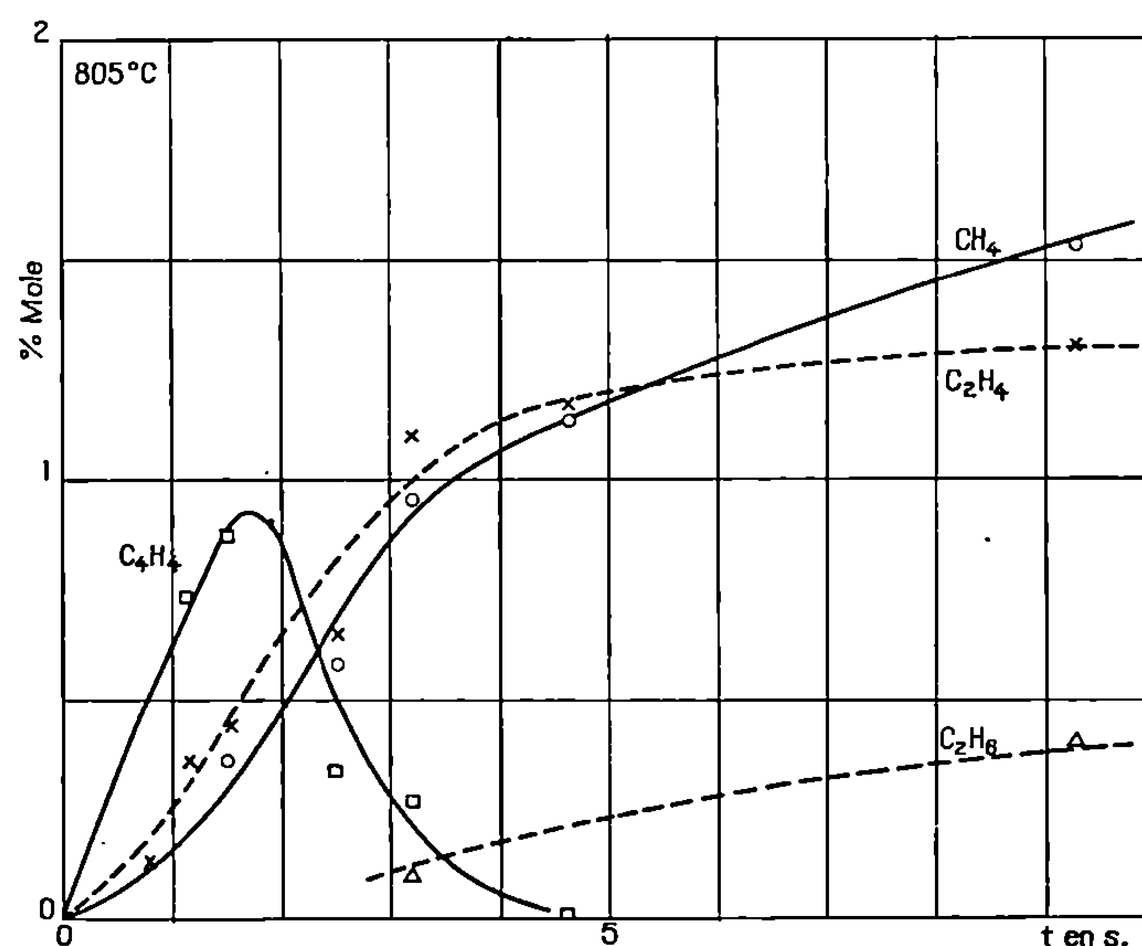


Fig. 1. — Évolution des produits gazeux à 805°C.

La présente étude a été faite sur les mélanges gazeux à 20 % d'acétylène dans l'azote entre 714 et 999°C. La décomposition thermique s'effectue en régime dynamique dans un réacteur tubulaire en silice fondue, les temps de passage étant compris entre 0,1 et 9 s.

Après pyrolyse, les échantillons prélevés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de « Firebrick », imprégnée de 20 % d'hexadécane. Les produits gazeux sont par ordre d'importance décroissante : le méthane, l'éthylène et de faibles quantités de vinylacétylène. Ce dernier corps évolue très vite dans le temps, et semble bien être l'un des premiers intermédiaires de la pyrolyse. Les produits condensés

sont constitués d'aromatiques visibles principalement aux températures les moins élevées (714 et 805°C). Par condensation et déshydrogénation, ceux-ci donnent des dépôts de carbone croissants avec la température. La quantité de carbone déposé est également proportionnelle au temps de séjour du mélange dans le réacteur. Nous n'avons pas tenu compte de la contraction volumique, car celle-ci a une influence négligeable dans nos expériences.

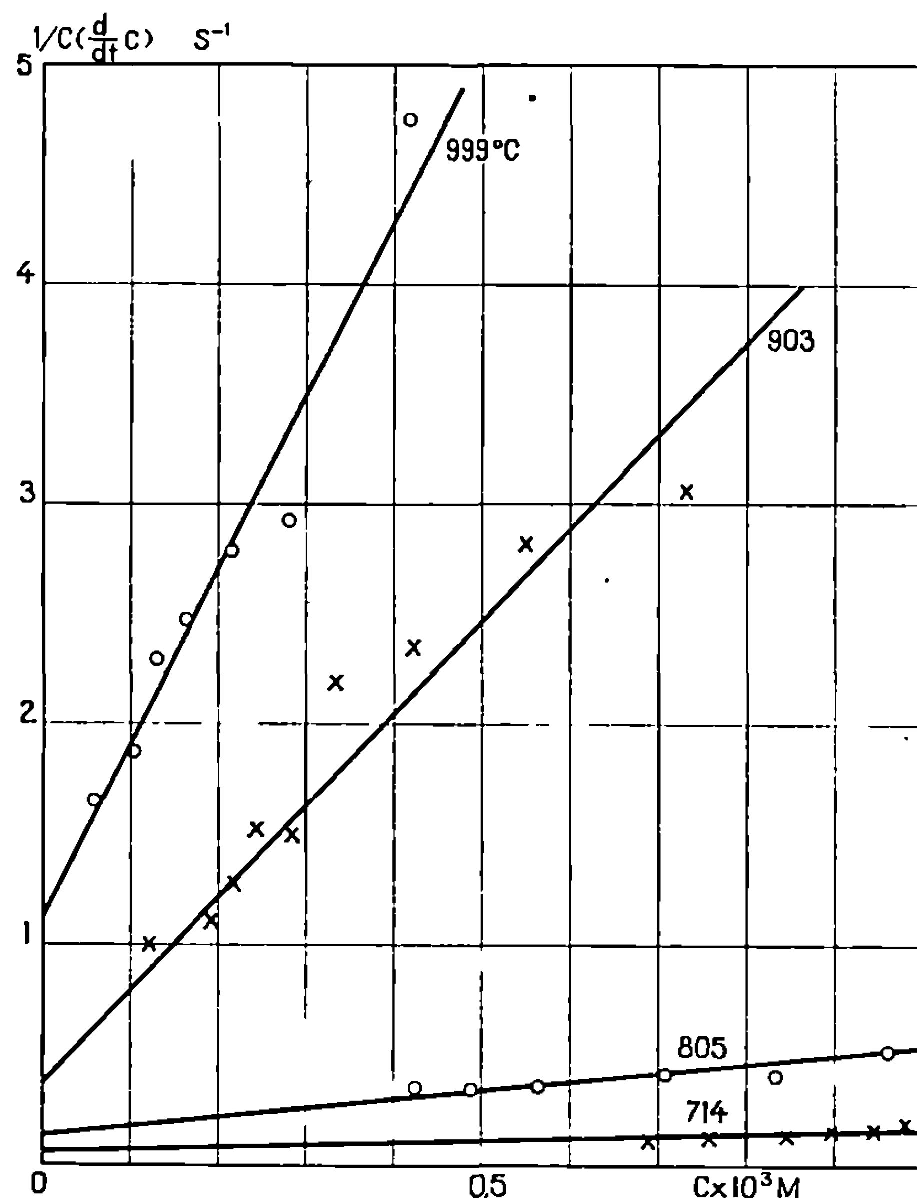


Fig. 2. — Détermination de k_{I} et k_{II}.

Pour des temps de contact très courts (0,3 s max.), si l'on adopte, comme l'ont fait certains auteurs [(2), (3)] un ordre global proche de 2, il est possible d'exprimer la constante de vitesse spécifique de la réaction globale par la relation suivante :

$$\text{(I)} \qquad k\,(\text{global}) = 2{,}49.10^{13} \exp - \left(\frac{36\,600}{\mathrm{RT}}\right) \quad (\mathrm{M^{-1}.s^{-1}}).$$

L'énergie d'activation ainsi calculée est en accord avec celles déterminées en régime dynamique par d'autres auteurs (4). Cependant, il est raisonnable de penser que l'acétylène, comme la plupart des autres hydrocarbures légers, subit une décomposition partiellement hétérogène. Ce processus serait du premier ordre [(5), (6)], et conduirait à une expression globale de la vitesse de la forme suivante :

$$\text{(II)} \qquad -\frac{d\,(C_2H_2)}{dt} = k_{II}\,(C_2H_2)^2 + k_{I}\,(C_2H_2).$$

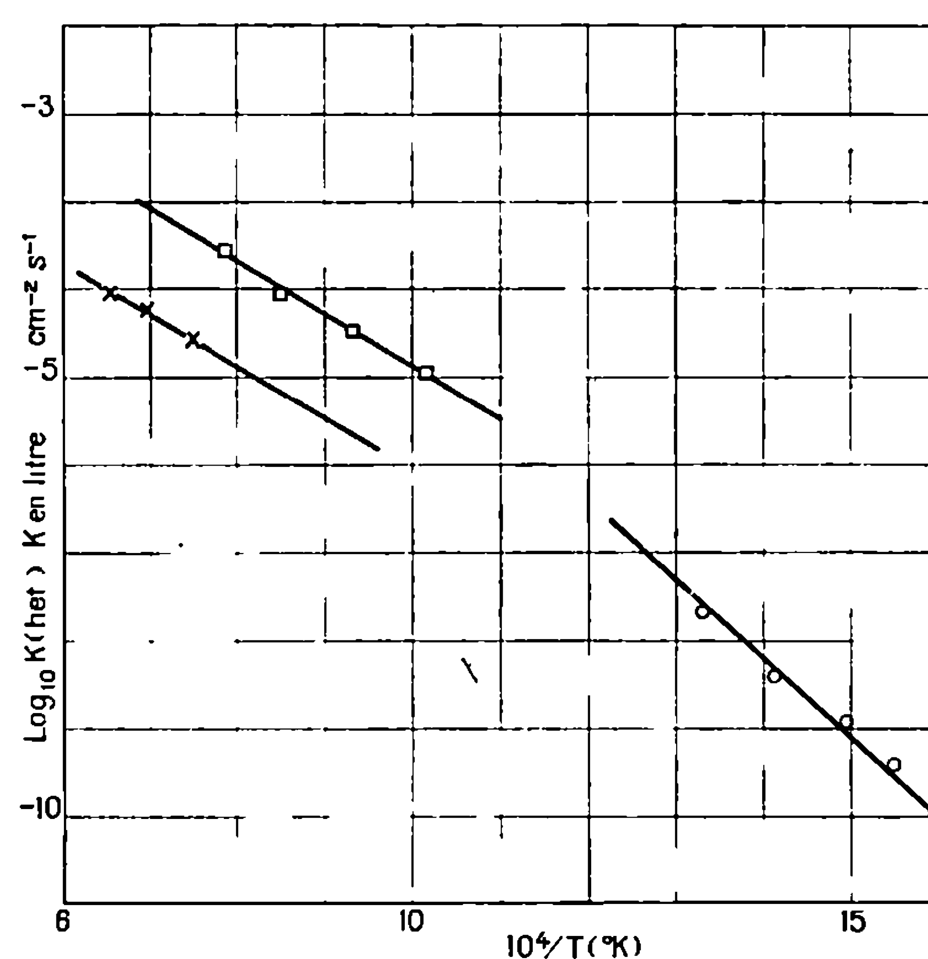


Fig. 3. — Diagramme d'Arrhénius log k (hét) $= f\left(\frac{1}{T}\right)$

○ ([5]); × ([6]); □ Cette étude.

Nous avons donc déterminé k_{I} et k_{II} en traçant le diagramme

$$\frac{1}{(C_2H_2)}\frac{d}{dt}(C_2H_2) \text{ en fonction de } (C_2H_2).$$

Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau suivant :

T (°C)	k_{II} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{I} (s^{-1})	$k_{hét}$ ($l.cm^{-2}.s^{-1}$)
999............	$7,80.10^6$	1,13	$2,82.10^{-4}$
903............	4,24 »	0,34	$9,49.10^{-5}$
805............	0,40 »	0,14	3,50 »
714............	0,11 »	0,05	1,25 »

Si nous supposons que la réaction du premier ordre est hétérogène, la constante de vitesse sera k (hétérogène) $= k_{I}$ (V/S), où (V/S) est le rapport volume/surface du réacteur. Dans nos expériences ce rapport était $2,5.10^{-4}\ l.cm^{-2}$. Nous avons choisi ces unités pour comparer nos valeurs avec celles de Silcocks ([5]) et de Palmer ([6]), comme le montre la figure 3.

Les valeurs de k (hét) et k_{II} suivent alors une loi d'Arrhénius du type

$$k\,(\text{hét}) = 13,6 \exp\left(\frac{-27\,480}{RT}\right) \quad (l.cm^{-2}.s^{-1}),$$

$$k_{II} = 9,5.10^{13} \exp\left(\frac{-40\,500}{RT}\right) \quad (M^{-1}.s^{-1}).$$

En fait, il apparaît que la relation (I) représente d'une façon correcte la décomposition thermique aux temps de contact les plus courts et

jusqu'à 0,4 s environ, bien que les données expérimentales obtenues ne prouvent pas en elles-mêmes que le taux de disparition de l'acétylène soit du second ordre. Aux temps supérieurs, lorsque les dépôts de carbone et de produits condensés deviennent importants, la relation (II) représente mieux la cinétique de cette pyrolyse.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) I. L. Mariyasin et Z. A. Nabutovskii, *Kinet. Katal.*, 11 (4), 1970.

(2) I. D. Gay, G. B. Kistiakowsky, J. V. Michael et H. Niki, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1720.

(3) C. F. Cullis et I. A. Read, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 920.

(4) H. B. Palmer, K. C. Hou, Sharma et Lahaye, 151*st Nat. Meeting of Amer. Chem. Soc.*, 10, n° 2, 1966, p. 71.

(5) C. G. Silcocks, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 411.

(6) H. B. Palmer et F. L. Dormish, 147*st Nat. Meeting of Amer. Chem. Soc.*, 8, n° 2, p. 137.

Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.

ÉLECTROCHIMIE. — *Obtention de produits oxygénés lors de l'électrolyse à potentiel constant à des électrodes d'or de solutions aqueuses sulfuriques d'éthylène.* Note (*) de MM. CLAUDE CWIKLINSKI et JACQUES PÉRICHON, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrooxydation de solutions sulfuriques d'éthylène à des électrodes d'or a été réalisée à potentiel contrôlé aux valeurs de 0,95 et 1,20 V/E. N. H. Dans les deux cas les produits identifiés et dosés sont sensiblement les mêmes (acétaldéhyde, acide acétique, glyoxal, glycolaldéhyde, formaldéhyde, gaz carbonique, etc.), mais il est montré qu'à 0,95 V/E. N. H. ces corps sont des espèces intermédiaires de l'oxydation de l'éthylène alors qu'à 1,20 V/E. N. H. ce sont des composés oxydés stables.

Nous avons décrit, dans une Note précédente ([1]), les principales caractéristiques des courbes intensité-potentiel, en régime pratiquement stationnaire, d'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène à des électrodes d'or. Nous avons montré, entre autres, que cette électrooxydation était favorisée par un milieu acide et que, en solution de H_2SO_4 N, elle s'effectuait en deux étapes, la seconde étant inhibée à partir de 1,30 V/E. N. H. par la formation d'oxyde d'or sur l'électrode.

La présente Note décrit les résultats d'électrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses de H_2SO_4 N saturées en éthylène à des électrodes constituées de toiles d'or. Les électrolyses ont été effectuées en cellule étanche, les solutions étant surmontées d'une pression d'éthylène égale à 1 atm. La quantité moyenne d'éthylène consommée par électrolyse a été, dans ces conditions, au maximum le tiers de la quantité initiale. La température a été fixée à 25°C. Les potentiels d'électrolyse choisis, 0,95 et 1,20 V/E. N. H. correspondent aux potentiels moyens caractéristiques des deux étapes d'oxydation mises en évidence précédemment.

Des expériences effectuées par d'autres chercheurs dans des conditions semblables de concentration, de température et de pH mais à intensité contrôlée ont conduit à la formation d'acétaldéhyde et de gaz carbonique essentiellement [([2]) à ([5])]. Des traces d'acétone et de propanal ont aussi été parfois mises en évidence [([2]), ([3]), ([5])]. Cependant, en aucun cas, il n'est fait mention de la formation de quantités dosables de produits d'oxydation intermédiaires entre l'acétaldéhyde et le gaz carbonique, stade final de l'oxydation des composés carbonés.

ÉLECTROLYSES A POTENTIEL CONTROLÉ A 0,95 V/E. N. H. — Parmi les produits formés à ce potentiel, ont été identifiés puis dosés par différentes techniques d'analyse (chromatographie sur couche mince, chromatographie en phase gazeuse, méthodes colorimétriques), l'acétaldéhyde,

l'acide acétique, le glyoxal, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde. Des traces d'acétone et de propanal ont également été décelées.

La figure 1 donne les quantités ainsi déterminées des principaux produits formés en fonction de la quantité d'électricité mise en œuvre. Il apparaît

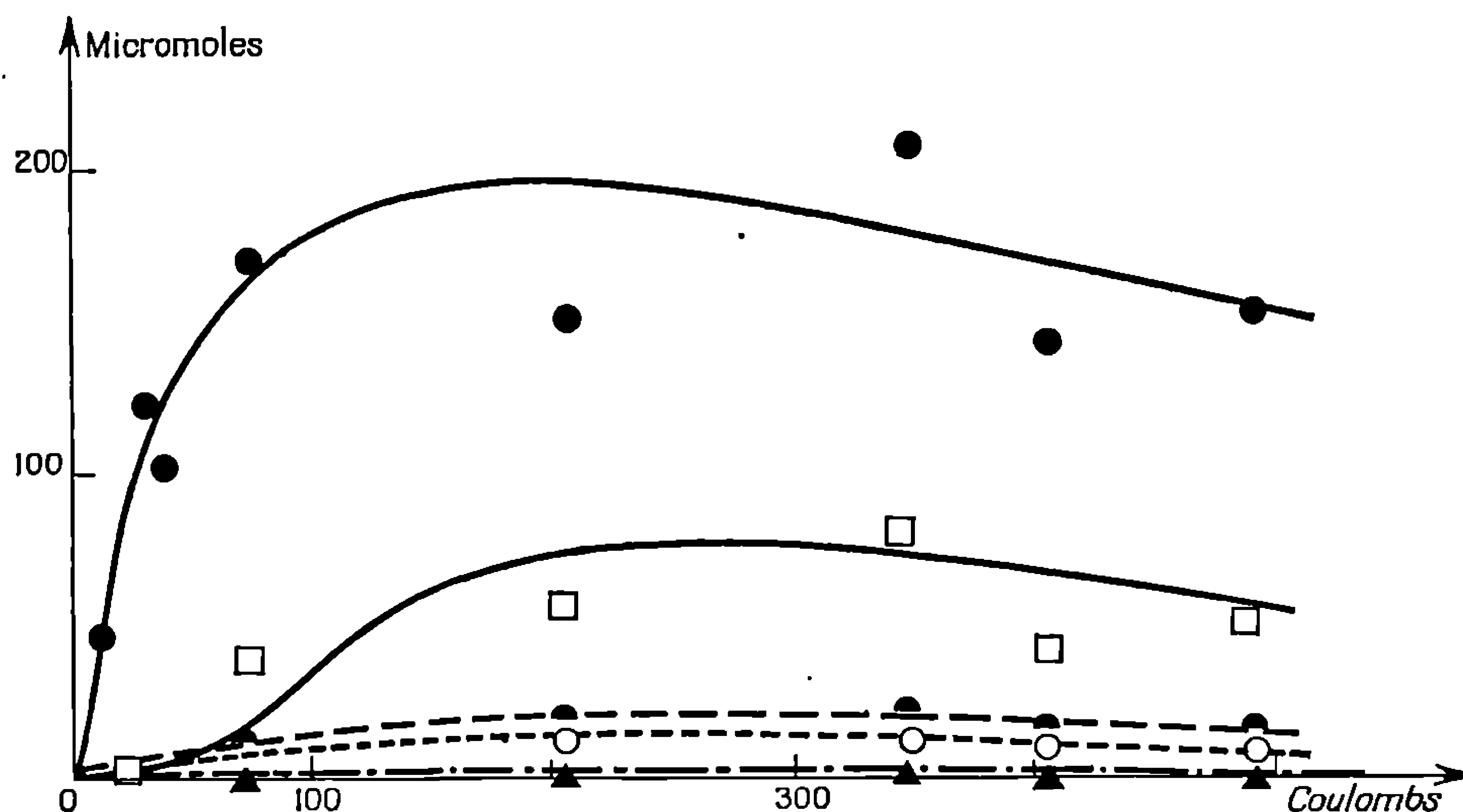


Fig. 1. — Quantités de produits formés en fonction de la quantité d'électricité débitée à 0,95 V/E. N. H.

● CH_3 CHO; □ CH_3 CO OH; ◓ CHO CHO; ○ H CHO; ▲ CH_2 OH CHO

que pour aucun de ces corps il n'y a proportionnalité entre les deux grandeurs considérées.

Le tableau I donne les rendements faradiques relatifs à ces mêmes produits pour différentes quantités d'électricité débitées. Ces résultats expérimentaux donnent à penser que les différents composés caractérisés sont des espèces intermédiaires dans le processus d'oxydation de l'éthylène. Le gaz carbonique a été identifié mais n'a pu être dosé.

TABLEAU I

Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la quantité d'électricité débitée à 0,95 V/E. N. H.

	coulombs						
Rdt %	12	40	70	205	345	410	490
CH_3 CHO	76	65	50	14	12	7	6
CH_3 CO OH	0	0	0	12	10	4	4
CHO CHO	5	6	9	4	4	1	2
CH_2 OH CHO	1	1	1	0	1	0	0
H CHO	0	1	2	1	1	1	1
TOTAL	82	72	61	31	27	12	12

ÉLECTROLYSES A POTENTIEL CONTROLÉ A 1,20 V/E. N. H. — Les espèces prédominantes, mises en évidence et dosées à ce potentiel sont : l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le glyoxal, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde. D'autre part, ont été identifiés l'acide oxalique, le gaz carbonique, l'acide formique ainsi que des traces de propanal ou d'acétone.

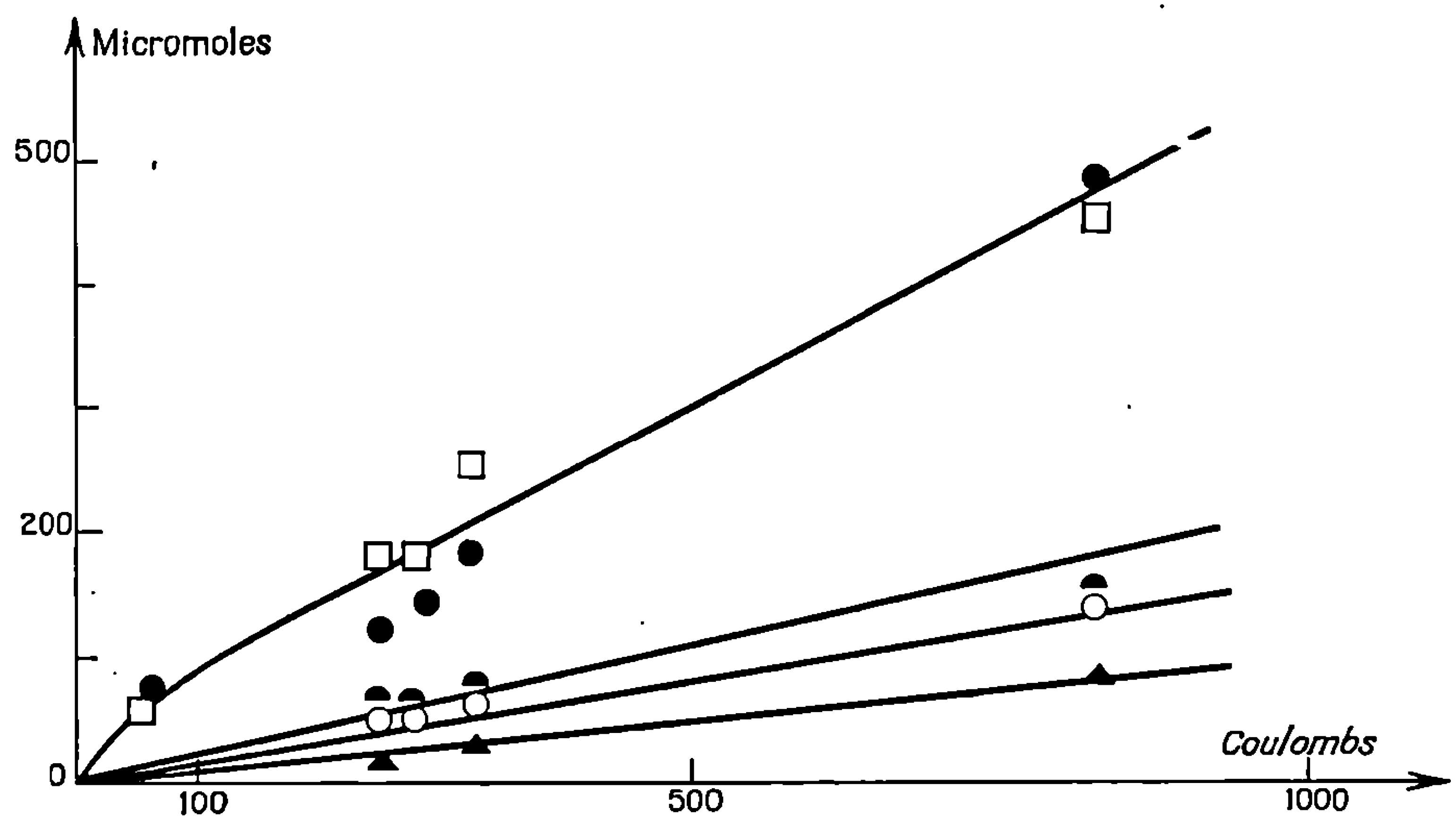


Fig. 2. — Quantités de produits formés en fonction de la quantité d'électricité débitée à 1,20 V/E. N. H.

● CH_3 CHO; □ CH_3 CO OH; ◓ CHO CHO; ○ H CHO; ▲ CH_2 OH CHO

La figure 2 donne les quantités de produits formés en fonction de la quantité d'électricité mise en œuvre. Pour chacun des corps considérés il y a une bonne proportionnalité entre les deux grandeurs. Le tableau II donne les rendements faradiques relatifs à ces mêmes produits.

TABLEAU II

Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la quantité d'électricité débitée à 1,20 V/E. N. H.

	coulombs				
Rdt %	60	245	275	325	825
CH_3 CHO	24	10	9	11	12
CH_3 CO OH	40	29	25	31	25
CHO CHO	8	18	14	15	11
CH_2 OH CHO	4	3	4	4	4
H CHO	3	4	4	4	4
TOTAL	79	64	56	65	56

Le comportement global à ce potentiel est donc très différent de celui observé à 0,95 V. On remarque la présence de quantités beaucoup plus importantes de produits plus oxydés que l'acétaldéhyde, en particulier l'acide acétique et le glyoxal. Une fraction assez faible de l'éthylène seulement semble oxydée en gaz carbonique. En effet, on doit noter que dans le tableau II ne figurent pas les rendements relatifs aux acides oxalique et formique que nous n'avons pu doser à ce jour. Il est, par ailleurs, raisonnable de penser que d'autres corps sont susceptibles de se former tels les acides glycolique et glyoxylique que nous n'avons pu encore mettre en évidence. D'autre part, il n'est pas exclu qu'à ce potentiel il y ait une légère oxydation de l'or.

L'ensemble de ces résultats montre que le mécanisme de l'oxydation de solutions sulfuriques d'éthylène à des électrodes d'or dépend du potentiel appliqué à ces électrodes, ce qui confirme ([1]). Les mécanismes de l'oxydation de l'éthylène semblent donc beaucoup plus complexes que ceux proposés par différents auteurs [([2]), ([3]), ([4])] qui avaient seulement noté la présence d'acétaldéhyde et de gaz carbonique.

D'autre part, nous noterons que les produits obtenus au cours de nos travaux sont analogues à ceux obtenus par irradiation γ (^{60}Co) de solutions aqueuses d'éthylène [([6]), ([7]), ([8])].

Des résultats plus complets relatifs à l'influence de la concentration, de la température, du pH, ainsi que du potentiel d'électrolyse, et les conclusions qu'il est possible d'en tirer quant aux mécanismes de l'électrooxydation de l'éthylène sur or, seront exposés dans une publication plus détaillée.

(*) Séance du 24 mai 1971.

([1]) C. Cwiklinski et J. Périchon, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1480.

([2]) H. Dahms et J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 728-736.

([3]) A. T. Kuhn, H. Wroblowa et J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 1458-1467.

([4]) J. W. Johnson, S. C. Lai et W. J. James, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1511-1518.

([5]) T. N. Hartley et D. Price, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 448-451.

([6]) P. G. Clay, G. R. A. Johnson et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2175-2182.

([7]) C. F. Cullis, J. M. Francis, Y. Raef et A. J. Swallow, *Proc. Roy. Soc.*, A, 30 C, 1967, p. 443-454.

([8]) R. A. Basson et T. A. du Plessis, *Radiation Res.*, 33, 1968, p. 183-193.

Laboratoire
d'Énergétique électrochimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
associé au C. N. R. S.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e.

SPECTROCHIMIE. — *Sur les fréquences de torsion dans les halogénures d'acétyle.* Note (*) de MM. **Robert Gaufres**, **Hubert Gillan**, **Pierre Quintard** et **Claude Belorgeot**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les fréquences de torsion des halogénures à l'état gazeux ont été observées dans l'infrarouge lointain, et leurs valeurs sont en accord avec celles des barrières de potentiel correspondantes, qui avaient été déterminées par microondes. Dans le cas du chlorure à l'état liquide, dans le spectre duquel une fréquence avait été attribuée de façon manifestement erronée à la torsion, on propose une nouvelle interprétation des combinaisons, en utilisant une valeur vraisemblable pour la fréquence de torsion.

Pour les trois halogénures d'acétyle $CH_3—CO\,X$ (X = Cl, Br et I), les barrières de torsion ont été évaluées d'après les spectres en microondes [(1), (2), (3)]. En revanche, les fréquences de torsion correspondantes ne semblent pas avoir été observées, ni en absorption, ni en diffusion. Overend et coll. (4) ont attribué une fréquence observée à 238 cm^{-1} dans le spectre Raman du chlorure d'acétyle liquide à ce mouvement et l'utilisent pour expliquer plusieurs combinaisons. Hall et Overend (5) rapportent un résultat non publié de Fateley qui aurait observé la torsion du bromure d'acétyle au voisinage de 150 cm^{-1}, ce résultat étant annoncé avec des réserves. Enfin, il semble que le spectre de vibration de l'iodure d'acétyle n'ait été étudié que partiellement jusqu'à ce jour (6).

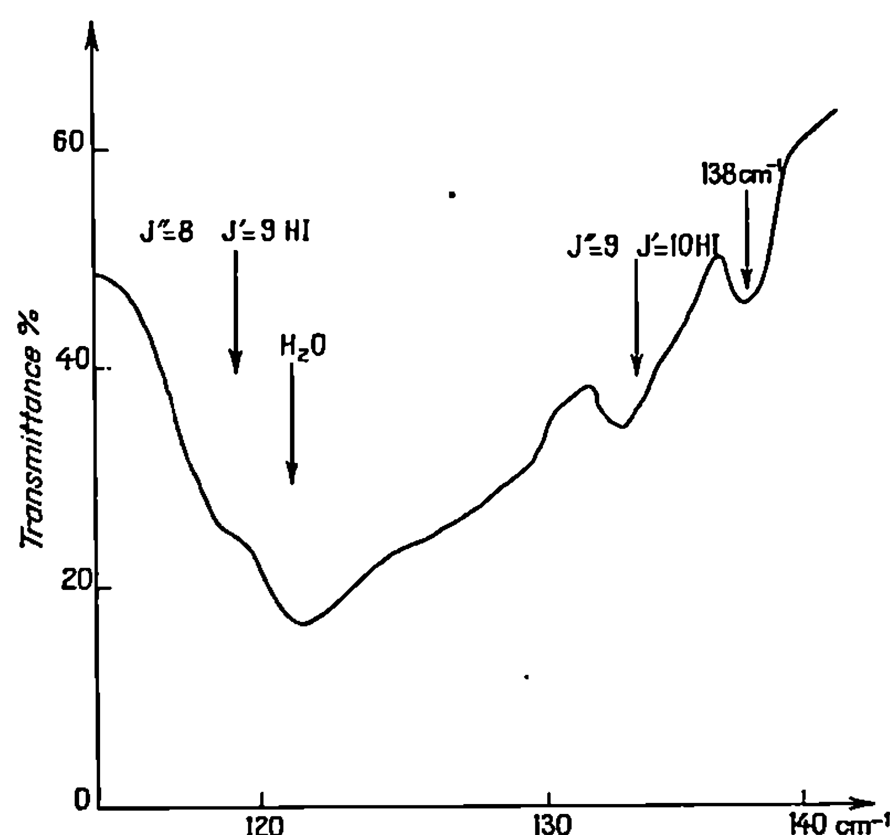
Nous avons mesuré les spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain (250-100 cm^{-1}) des trois halogénures d'acétyle à l'état gazeux, sous la pression de vapeur saturante, à la température ordinaire, en utilisant un montage déjà décrit (7). La longueur de parcours dans la cuve à réflections multiples était de l'ordre de 10 m dans toutes les expériences.

Nous avons rencontré des difficultés à cause de l'hydrolyse très rapide de ces produits; dans le spectre d'absorption apparaissaient surtout les raies de rotation pure de l'halogénure d'hydrogène correspondant, dont on a pu diminuer l'intensité en effectuant la vaporisation en présence d'azote gazeux. Toutefois, il a été possible de calculer ce spectre de rotation et d'obtenir, par différence, celui de l'halogénure d'acétyle. Dans les trois cas, nous avons trouvé un maximum d'absorption qui ne pouvait être interprété comme une raie de rotation pure de l'halogénure d'hydrogène et cela à 139, 138 et 138 cm^{-1} pour le chlorure, le bromure et l'iodure d'acétyle respectivement.

L'étude des spectres d'absorption de ces mêmes produits à l'état liquide, effectuée sur un autre spectromètre [(8), (9)] n'a pas permis de mettre en évidence les fréquences de torsion, sauf peut-être pour l'iodure qui présente une bande à 137 cm^{-1}. Ces fréquences sont en effet masquées par une large bande d'absorption qui débute vers 200 cm^{-1} et qui peut être attribuée à un phénomène de relaxation dipolaire avec effet d'inertie [(8), (10)].

La recherche systématique de la bande de torsion dans les spectres Raman des produits à l'état liquide et gazeux n'a pas abouti, ce qui ne peut infirmer les résultats précédents.

En considérant que les bandes que nous avons observées correspondaient aux transitions 1 ← 0 de torsion, nous avons calculé, selon la



Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain de l'iodure d'acétyle gazeux.

méthode de Fateley et Foil Miller ([11]), les barrières de potentiel et constaté un excellent accord entre les valeurs ainsi trouvées et celles qui avaient été déterminées par les spectres de microondes.

	Chlorure	Bromure	Iodure
Barrière de torsion :			
calculée d'après le spectre infrarouge (cal/mole)	1306	1330	1329
calculée d'après les spectres de microondes (cal/mole)	1300 ([1])	1305 ± 30 ([2])	1301 ± 30 ([3])

Il faut maintenant envisager une révision de l'attribution de la fréquence observée à 238 cm^{-1} dans le spectre Raman du chlorure d'acétyle, dont nous avons vérifié l'existence, ainsi que les bandes de combinaison des spectres de ce corps pour lesquelles la fréquence à 238 cm^{-1} a été introduite comme la fondamentale de torsion ([4]), bandes qui s'observent tant en infrarouge qu'en Raman.

Pour la fréquence à 238 cm^{-1}, on peut invoquer une différence $\nu_8 - \nu_{10}$ ($589 - 348 = 241$ cm^{-1}).

Pour les combinaisons faisant éventuellement intervenir la fréquence de torsion, il y a lieu de distinguer le spectre de la vapeur de ceux du liquide (infrarouge et Raman) où la fréquence de torsion, qui n'a pas été observée jusqu'ici, est certainement différente, sans doute supérieure.

Pour les fréquences du spectre de la vapeur, nous utilisons les valeurs trouvées en infrarouge ([4]) et pour ν_{15}, la valeur de 139 cm^{-1}. La bande donnée à 659-663 cm^{-1} peut s'expliquer au mieux par la combinaison $\nu_{14} + \nu_{15} = 653$ cm^{-1}. La bande à 1159 cm^{-1} est attribuable à la combinaison $\nu_{13} + \nu_{15} = 1168$ cm^{-1}.

Dans le spectre du liquide, nous devons rechercher des combinaisons contenant la torsion, sachant que sa fréquence est voisine de 139 cm^{-1}. Pour les autres fondamentales, nous prenons les valeurs données dans le spectre infrarouge ([4]) et celles que nous avons trouvées nous-mêmes dans le spectre Raman. Ainsi, les bandes à 662 cm^{-1} (Raman), à 1242 (infrarouge)-1249 (Raman) peuvent être interprétées respectivement comme $\nu_{14} + \nu_{15}$ et $\nu_6 + \nu_{15}$, en prenant la valeur de 148 cm^{-1} pour la fréquence de torsion ν_{15} dans le liquide.

$$662 \text{ cm}^{-1}: \quad \nu_{14} + \nu_{15} = 514 + 148 = 662 \text{ cm}^{-1},$$
$$1242\text{-}1249 \text{ cm}^{-1}: \quad \nu_6 + \nu_{15} = 1098 + 148 = 1246 \text{ cm}^{-1}.$$

Notons que Durig et coll. ([12]) ont très récemment donné les fréquences de torsion du chlorure et du bromure en phase solide, soit 167 et 168 cm^{-1} respectivement. Ces résultats forment avec les nôtres un ensemble cohérent.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) L. C. Krisher et E. B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 882.
([2]) L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1237.
([3]) M. J. Moloney et L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 3277.
([4]) J. Overend, R. A. Nyquist, J. C. Evans et W. J. Potts, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 1205.
([5]) L. C. Hall et J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 2535.
([6]) J. A. Ramsey et J. A. Ladd, *J. Chem. Soc.*, 1968 (B), p. 118.
([7]) C. Belorgeot, P. Quintard et J. Gerbier, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1105.
([8]) P. Quintard, *Spectrométrie dans l'infrarouge lointain, application à l'étude des absorptions de basse fréquence par les liquides* (*Thèse*, Limoges, 1970).
([9]) P. Quintard et P. Delorme, *Rev. Phys. Appl.*, 2, 1967, p. 255.
([10]) P. Quintard et P. Delorme, *Ve Congrès de Spectroscopie appliquée*, Chicago, juin 1966.
([11]) W. G. Fateley et Foil A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 857.
([12]) J. R. Durig, C. M. Player Jr et J. Bragin, *J. Chem. Phys.*, 54, 1971, p. 460.

R. G. et H. G. :
Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault;
et
P. Q. et C. B. :
Laboratoire de Physique moléculaire,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
123, *rue Albert-Thomas,*
87-Limoges, Haute-Vienne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la fragilité intergranulaire du molybdène étudiée à l'aide de bicristaux de flexion symétrique autour de l'axe* [001]. Note (*) de MM. **Andrzej Kobylanski** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude systématique de la fragilité intergranulaire du molybdène a été faite sur des bicristaux de flexion symétrique d'axe [001] par un essai de flexion entre appuis. Les joints de faible désorientation sont beaucoup moins fragiles que ceux de forte désorientation et les faciès de rupture examinés en microfractographie sont sensiblement différents. Dans le cas des joints de faible désorientation, le comportement des joints proches des plans de clivage (001) est nettement distinct de celui des joints proches des plans (011).

La fragilité intergranulaire marquée des métaux du groupe VI A (W, Mo, Cr) rend très difficile leur transformation par laminage ou forgeage, surtout à partir d'un lingot obtenu par fusion à l'arc ou par bombardement élec-

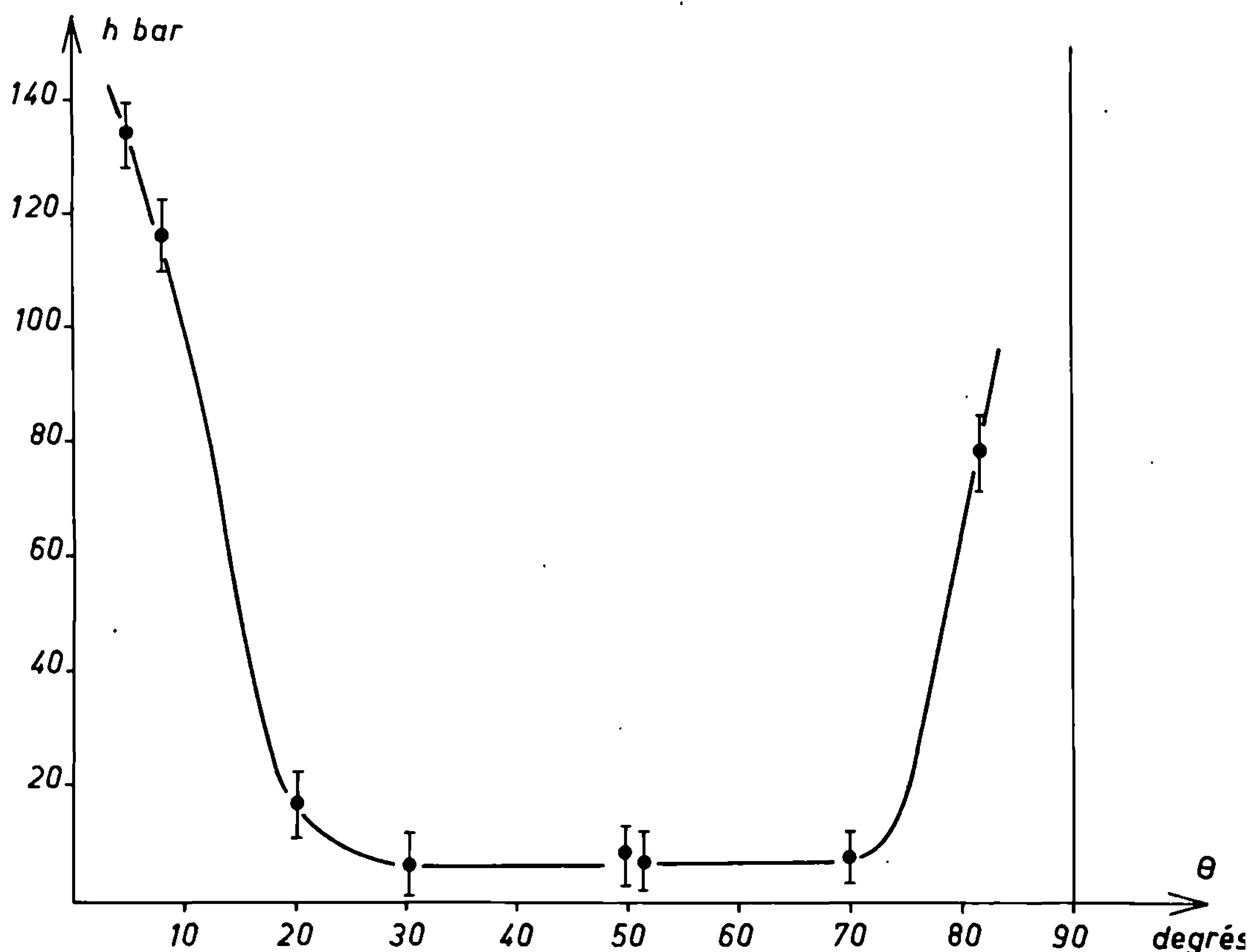


Fig. 1. — Variation de la charge de rupture en fonction de l'angle de désorientation θ.

tronique. Au cours d'études précédentes [(1), (2)], un rôle important a été attribué à la ségrégation ou l'adsorption aux joints de grains d'éléments métalloïdiques (oxygène, carbone, phosphore). Les recherches ayant porté

exclusivement sur les propriétés d'éprouvettes polycristallines, il a paru important d'étudier l'influence sur ce phénomène de la nature géométrique du joint considéré, en utilisant des bicristaux orientés.

Nous avons donc préparé de tels échantillons par une méthode décrite ailleurs (³) et dont nous rappelons les principales caractéristiques. Des monocristaux orientés de molybdène de forme cylindrique et de diamètre 5 mm sont obtenus par fusion au four à bombardement électronique en



Fig. 2. — Bicristal de molybdène (Désorientation $\theta = 10^{o}$).
Microfractographie au microscope à balayage.

zone fondue flottante. Après trois passages successifs l'analyse chimique révèle notamment la présence de carbone (8 à 12.10^{-4} %) et d'oxygène (moins de 5.10^{-4} %). A partir de deux monocristaux identiques, désorientés, l'un par rapport à l'autre par rotation autour de leur axe commun [001], des bicristaux de flexion symétrique d'angle θ sont obtenus par simple soudage. La précision de l'orientation est de 2° sur la coïncidence des axes et de 2° sur la valeur de θ. Les échantillons sont ensuite découpés à la scie électrolytique pour éviter tout écrouissage parasite. L'étude de la fragilité est effectuée à la température ambiante par l'intermédiaire d'un essai de flexion : la lame, d'une épaisseur voisine de 2 mm, est placée sur deux appuis fixes et l'effort est appliqué au niveau du joint de grains par un couteau à bords arrondis. L'effort est dirigé parallèlement au plan de

joint et la rupture a toujours lieu au joint de grains. Nous nous sommes intéressés à la valeur de la charge appliquée et au faciès de la cassure.

La figure 1 montre la variation en fonction de l'angle θ de la charge de rupture calculée en assimilant l'échantillon à un prisme déformé élastiquement par flexion.

Cette charge est à peu près constante et très faible pour les angles compris entre 25 et 75°. Aucun comportement particulier n'a été décelé pour les

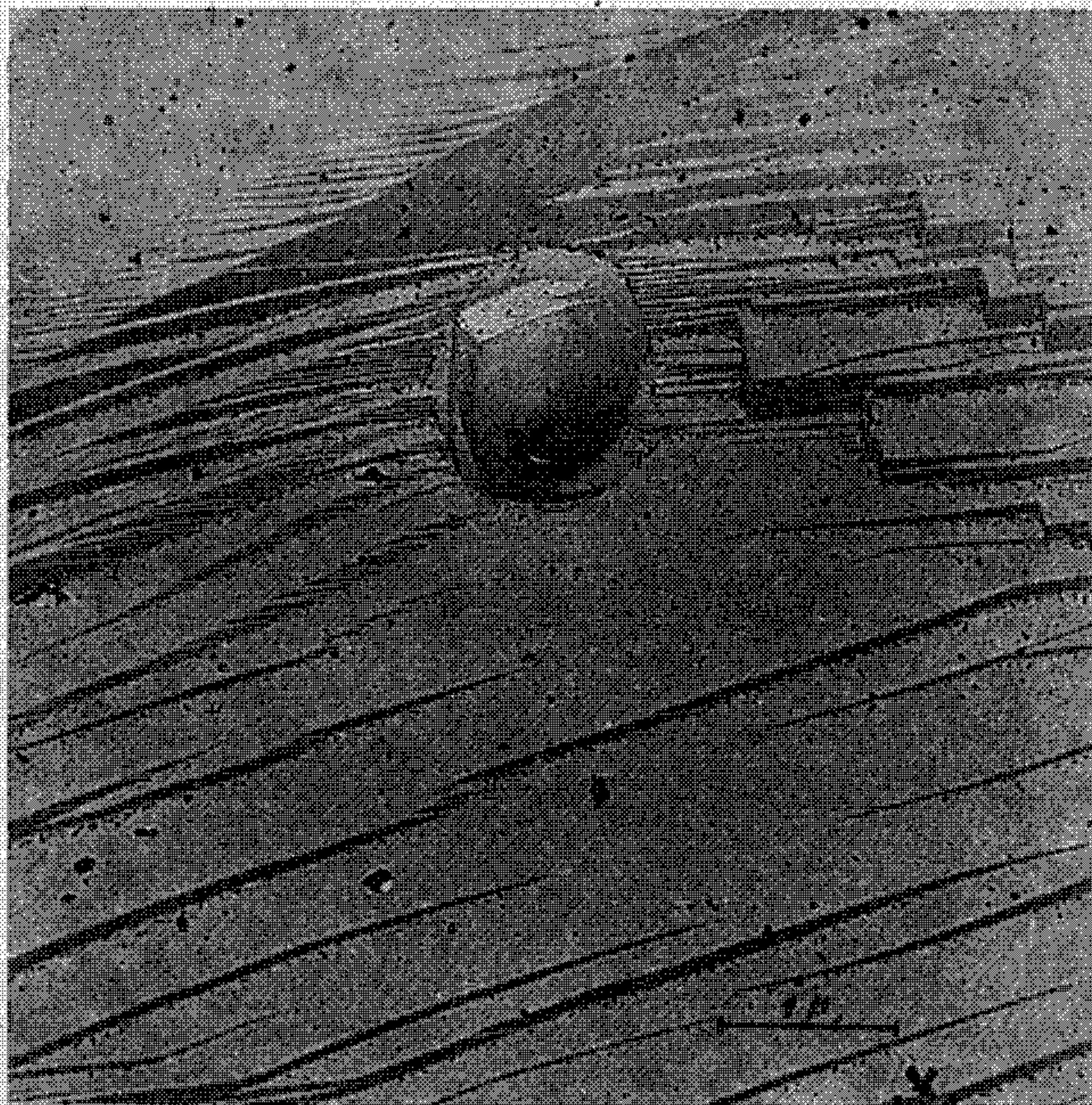


Fig. 3. — Bicristal de molybdène (Désorientation $\theta = 50°$). Microfractographie électronique.

joints de macle (ceci pourrait d'ailleurs résulter de l'imprécision sur l'orientation).

Par contre, les joints de faible désorientation sont beaucoup moins fragiles et une différence sensible a été observée pour les joints proches des plans de clivage (001) ($\theta \leq 10°$) et les joints proches des plans (011) ($\theta \geq 80$)°

Les surfaces de cassure ont été systématiquement observées, directement en microscopie à balayage ou par répliques en microscopie électronique. Une nette différence entre les aspects des joints de faible et forte désorientation a été observée. Dans le cas d'un joint pour lequel $\theta = 10°$ (*fig.* 2) le faciès est très analogue à celui d'une rupture par clivage; d'autre part, l'intersection du joint et de sous-structures de solidification est bien visible.

L'aspect des cassures de joints de grand angle est sensiblement différent : la surface est très lisse et présente parfois, autour de soufflures, des marches et des striations (*fig.* 3).

Nous avons essayé de voir si un recuit prolongé sous un vide de l'ordre de 6.10^{-6} Torr (1 700°C pendant 20 h) avait une influence sur les caractéristiques de la rupture intergranulaire et nous avons constaté qu'il n'en était rien. Ceci suggère qu'il n'y aurait pas d'atomes d'oxygène adsorbés sur ces surfaces, donc que la concentration en impuretés métalloïdiques serait insuffisante pour provoquer l'apparition de striations ([5]).

Les expériences ci-dessus démontrent l'influence nette de la désorientation sur la rupture intergranulaire de bicristaux de flexion symétrique autour de [001]. Les joints de faible désorientation ont une résistance très supérieure aux joints de forte désorientation. Il convient de remarquer le comportement différent des joints de faible désorientation proches des plans de clivage et de ceux proches des plans (011). L'examen en microscopie électronique et en microscopie à balayage révèle bien une différence des faciès de rupture. Enfin il ne semble pas qu'une adsorption intergranulaire d'atomes d'oxygène puisse être à l'origine du mécanisme de rupture. Nous allons, dans la suite, examiner le comportement de bicristaux de flexion symétrique autour de l'axe [110] parmi lesquels figurent plusieurs macles de bas indices dont la macle (112). Par ailleurs, en tâchant d'incorporer du carbone et de l'oxygène dans les joints en quantité contrôlée, nous essaierons de voir l'influence précise de ces métalloïdes.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) A. M. Huntz, *Métaux*, 545, 1970, p. 25.

([2]) A. Joshi et D. F. Stein, *Metal. Trans.*, 1, 1970, p. 2543.

([3]) A. Kobylanski, F. Guise et C. Goux, *Soudage et fusion par faisceau d'électrons* (*Colloque C. E. A.*, Paris, juin 1970) (à paraître).

([4]) M. BisconDi et C. Goux, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 169.

([5]) J.-P. Touboul, P. Ailloud, Mme L. Minel et J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 116.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne,
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Recherche d'une formulation thermodynamique de la loi de déplacement d'une dislocation suivant le modèle de Peierls-Nabarro* [1]. Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose une formule thermodynamique pour décrire le déplacement d'une dislocation selon le modèle de Peierls-Nabarro. Cette formule : *a.* explique l'existence d'une relation linéaire entre l'énergie d'activation et la température absolue dans certains essais; *b.* conduit à la conclusion que, dans le fer, la fréquence de vibration des dislocations est de l'ordre de $1{,}6.10^{11}$ Hz; *c.* explique que la mobilité des dislocations augmente avec le diamètre du grain.

On sait qu'un abaissement de la température ou un accroissement de la vitesse de déformation augmentent les contraintes à mettre en œuvre pour déplacer les dislocations dans les métaux de réseau cubique centré. Différents auteurs admettent que ce phénomène est lié à l'existence de forces de Peierls-Nabarro relativement élevées dans ce type de réseau [(2) à (5)].

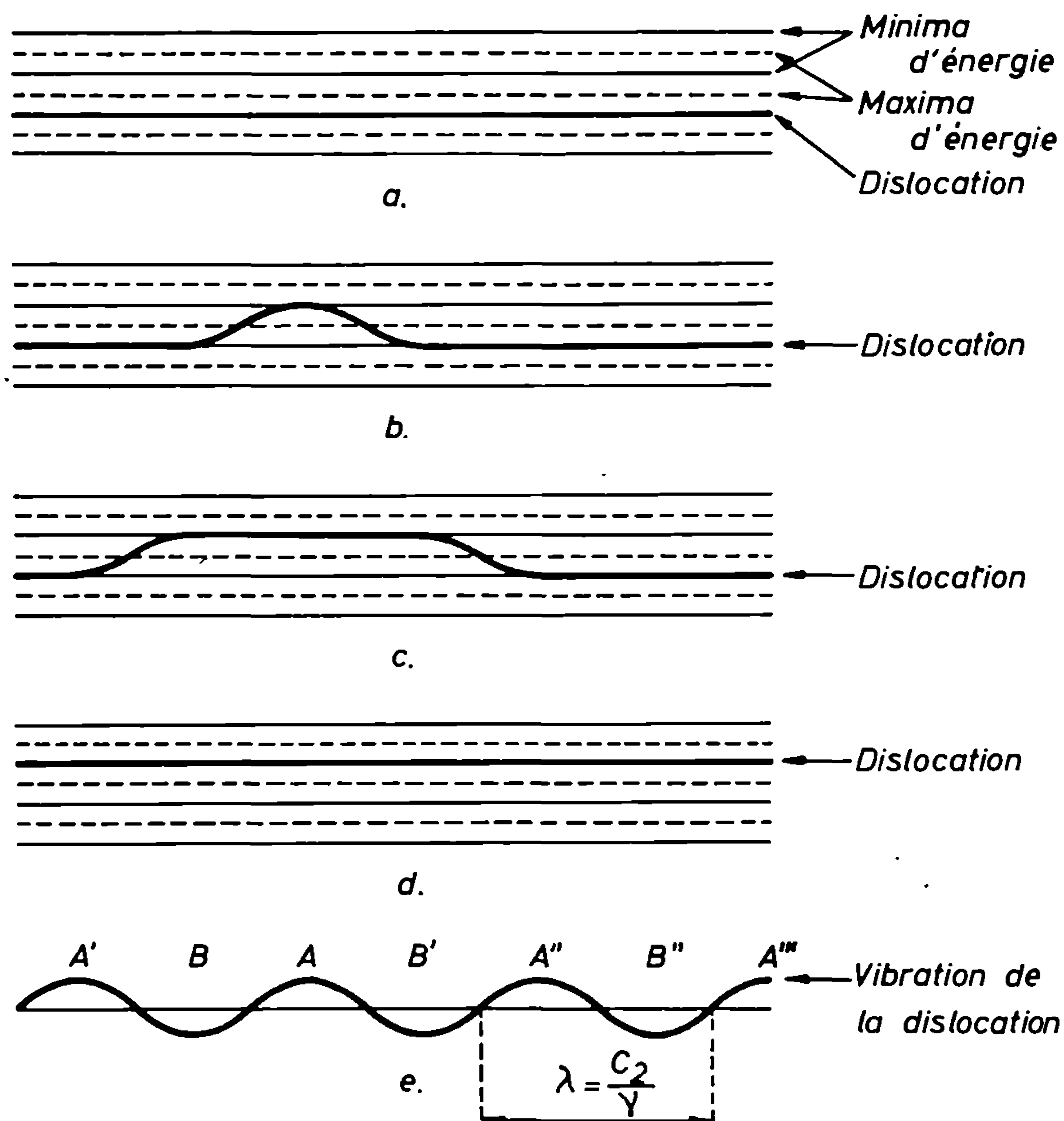
Nous considérons une dislocation, dans un réseau cubique centré, et nous admettons qu'il existe une succession régulière de « vallées » et de « collines » de potentiel, représentées respectivement par des traits continus et des traits interrompus dans les schémas *a*, *b*, *c*, *d* de la figure. Initialement, la dislocation se trouve dans une vallée de potentiel (schéma *a*), et nous appliquons une contrainte tangentielle qui tend à la déplacer vers le haut. Dans un premier stade (schéma *b*), il se forme une boucle, constituée de deux décrochements de signes contraires, et dont le sommet se situe dans la vallée immédiatement voisine.

Dans le second stade, les deux décrochements s'éloignent l'un de l'autre sous l'effet de la contrainte appliquée (schéma *c*), et la dislocation se retrouve finalement dans la vallée immédiatement voisine (schéma *d*).

Les décrochements ont une grande mobilité, et nous admettons qu'ils se déplacent en un temps négligeable. Dans ces conditions, la mobilité de la dislocation dépend uniquement de la vitesse de formation de la boucle, qui est l'événement activé thermiquement. Nous admettons que l'énergie de formation de la boucle correspond à une colline de potentiel W, que le volume d'activation du phénomène est V, et la contrainte appliquée τ. La probabilité de formation d'une boucle en un point donné, au cours d'une vibration de la dislocation, vaut

$$\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{W - V\tau}{kT}\right), \tag{1}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, et $H = W - V\tau$ est l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie qui reste à fournir par l'agitation thermique en présence de la contrainte τ.



Franchissement d'une colline de Peierls-Nabarro par une dislocation

La boucle peut évidemment se former ailleurs qu'au point A. Si nous tenons compte de ce que la dislocation vibre à la fréquence ν, et que les vibrations se transmettent à la vitesse des ondes sonores transversales (c_2), une certaine longueur d'onde λ sera associée à la fréquence ν, avec

$$\lambda = \frac{c_2}{\nu}. \tag{2}$$

Dans ces conditions, si nous considérons la situation représentée par le schéma e, nous observons que la boucle aurait pu se former non seulement au point A, mais en tout point où l'amplitude maximale est atteinte à l'instant considéré : A', A″, A‴, ... A la demi-période suivante, cette

amplitude maximale sera atteinte en tous les points intermédiaires : B, B′, B″, ... Pour une dislocation de longueur égale au diamètre du grain (d), le nombre de points de formation possibles au cours d'une période complète sera donc égal à $2\,d/\lambda$, c'est-à-dire à $2\,d\,\nu/c_2$.

La probabilité de formation d'une boucle au cours d'une période complète est donc

$$\frac{2\,d\nu}{c_2}\exp\left(-\frac{\mathrm{H}}{k\mathrm{T}}\right). \tag{3}$$

Si la dislocation vibre à la fréquence ν et si elle progresse d'un vecteur de Burgers (b) à chaque saut réussi, sa vitesse de déplacement v se calcule aisément

$$v = \frac{2\,bd}{c_2}\nu^2\exp\left(-\frac{\mathrm{H}}{k\mathrm{T}}\right). \tag{4}$$

Cette relation montre que, si l'on groupe les observations relatives à un même matériau et à une même vitesse de déformation, c'est-à-dire des mesures d'énergies d'activation faites à différentes températures, mais correspondant à une même vitesse des dislocations, et si l'on admet que la fréquence ν ne dépend pas de la température, l'énergie d'activation doit être proportionnelle à la température absolue. Cette proportionnalité entre H et T a été observée effectivement par différents auteurs [(3), (6), (7)].

TABLEAU

Valeurs de ν *calculées par la relation* (4)

Référence	Matériau	ν (Hz)
Basinski et Christian (2)	Fer décarburé	$1,4.10^{10}$
Conrad et Frederick (6)	Fer électrolytique fondu sous vide	$7,6.10^{10}$
Bennett et Sinclair (8)	Acier doux	$7,1.10^{11}$
Wood et Clark (9)	» »	$1,3.10^{10}$
Stein et Low (10)	Monocristaux Fe-3 % Si	$4,7.10^{9}$

Si l'énergie d'activation, la vitesse des dislocations et le diamètre des grains sont connus, la relation (4) permet de calculer la fréquence ν. Le tableau groupe un certain nombre de fréquences ainsi calculées, en partant de données publiées par différents auteurs. D'après Friedel (11), on doit s'attendre à ce que la fréquence de vibration des dislocations soit nettement inférieure à 10^{13} Hz. Les valeurs groupées dans le tableau, relatives au réseau du fer, et qui correspondent à une fréquence moyenne de $1,6.10^{11}$ Hz, nous paraissent acceptables.

Enfin, si la relation (4) est valable, il faut s'attendre à ce que la mobilité des dislocations augmente avec le diamètre du grain. C'est ce qu'on observe effectivement dans l'étude de la microplasticité d'un acier doux : la tension correspondant au déplacement des dislocations (début des microdéformations linéaires) diminue quand le diamètre du grain augmente ([12]).

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I. R. S. I. A.

(2) Z. S. Basinski et J. W. Christian, *Aust. J. Phys.*, 13, 1960, p. 299.
(3) H. Conrad, *The relation between the structure and mechanical properties of metals* (Symposium nº 15, National Physical Laboratory, 1963, p. 476).
(4) J. E. Dorn et S. Rajnak, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1052.
(5) R. J. Arsenault, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 501.
(6) H. Conrad et S. Frederick, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1013.
(7) R. Conte, P. Groh et B. Escaig, *Phys. Stat. Sol.*, 28, 1968, p. 475.
(8) P. E. Bennett et G. M. Sinclair, Univ. Illinois T. and A. M. Rpt nº 157, 1959.
(9) D. S. Wood et D. S. Clark, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 34.
(10) D. F. Stein et J. R. Low, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 362.
(11) H. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 66.
(12) J. Gouzou, *Le problème de la déformation plastique en traction monoaxée dans l'acier doux*, Publ. C. N. R. M., 1969, p. 23.

Centre
de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val-Benott,
B-4000, *Liège,*
Belgique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'écrouissage appliqué à des alliages fer-nickel (de teneurs en nickel inférieures à* 10 %), *refroidis depuis le domaine* γ, *sur l'évolution de leur microstructure après traitement thermique en* α *ou en* $(\alpha + \gamma)$. Note (*) de MM. **Emmanuel Jolles**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente étude [(1), (2)] nous avons été conduits à considérer que la classification en catégories bien distinctes des mécanismes des transformations allotropiques au refroidissement depuis le domaine γ mérite d'être nuancée dans le cas des alliages étudiés. Il est permis d'affirmer qu'il existe une évolution continue, en fonction de la teneur en nickel, d'un mécanisme de transformation à l'autre, avec diffusion ou par cisaillement, ces mécanismes coexistant ou se succédant lors du refroidissement d'un alliage donné.

De même l'observation des structures obtenues à la température ambiante après refroidissement depuis le domaine γ met en évidence une évolution continue entre une structure de type ferritique à grains d'orientation aléatoire et celle de la martensite des alliages à forte teneur en nickel.

Nous avons étendu cette notion de continuité aux mécanismes des transformations au chauffage.

Plus généralement, nous avons mis l'accent sur l'existence de liens étroits entre les mécanismes de transformations, la microstructure et le comportement des alliages fer-nickel au cours des traitements thermiques d'une part, la nature, la structure et l'énergie des interfaces de ces alliages d'autre part. Nous utilisons, dans des travaux en cours, la technique de diffusion d'un radiotraceur qui est particulièrement apte à fournir des informations dans ce domaine d'étude des interfaces, tant sur le plan qualitatif par observation autoradiographique que sur le plan quantitatif par mesure des coefficients de diffusion intergranulaire.

Il s'est avéré utile, pour suivre l'évolution de la structure d'un alliage donné en fonction des divers traitements thermiques mis en œuvre et pour comparer les microstructures d'alliages différents ayant subi des traitements thermiques équivalents, de disposer pour chaque alliage étudié d'une structure de référence à la température ambiante caractérisée par la plus grande stabilité possible des interfaces qui la constituent. Pour cela, les échantillons obtenus par frittage de poudres ex-carbonyles, suivi de laminages et de recuits successifs sous hydrogène en γ, la vitesse du dernier refroidissement étant de 300°C/h environ (impuretés principales : carbone 0,005 %, oxygène 0,01 %, soufre 0,001 %), ont été écrouis par un laminage de 50 %, méthode qui a été également utilisée pour l'alliage à 6 % de nickel (3). Ils ont été ensuite maintenus pendant un temps long (de 7 à 15 jours) à une température inférieure à celle de début de transfor-

mation au chauffage, définie par le diagramme Fe-Ni proposé par Goldstein et Ogilvie ([4]), et suffisamment élevée pour permettre une mobilité appréciable des interfaces. Toutes les structures observées ont été révélées par attaque chimique au nital à 4 %.

La température de début de transformation au chauffage diminuant rapidement lorsque la teneur en nickel de l'alliage augmente, il s'avère malaisé d'obtenir des structures monophasées plus stables que les structures initiales obtenues par refroidissement depuis le domaine γ dans les alliages contenant plus de 7 % de nickel, compte tenu des conditions expérimentales (taux d'écrouissage de 50 % et temps de maintien relativement longs). Par contre, pour des teneurs en nickel plus faibles, il est possible d'observer des mirostructures à *contours réguliers polygonaux dus au processus de recristallisation après écrouissage*. Les figures 1 *b* et 2 *b* mettent en évidence cette recristallisation dans deux alliages à 5 et 7 % de nickel. Il n'est pas à exclure, tout particulièrement dans le cas de l'alliage à 7 % de nickel, que la température de début de transformation au chauffage ait été légèrement dépassée lors du traitement thermique ultérieur au laminage de telle sorte qu'il y ait formation d'une deuxième phase plus riche en nickel localisée aux joints de grains, phase γ qui subit une transformation martensitique lors du retour à l'ambiante.

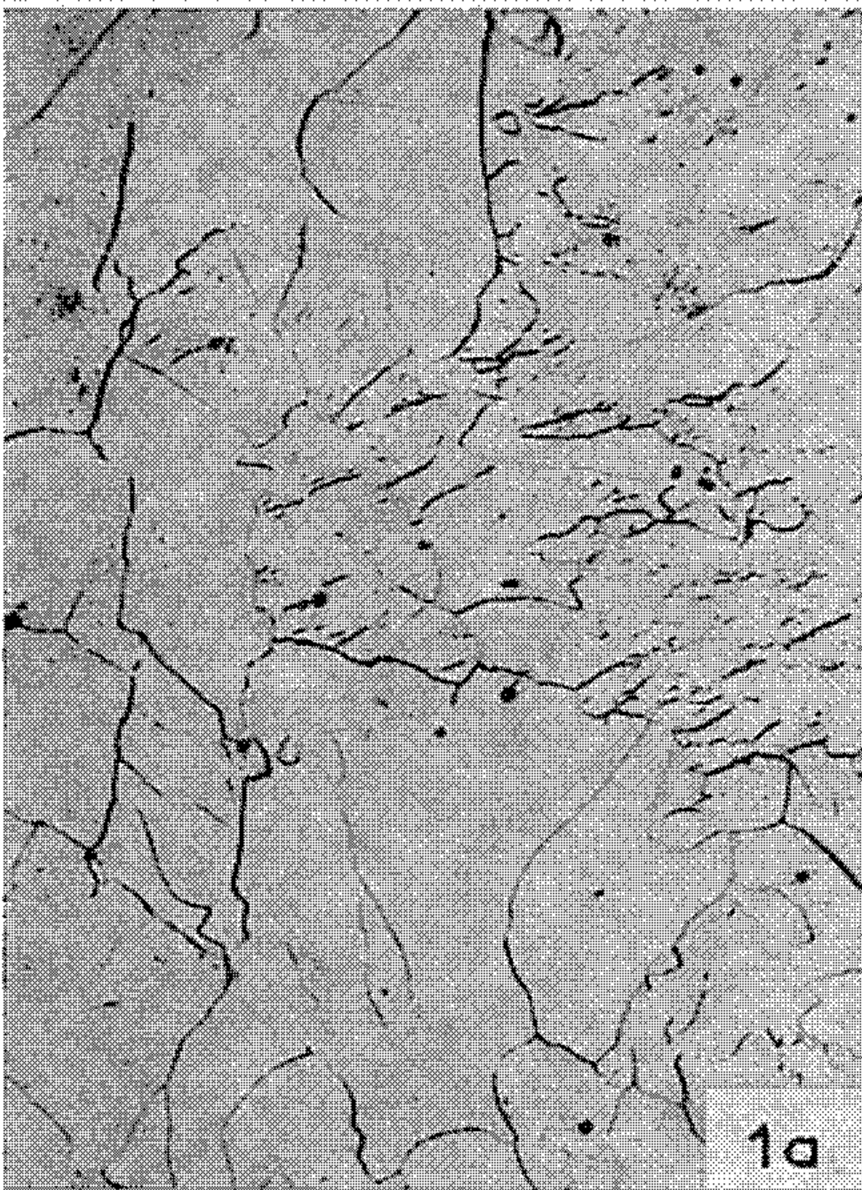
Nous avons d'autre part observé que la recristallisation, quand elle peut être séparée de la transformation au chauffage, a lieu à une température d'autant plus basse que la teneur de l'alliage en nickel est plus forte.

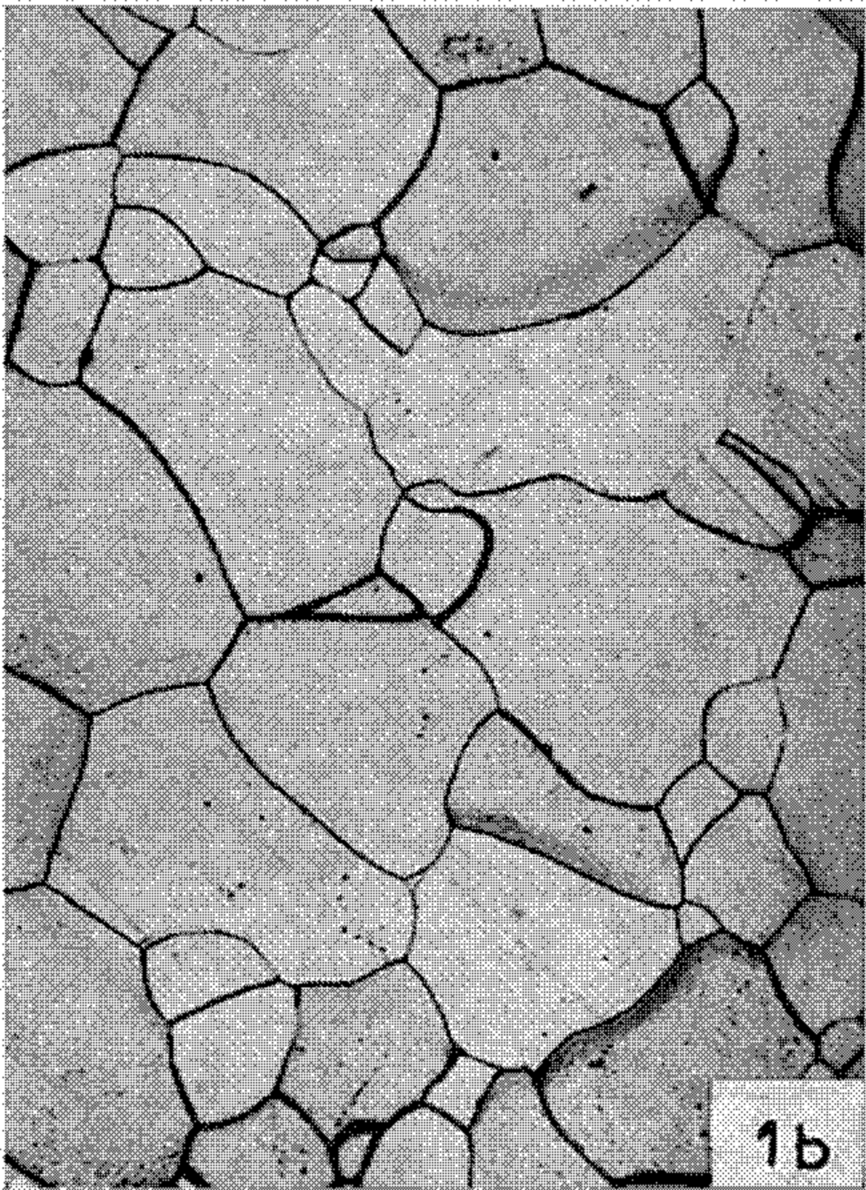
Dans les alliages à teneurs en nickel supérieures à 7 %, les essais effectués n'ont pas permis d'obtenir une microstructure recristallisée sans qu'il n'y ait simultanément un début de transformation au chauffage nettement observable. L'intervention des deux phénomènes, l'un de recristallisation, l'autre de transformation au chauffage, apparaît avec une netteté particulière dans l'alliage à 9 % de nickel (*fig.* 3). La comparaison des figures 3 *a* et 3 *b* met en évidence le rôle stimulant de l'écrouissage sur la transformation au chauffage, au moins dans ce domaine de températures et de teneurs en nickel. Cette constatation semble en contradiction avec une étude récente ([3]), selon laquelle, dans un alliage à 6 % de nickel, l'influence de l'écouissage est faible sur la cinétique de formation de la phase γ. Des mesures quantitatives portant sur une gamme étendue de teneurs en nickel et de taux d'écrouissage, seraient nécessaires pour préciser ce point.

Explication des Planches

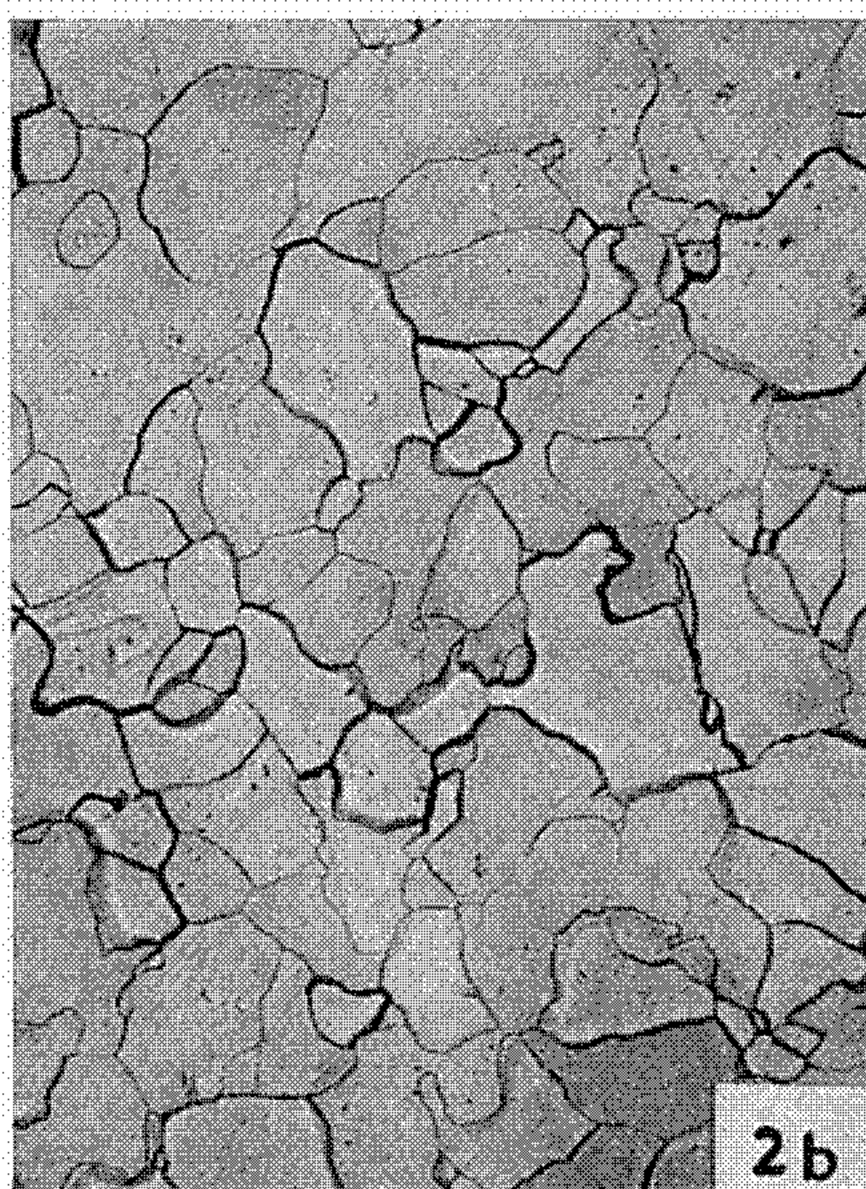
Fig. 1. — Alliage Fe-5 % Ni refroidi de γ et (*a*) maintenu 10 jours à 550°C sans écrouissage préalable; (*b*) maintenu 15 jours à 595°C avec écrouissage préalable (G × 160)

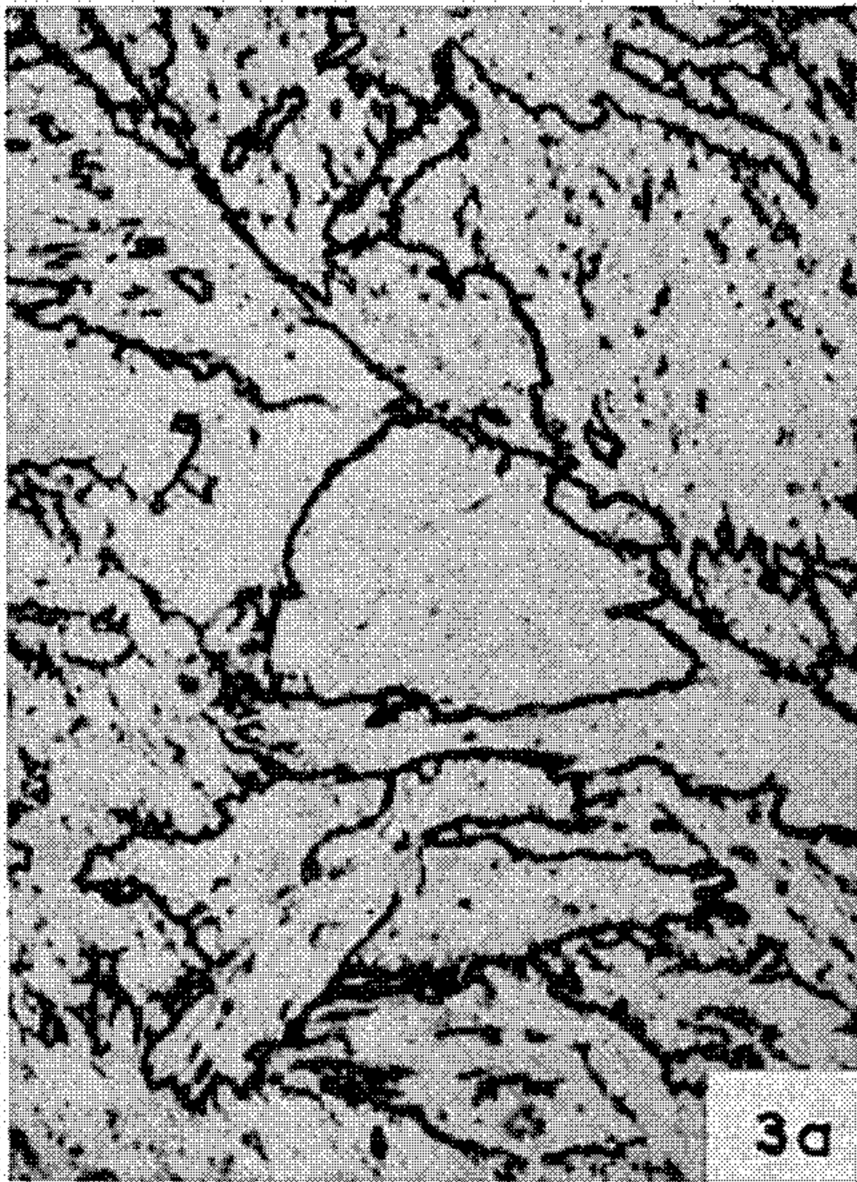
Fig. 2. — Alliage Fe-7 % Ni refroidi de γ et maintenu 15 jours à 550°C : (*a*) sans écrouissage préalable; (*b*) avec écrouissage préalable (G × 160)

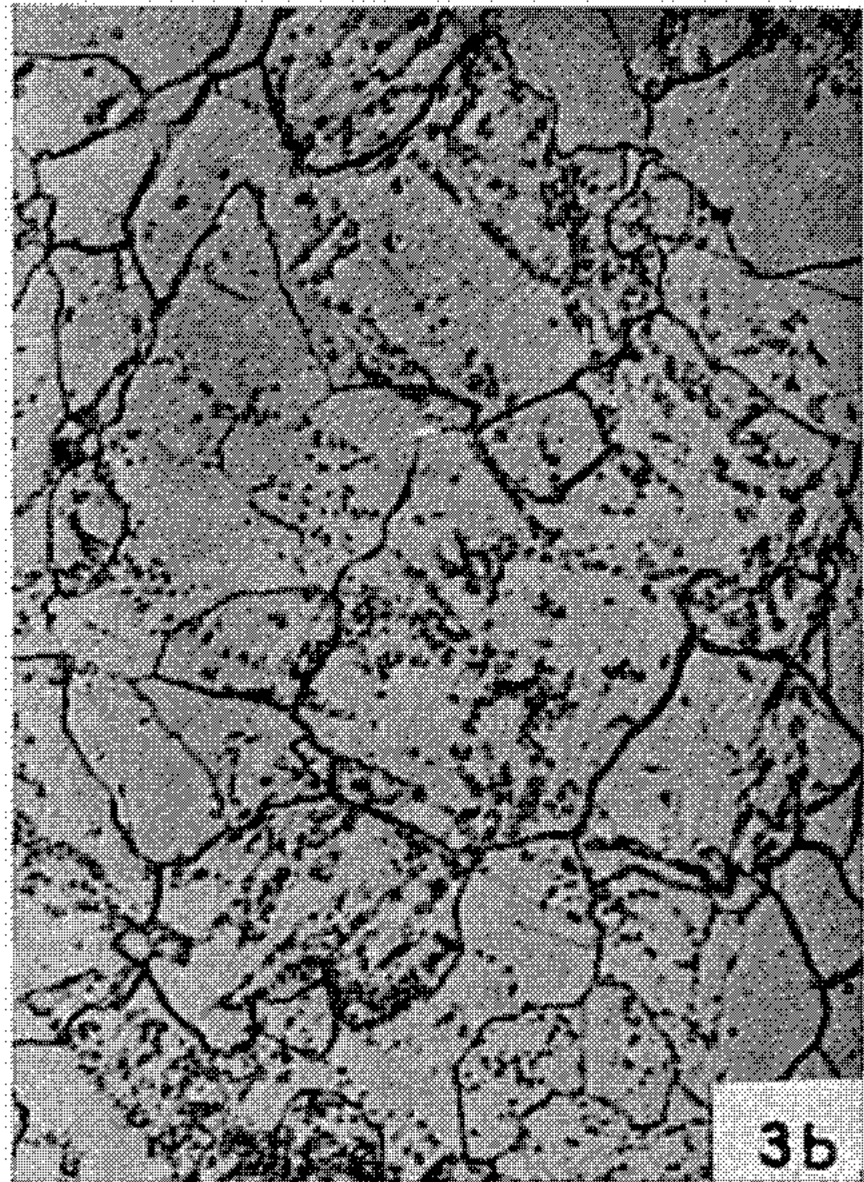

1a

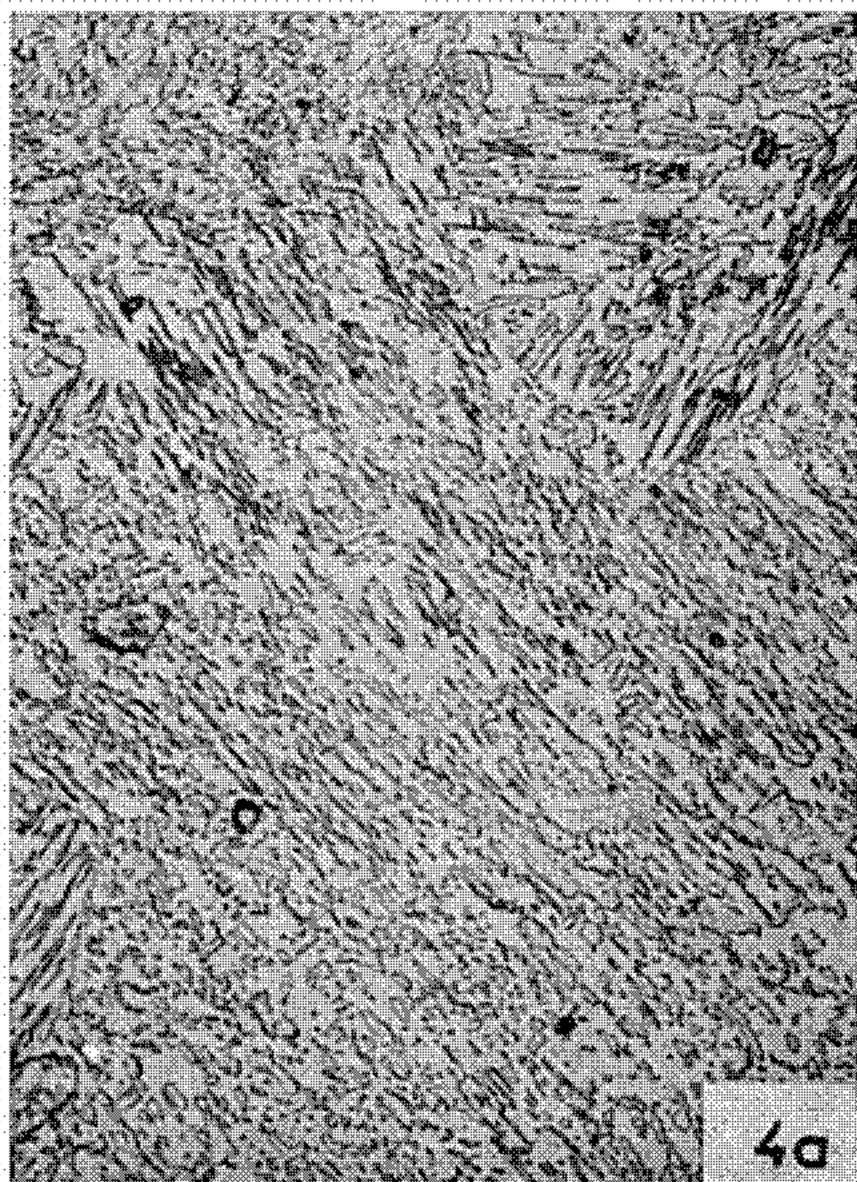

1b


2a


2b


3a


3b


4a


4b

Fig. 3. — Alliage Fe-9 % Ni refroidi de γ et maintenu 15 jours à 550°C : (*a*) sans écrouissage préalable; (*b*) avec écrouissage préalable (G × 320)

Fig. 4. — Alliage Fe-9 % Ni refroidi de γ et (*a*) maintenu 45 jours à 615°C sans écrouissage préalable; (*b*) maintenu 2 jours à 630°C avec écrouissage préalable (G × 320)

De même, la figure 4 met en évidence la modification profonde, à la suite de l'écrouissage, de la morphologie des structures observées. L'écrouissage a pour effet d'éliminer l'aspect lamellaire de cette structure, intéressant toute la masse de l'échantillon, et à favoriser la formation de la deuxième phase aux joints de grains α; par contre, à l'intérieur des grains α, la deuxième phase apparaît de façon hétérogène, les cristallites étant plus ou moins orientés suivant les plages. Plus la quantité de cette deuxième phase est importante, plus le phénomène de recristallisation est atténué en ce qui concerne l'aspect linéaire des joints de grains.

L'ensemble de nos observations nous conduit à affirmer que la recristallisation et la transformation au chauffage peuvent avoir lieu simultanément lorsque la température de traitement est nettement supérieure à celle de début de transformation au chauffage, mais suffisamment basse pour ne pas bloquer la recristallisation par la formation trop abondante de la phase γ. Dans les alliages à teneur en nickel supérieure à 7 % la recristallisation se poursuit alors que la deuxième phase s'est formée en quantité proche de celle de l'équilibre thermodynamique, ceci dans nos conditions expérimentales (écrouissage préalable de 50 %).

L'écrouissage préalable provoque donc une modification importante du comportement au chauffage des alliages fer-nickel de teneurs inférieures à 10 %. Lorsqu'elle a lieu, la recristallisation se produit à une température qui décroît à mesure que la teneur en nickel augmente.

De plus, dans le cas où les phénomènes de transformation au chauffage et de recristallisation sont susceptibles d'intervenir lors d'un même traitement, la localisation et la morphologie de la seconde phase sont profondément modifiées par la libération de l'énergie introduite lors de l'écrouissage. Dans une moindre mesure, on note une évolution de la cinétique d'apparition de cette seconde phase.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) E. Jolles, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 87.

(2) E. Jolles, Mme L. Priester, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 67, n° 4, 1970, p. 261.

(3) E. Hornbogen, E. M. Minuth et E. Blank, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 41, n° 9, septembre 1970, p. 883-888.

(4) J. I. Goldstein et R. E. Ogilvie, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 2083.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences d'Orsay,
91-Orsay, Essonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Amélioration par traitement thermique de la résistance à la corrosion des revêtements d'alliages nickel-molybdène électrodéposés.* Note (*) de Mmes **Élisabeth Chassaing**, **Françoise Bourelier**, MM. **Vu Quang Kinh** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Malgré leur continuité [1] les revêtements d'alliages Ni-Mo bruts de dépôt présentent une résistance à la corrosion relativement faible dans l'acide chlorhydrique. Par des traitements thermiques appropriés, cette résistance s'améliore nettement et devient comparable à celle des alliages Ni-Mo coulés. Nous montrons ici que la tenue optimale à la corrosion de ces revêtements est étroitement liée à la perfection de leur structure cristalline.

Dans une Note précédente, nous avons exposé les conditions d'obtention des dépôts électrolytiques non fissurés d'alliages Ni-Mo contenant de 20 à 30 % de molybdène [1]. Nous étudions ici la tenue à la corrosion acide de ces dépôts traités thermiquement à diverses températures. La résistance chimique des alliages Ni-Mo électrodéposés ou préparés par fusion a été appréciée par la densité de leur courant de corrosion i_{cor} dans l'acide chlorhydrique; cette grandeur ainsi que la résistance de polarisation R_p [2] ont été déterminées à partir des courbes de polarisation potentiocinétique dans ce milieu.

Malgré leur continuité, les dépôts Ni-Mo bruts d'électrolyse présentent une résistance à la corrosion assez faible. La densité moyenne de leur courant de corrosion dans l'acide chlorhydrique 6 N à 30°C est de 40 $\mu A/cm^2$, valeur bien supérieure à celle de l'alliage Ni-Mo à 28 % de molybdène ou celle de l'alliage industriel « Hastelloy B » qui est de l'ordre de 1 $\mu A/cm^2$. C'est pourquoi, nous avons fait subir aux dépôts des traitements thermiques en vue d'améliorer leur tenue à la corrosion. Ces traitements doivent s'effectuer dans des conditions convenables d'atmosphère, de température et de durée tenant compte de la nature du support, de celle du dépôt ainsi que de l'importance de la diffusion de certains éléments néfastes tels que le fer [3] qui constitue le substrat des dépôts que nous étudions ici. En effet, une étude portant sur des alliages ternaires Ni-Mo-Fe élaborés au four à plasma nous a montré que la vitesse de corrosion augmente considérablement lorsque la teneur en fer croît. Il est recommandé d'autre part de ne pas trop s'écarter de la composition du bain indiquée précédemment [1] pour que les dépôts résultants supportent les traitements thermiques sans se fissurer [4].

Nous avons étudié l'effet des recuits sous vide d'au moins 10^{-5} Torr, d'une durée de 6 h, aux températures suivantes : 300, 500, 700 et 950°C. Les caractéristiques de corrosion des dépôts ainsi traités sont indiqués dans le tableau. Le traitement à 300°C n'améliore pas la résistance des

revêtements : la densité du courant de corrosion reste voisine de 40 μA/cm². En revanche, cette résistance s'élève aux températures supérieures; en effet, les traitements à 500, 700 et 950°C confèrent aux dépôts des valeurs moyennes de la densité du courant de corrosion respectivement de 20, 10 et 2 μA/cm². Dans ces meilleures conditions de traitement thermique, les dépôts possèdent donc une résistance maximale qui est celle des alliages massifs Ni-Mo (tableau).

TABLEAU

Caractéristiques de corrosion dans l'acide chlorhydrique 6 N *à* 30°C *de divers dépôts et alliages* Ni-Mo

	i_{cor} (μA/cm²)	R_p (MΩ.cm²)
Dépôt Ni-Mo brut	30–50	5–8
» traité à 300°C (*)	30–50	5–8
» » 500°C (*)	15–40	7–25
» » 700°C (*)	5–15	16–50
» » 950°C (*)	1–5	50–220
Alliage Ni-Mo 28 coulé	2–6	40–110
Hastelloy B	1–5	50–220

(*) Durée du traitement thermique : 6 h.

L'examen micrographique des dépôts après attaque électrolytique à l'acide oxalique (*fig.* 1), montre une évolution de leur structure en fonction de la température du traitement. Rappelons que ces dépôts comportent deux couches successives obtenues respectivement à 3 et à 6 A/dm² ([1]). La structure stratifiée initiale (*fig.* 1-I) persiste à 300°C. Les strates de la couche externe disparaissent à 500°C (II), celle de la couche interne à 700°C (III). Après un recuit à 950°C, le dépôt est bien cristallisé, on voit apparaître des grains polygonaux d'un diamètre moyen de 5 à 10 μ (V), caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de la solution solide Ni-Mo [([5]), ([6])]. Près de l'interface fer-dépôt, il y a formation de précipités (IV) qui sont vraisemblablement des phases ternaires Ni-Mo-Fe. Les diagrammes de diffusion établis à la microsonde électronique (*fig.* 2), montrent des fluctuations de concentration en ces éléments dues probablement à ces phases. Ces diagrammes indiquent une diffusion relativement importante du fer dans le dépôt. L'interdiffusion des éléments explique l'excellente adhérence du dépôt sur son support. Le traitement thermique n'a pas modifié de façon sensible la dureté des dépôts.

Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent également une nette évolution dans l'état de cristallisation des dépôts. Les diagrammes des dépôts bruts ou traités à 300°C, présentent des raies très élargies, ce qui est dû à divers facteurs : microstructure très fine, défauts cristallins,

tensions internes. Les raies s'affinent progressivement lorsque la température du traitement s'élève. Les diagrammes des dépôts recuits sont analogues à ceux des alliages Ni-Mo massifs et sont caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de la solution solide Ni-Mo ([7]). Dans les dépôts bruts, la raie (200) et dans une moindre mesure la raie (220), sont très peu intenses par rapport à la raie (111); ce résultat serait lié à l'existence d'une texture. Le paramètre des dépôts préparés et traités à 950°C selon les conditions énoncées est de 3,595 Å, valeur qui est en bon accord avec celle de l'alliage « Hastelloy » B (3,615 Å) qui contient 6 % de fer.

La largeur des raies du dépôt brut renseigne qualitativement sur la taille minimale des grains. Pour chaque raie correspondant à un angle de diffraction θ_i, la taille apparente des particules D est donnée en première approximation par l'expression ([8]) :

$$\frac{B_i \cos \theta_i}{\lambda_{K\alpha_1}} = \frac{\varepsilon}{d_i} + \frac{1}{D},$$

dans laquelle B_i est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction après correction d'élargissement instrumental, d_i la distance interréticulaire correspondante, ε la microdéformation. La représentation graphique du premier terme de l'expression précédente en fonction de $1/d_i$ donne des points à travers lesquels passe une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à 1/D et la pente, à ε. Pour les dépôts bruts et ceux traités à 500° et à 700°C, les tailles apparentes moyennes des particules ainsi calculées sont respectivement de 35, 70 et 130 Å. On observe parallélement un abaissement sensible de ε, lié à un relâchement de la micro contrainte.

La micrographie électronique en transmission d'un dépôt brut aminci permet de distinguer d'une part, des régions non résolues correspondant aux grains de très petites dimensions et d'autre part, des régions à cristallisation plus avancée présentant des cristaux de 1000 à 5 000 Å (*fig.* 3). La microdiffraction électronique fournit dans le premier cas, des anneaux

Explication de la Planche

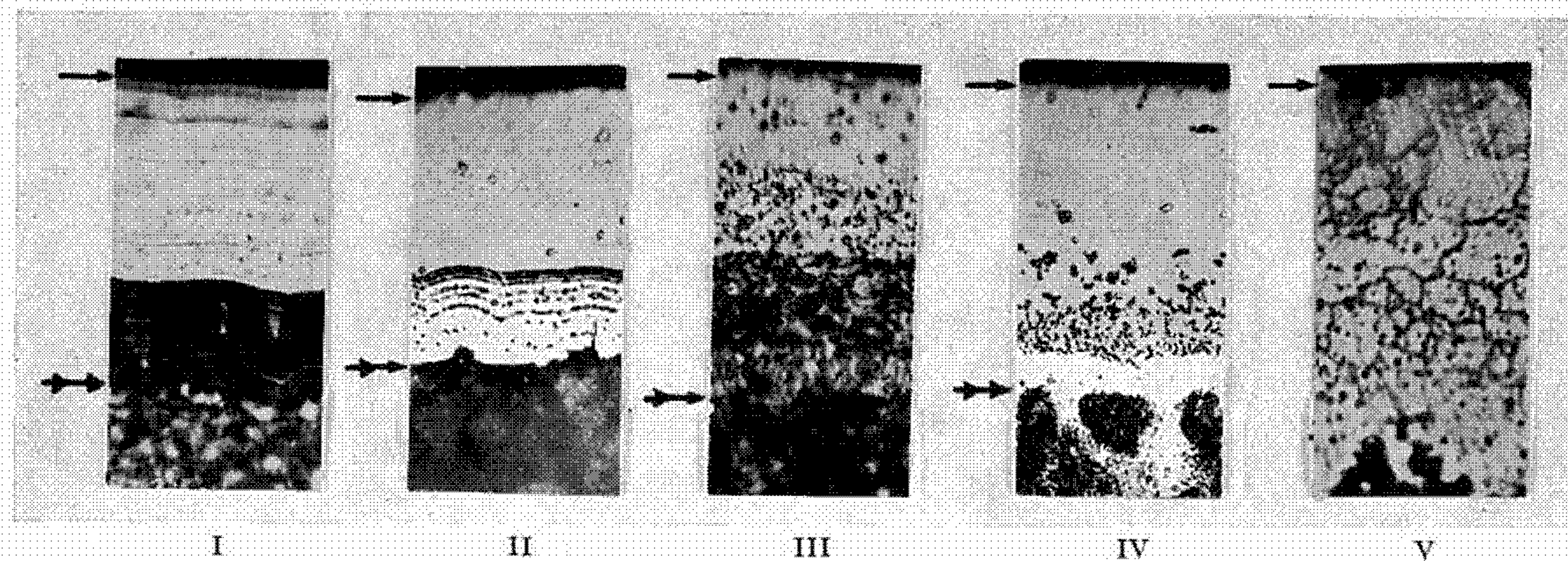
Fig. 1. — Micrographie optique des coupes des dépôts Ni-Mo traités à diverses températures pendant 6 h

I : Dépôt brut (G × 440); II : 500°C (G × 440); III : 700°C (G × 440); IV : 950°C (G × 440); V : 950°C (G × 1100)

- ↠ interface dépôt support
- → surface externe du dépôt

Fig. 2. — Teneurs en divers métaux dans un dépôt Ni-Mo traité à 950°C pendant 6 h, en fonction de la distance à partir de la surface externe

Fig. 3. — Micrographie électronique d'un dépôt Ni-Mo brut d'électrolyse (G × 50 000)



I II III IV V

Fig. 1

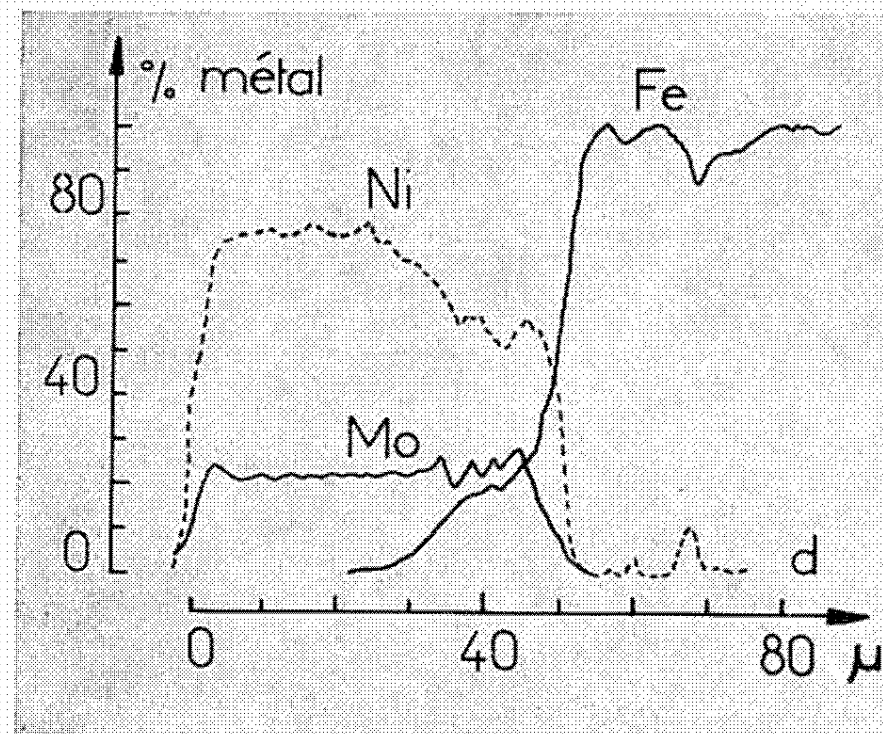


Fig. 2



Fig. 3

continus et diffus et dans le second cas, des anneaux ponctués : ces diagrammes correspondent toujours à une solution solide de molybdène dans le nickel.

En conclusion, la tenue à la corrosion des dépôts Ni-Mo s'améliore progressivement au fur et à mesure que la température du traitement augmente. L'étude structurale par micrographie et par diffraction des rayons X nous montre que cette amélioration est étroitement liée à la perfection cristalline de l'alliage.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) E. Chassaing, Vu Quang Kinh et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 914.

(2) M. Stern et A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 56; *Corrosion*, 14, septembre 1958, p. 440 *t*-444 *t*.

(3) G. N. Flint, *Metallurgia*, 62, 1960, p. 195-200.

(4) Vu Quang Kinh et J. Montuelle, Brevet d'invention n° 70.42.950, France.

(5) F. H. Ellinger, *Trans. A. S. M.*, 30, 1942, p. 607.

(6) H. Gräfen et G. Böhm, *Z. Metallkunde*, 51, 1960, p. 245-252.

(7) G. Grube et H. Schlecht, *Z. Electrochem.*, 44, 1938, p. 413.

(8) H. Binder et H. Fischer, *Metalloberfläche*, 17, 1963, p. 295.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94-*Vitry-sur-Seine*,
Val-de-Marne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'aluminium sur la diffusion du nickel dans le fer.* Note (*) de M. **Jean Pouliquen**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Louis Néel.

Les couples de diffusion du type Fe Ni/Fe Al ou aciers inoxydables/aluminium mettent en évidence par interdiffusion à 1000°C une zone enrichie en nickel du côté de l'aluminium, avec corrélativement un appauvrissement dans les couches adjacentes plus profondes. Les résultats peuvent s'interpréter à l'aide de la théorie phénoménologique de la diffusion appliquée aux systèmes ternaires.

Nous avons procédé à l'aluminisation en phase gazeuse, à 1000°C, sous vide de divers échantillons d'aciers inoxydables riches en nickel (Z 02 CN 18-10 et Z 10 CNS 25-20). L'examen des couples par image X et enregistrement à la microsonde montrent après diffusion la nouvelle répartition du nickel de l'acier (*fig.* 1 *a*, *b*). Pour tenter d'expliquer ce phénomène, nous avons simplifié les couples de diffusion. Le solvant reste le fer, les concentrations des solutés Ni et Al sont rendues faibles pour que l'effet Kirkendall soit négligeable. Dans ces conditions, les coefficients de diffusion peuvent être considérés comme indépendants de la concentration.

Les couples utilisés ont été les suivants (composition % masse) :

1. Couples Fe Ni Al 86,10,4/Fe Ni 90,102. Ce couple de diffusion met en évidence la redistribution du nickel dans un gradient de Al (*fig.* 2 *a*).
2. Couple Fe Ni 90,10/Ni pur.
3. Couple Fe Al 78,22/Fe Al 94,6.

Les deux derniers couples ont permis la détermination des coefficients de diffusion directs : $D^{Fe}_{Ni\,Ni}$ et $D^{Fe}_{Al\,Al}$.

Comme dans le cas des aciers, on peut remarquer que la courbe de pénétration de Al (*fig.* 2 *b*) est régulièrement décroissante. Le nickel se redistribue suivant une courbe en S (*fig.* 2 *a*). Cette courbe en S, découverte par Darken (1), a été rencontrée souvent depuis [(2), (3)] et expliquée par Kirkaldy et coll. (2) à l'aide de la théorie phénoménologique de la diffusion ternaire.

La généralisation de la loi de Fick permet d'écrire pour ces systèmes ternaires :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_{11}\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + D_{12}\frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D_{21}\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + D_{22}\frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2},$$

où :

n_1 est la concentration de Ni en atomes/unité de volume;

n_2 la concentration de Al en atomes/unité de volume;

D_{11} le coefficient pratique direct de diffusion du Ni dans Fe;

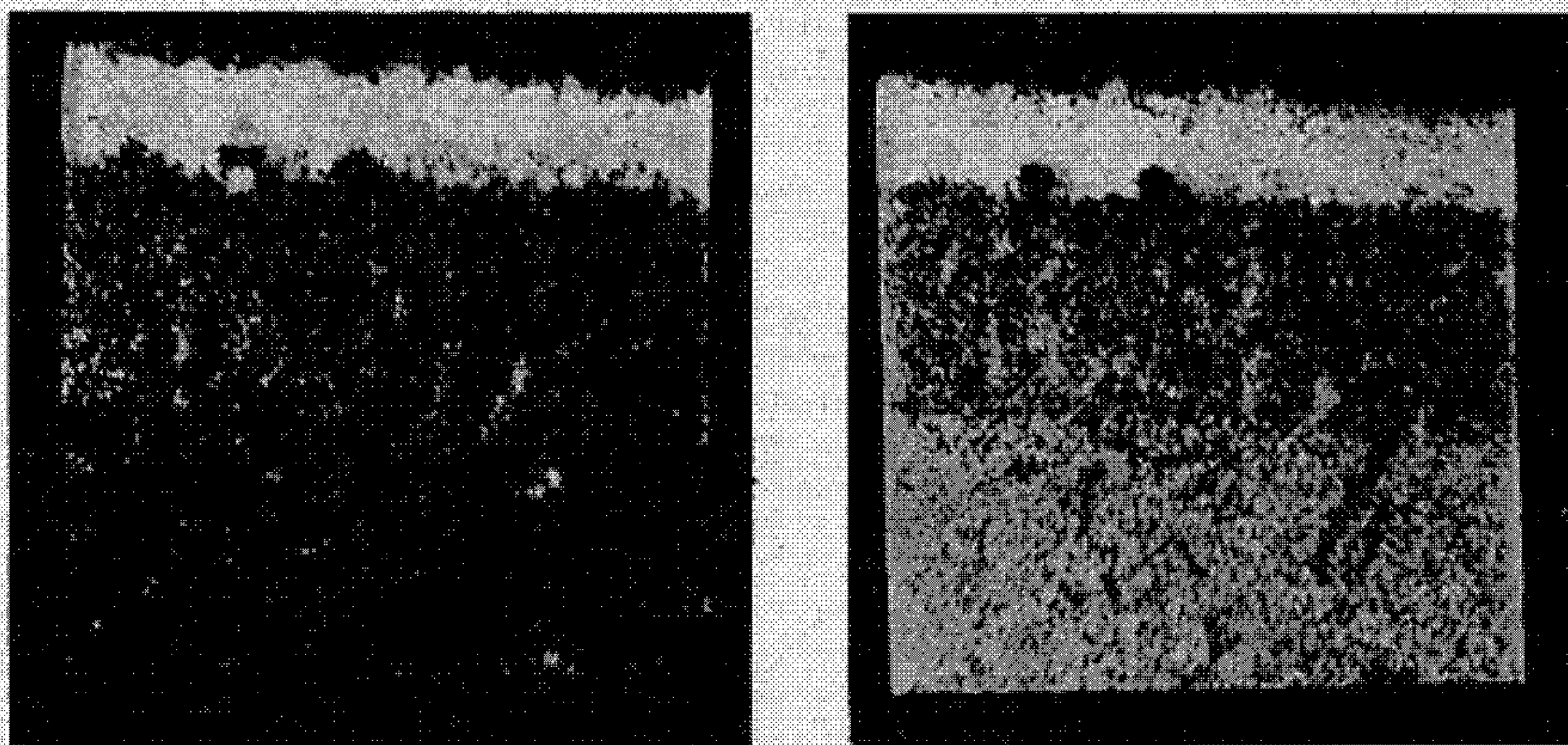


Fig. 1 *a*. — Répartition du nickel et de l'aluminium dans un acier réfractaire après recuit d'aluminisation

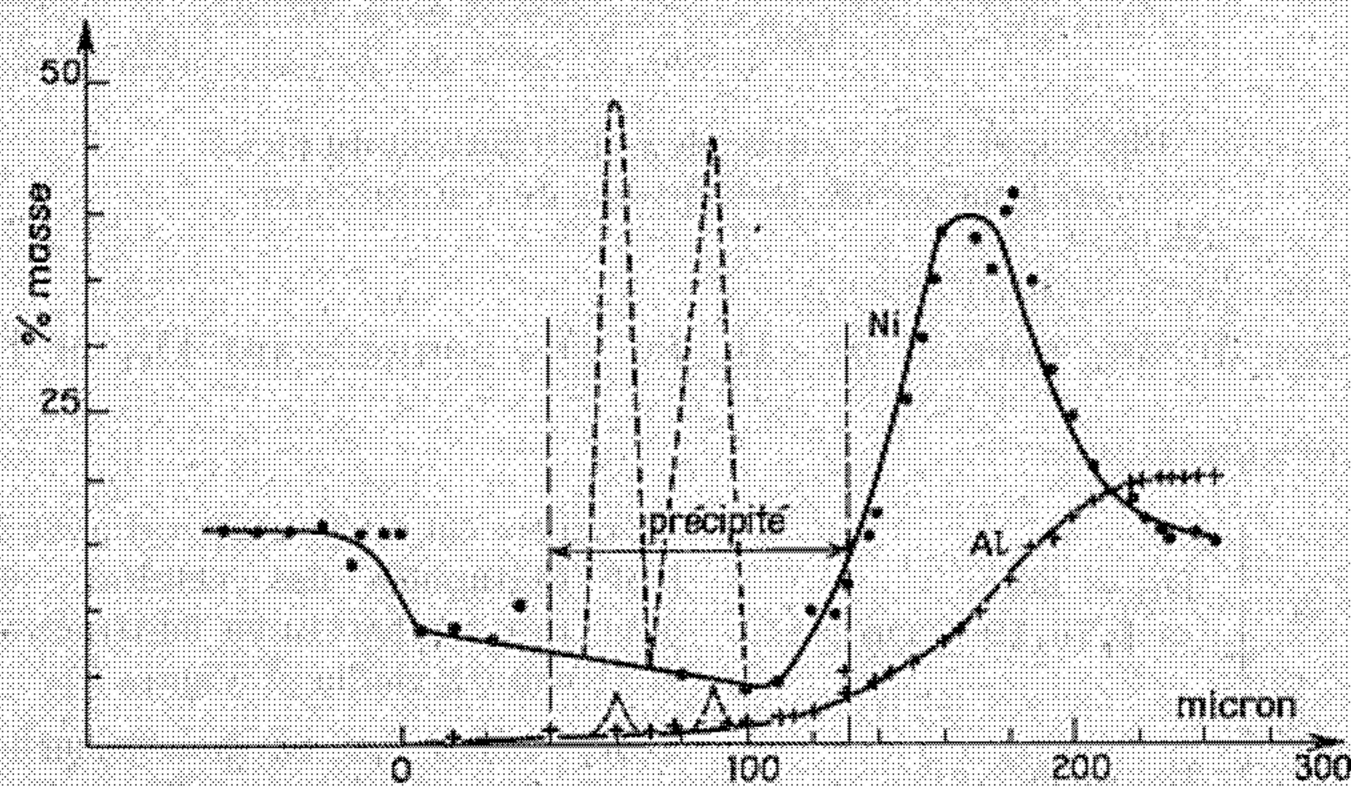


Fig. 1 *b*. — Images X de la répartition du nickel et de l'aluminium

D_{22} le coefficient pratique direct de diffusion de Al dans Fe;

D_{21} et D_{12} les coefficients de diffusion croisés, respectivement de Al et de Ni.

La courbe expérimentale concentration-pénétration (*fig.* 2 *b*) montre que la diffusion de Al n'est pas affectée par le nickel. On peut donc prendre $D_{21} = 0$.

La solution du système est donnée, dans ces conditions, par Fujita et Gosting [4] :

$$n_1 - n_1^0 = \frac{D_{12}(\bar{n}_2 - \bar{n}_2)}{2(D_{11} - D_{22})}\left[\theta\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{11}}}\right) - \theta\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{22}}}\right)\right],$$

θ est la fonction d'erreur; $\lambda = x/\sqrt{t}$ où x est la distance au plan de soudure et t la durée de la diffusion; $n_1 - n_1^0$ est maximal et égal à Δn_1 pour $\partial n_1/\partial\lambda = 0$.

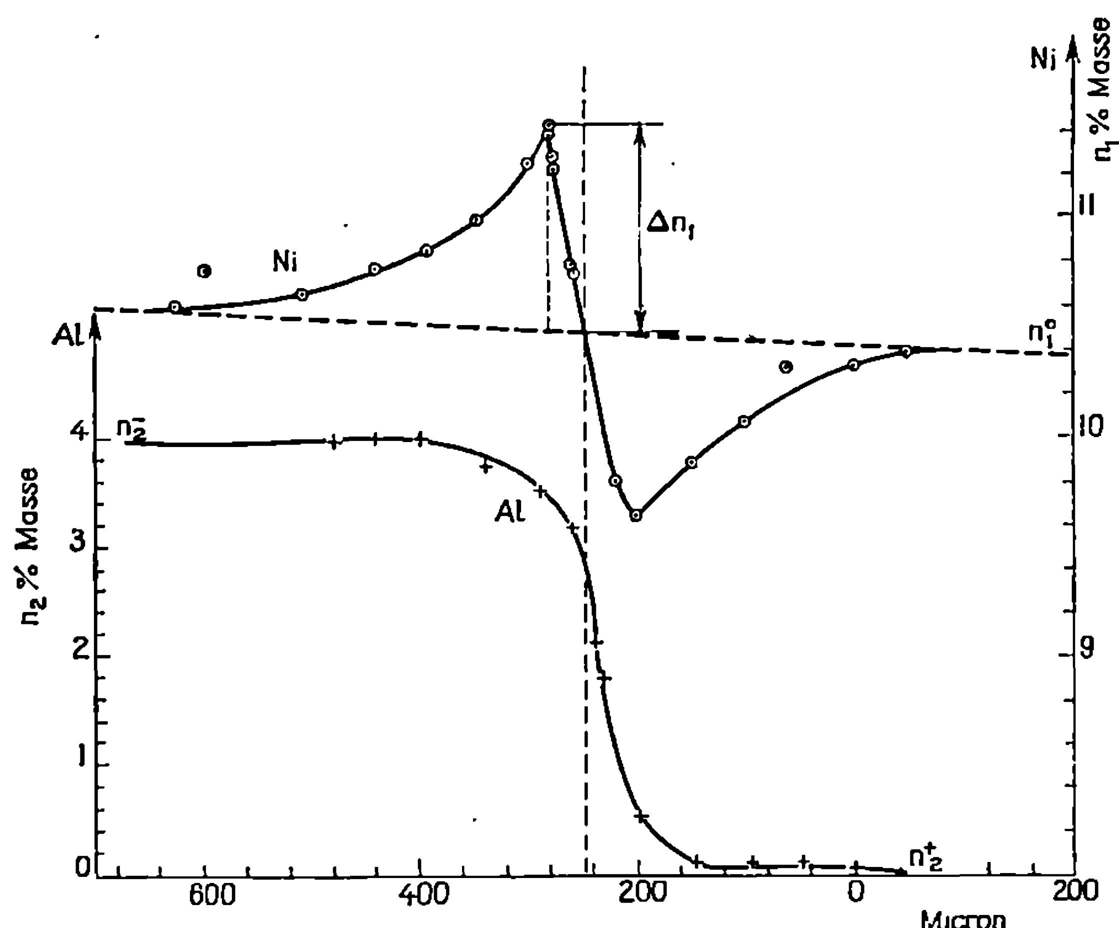


Fig. 2 *a* et *b*. — Courbe de redistribution du nickel en fonction de la diffusion de l'aluminium

La mesure de Δn_1 permet de calculer D_{12} connaissant D_{11} et D_{22}.

Résultats numériques :

Couple 2. $D_{11} = D^{Fe}_{Ni\,Ni} = 1,75.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$

Ce chiffre est en bon accord avec la valeur extrapolée des résultats établis pour des températures supérieures par Mc Evan [5], Badia et Vignes [6]

Couple 3. $D_{22} = D^{Fe}_{Al\,Al} = 7,48.10^{-9}\ cm^2.s^{-1}$

Cette valeur est en bon accord avec le résultat de Vesely [7] qui publie $8.10^{-9}\ cm^2.s^{-1}$

Couple 1. $D_{12} = D^{Fe}_{Ni\,Al} = 0,8.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$

$\frac{D_{12}}{D_{11}} = -0,46$

La connaissance de ce coefficient pour les solutions diluées permet le calcul du facteur d'interaction thermodynamique. Pour ces solutions en effet, le potentiel chimique peut se mettre sous la forme

$$\mu_1 = \mu_1^0 + k\,T\,(\mathrm{Log}\,N_1 + e_{11}\,N_1 + e_{12}\,n_2),$$

où :

μ_1 est le potentiel chimique;

μ_1^0 le potentiel chimique de référence;

k la constante de Boltzmann;

T la température absolue;

e_{11} et e_{12} les coefficients d'interaction thermodynamique;

N les concentrations molaires/unité de volume.

Kirkaldy et coll. (2) appliquant la méthode de Seitz ont établi que pour des solutions très diluées :

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} = (1 + e_{12})\, N_1.$$

Nous avons procédé ainsi et nos expériences ont donné :

$$e_{12} = e_{NiAl} = -5{,}6.$$

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) L. S. Darken, *Trans. A. I. M. E.*, 180, 1949, p. 430.

(2) J. S. Kirkaldy et coll., *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 435; 40, 1962, p. 208 et 41, 1963, p. 2174; *Trans. Quart. A. S. M.*, 56, 1963, p. 834.

(3) J. P. Sabatier et A. Vignes, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 3, 1967, p. 225.

(4) M. Fujita et L. J. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1099.

(5) J. R. Mac Evan, J. V. Mac Evan et L. Yaffe, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1629.

(6) M. Badia et A. Vignes, *Acta Metallurgica*, 17, 1969, p. 177.

(7) V. Vesely, *Mater Askosl*, 13, 1969, p. 24.

Université de Nantes,
École Nationale Supérieure de Mécanique,
E. N. S. M.,
3, *rue du Maréchal-Joffre,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Pentacoordination : Préparation et étude du diisothiocyanatotris(triméthylphosphine) nickel* (II). Note (*) de Mlles **Arlette Merle**, **Marie-France Obier**, Mme **Michèle Dartiguenave** et M. **Yves Dartiguenave**, transmise par M. Georges Champetier.

Un nouveau complexe pentacoordiné du nickel (II), le diisothiocyanatotris (triméthylphosphine)nickel (II) est préparé et caractérisé. Ses propriétés sont comparées à celles du diisothiocyanatobis(triméthylphosphine) nickel (II).

Introduction. — De nombreux complexes pentacoordinés du nickel (II) ont été signalés ([1]). Cependant, les complexes pentacoordinés avec des coordinats à la fois monodentés et peu encombrants sont encore peu nombreux. De tels composés sont importants, car ils permettent d'étudier les facteurs qui favorisent la pentacoordination d'un ion métallique. De ce point de vue, la triméthylphosphine constitue un excellent coordinat.

Le but de notre travail est donc de synthétiser et d'étudier la série de complexes du type $Ni[P(CH_3)_3]_3X_2$ où X est un halogène ou un pseudohalogène. L'étude spectroscopique des complexes pentacoordinés avec X=CN ([2]), X = Cl, Br, I ([3]) est terminée. Dans le cas où X = NCS, les travaux de Turco et coll. ([4]) sur une série analogue de complexes du cobalt montrent que le coordinat isothiocyanate semble stabiliser la pentacoordination. Or, dans le cas du nickel, Jensen et Dahl, Meek et coll. ont essayé, mais sans succès, d'isoler ce complexe [([5]), ([6])] ou des complexes analogues, mais avec des phosphines plus compliquées ([7]). On pouvait donc se demander si dans le cas du nickel ces composés existent.

Nous exposons ici la synthèse et la caractérisation de $Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$. Afin de bien montrer qu'il ne s'agit pas du composé tétracoordiné $Ni[P(CH_3)_3]_2(NCS)_2$ déjà signalé ([5]), mais non encore étudié, nous avons également préparé ce composé, que nous avons étudié en parallèle.

Mode d'obtention. — $Ni[P(CH_3)_3]_2(NCS)_2$: le diisothiocyanatobis (triméthylphosphine)nickel (II) est obtenu suivant la méthode proposée par Jensen et Dahl ([6]).

$Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$: Le diisothiocyanatotris(triméthylphosphine) nickel (II). A 10^{-2} mole de thiocyanate de nickel $Ni(SCN)_2$ dans 10 ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2), on ajoute, en agitant 6.10^{-2} mole de triméthylphosphine $P(CH_3)_3$. On laisse refluer 1 h sous azote. La solution orange laisse précipiter un composé violet sombre. Après réaction on

recueille 2 g de poudre violette de diisothiocyanatotris (triméthylphosphine) nickel (II) qui est séchée sur du chlorure de calcium dans un dessiccateur à l'abri de la lumière. La solution orange donne par évaporation des cristaux rouge brique de diisothiocyanatobis (triméthylphosphine) nickel (II).

RÉSULTATS. — Ces deux composés ont été dosés : le carbone, l'hydrogène et l'azote par microanalyse, le nickel par colorimétrie (à 580 mμ) du complexe $[Ni(NH_3)_4 (H_2O)_2]^{++}$ obtenu en milieu NH_4OH 1,5 N après minéralisation de $Ni[P(CH_3)_3]_3 (NCS)_2$.

TABLEAU I.

Composé	C %	H %	N %	Ni %
$Ni[P(CH_3)_3]_2 (NCS)_2$	29,35	5,50	8,57	18,04
Expérience	28,91	5,62	8,20	17,80
$Ni[P(CH_3)_3]_3 (NCS)_2$	32,75	6,94	6,70	14,64
Expérience	31,63	6,68	6,45	14,47

Les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes études, sont reproduits dans le tableau II. Les spectres électroniques sont tracés sur la figure.

TABLEAU II.

	$Ni[P(CH_3)_3]_2 (NCS)_2$	$Ni[P(CH_3)_3]_3 (NCS)_2$
Couleur	Rouge brique	Violet sombre
Fusion (°C) (*)	149-150	125-130
Masse molaire (g)	340 (th. 327)	412 (th. 403)
Moment magnétique effectif en M. B	0,37	0,63
Moment dipolaire D	3,9 (à 25°C)	(a)
Conductibilité dans le nitrobenzène (25°C) (**)	0,0 $cm^2.\Omega^{-1}.mole^{-1}$	(b)
Infrarouge (***)	$\bar{\nu}$(Ni—N) = 412 cm^{-1} (M) $\bar{\nu}$(CN) = 2100 cm^{-1} (F et L)	$\bar{\nu}$(Ni—N) = 412 cm^{-1} (M) $\bar{\nu}$(CN) = 2 108 cm^{-1} (F), 2 058 cm^{-1} (F)
Raman (***)	$\bar{\nu}$(Ni—N) = 440 cm^{-1} (F) $\bar{\nu}$(CN) 2 099 (M), 2 068 (M)	—

(*) En capillaire scellé et sans correction de température.
(**) Conductibilité à la concentration 10^{-3} M.
(***) Intensité relative des bandes (F), forte; (M), moyenne; (L), large.

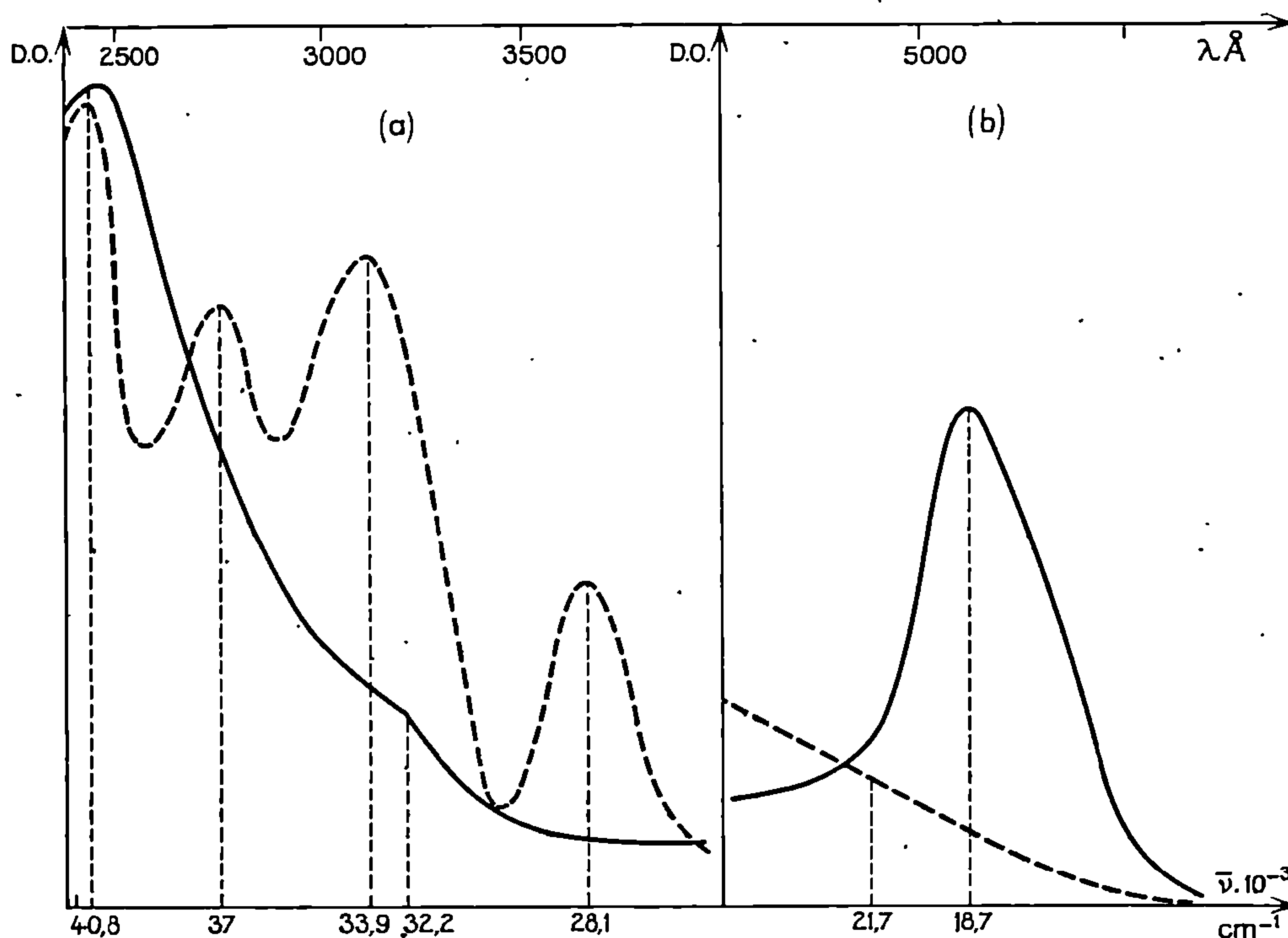
(a) Décomposé dans le benzène.
(b) Décomposé dans le nitrobenzène.

Compte tenu de l'instabilité de ces complexes, les résultats de l'analyse sont en bon accord avec les formules proposées et prouvent qu'il s'agit bien de deux complexes différents.

Dans des deux cas, ce sont :

— des monomères;

— des complexes d^8 à spins appariés, ce qui exclut pour le complexe tétracoordiné la géométrie tétraédrique.



(*a*) Absorption électronique à 295°K du Ni $[P(CH_3)_3]_3(SCN)_2$ (————) et du Ni $[P(CH_3)_3]_2(SCN)_2$ (------) (D. O. de o à 2,5).

(*b*) Idem (D. O. de o à o,5).

La spectroscopie infrarouge prouve de plus qu'ils sont du type isothiocyanato (N atome donneur) et non thiocyanato (S atome donneur). Enfin l'allure des spectres électroniques et l'énergie des transitions (*fig.*) confirment bien que ces deux complexes sont différents. Ces courbes présentent de grandes analogies avec celles obtenues pour les composés cyanés $Ni[P(CH_3)_3]_2(CN)_2$ et $Ni[P(CH_3)_3]_3(CN)_2$ [2], ce qui montre que les deux complexes que nous étudions sont bien, respectivement, des composés tétra et pentacoordinés.

L'étude spectroscopique plus approfondie fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous pouvons donc conclure que nous avons pour la première fois préparé et caractérisé le diisothiocyano tris (triméthylphosphine) nickel (II).

(*) Séance du 5 avril 1971.
(1) R. L. Carlin, *Transition metal chemistry*, 4, M. Dekker, New York, 1969.
(2) A. Merle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave et H. B. Gray, Publications en cours.
(3) *Ibid.*
(4) I. Boschi, M. Nicolini et A. Turco, *Coordin. Chem. Rev.*, 1966, p. 269.
(5) K. A. Jensen et O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1044.
(6) O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 2342.
(7) E. C. Alyea et D. W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1970, p. 5761.
(8) K. A. Jensen, P. H. Nielsen et C. T. Petersen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1115.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
associé au C. N. R. S.,
Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques de l'oxyde de cérium : influence des impuretés.* Note (*) de MM. **Yves Wilbert**, **Jean-Jacques Oehlig** et **Alain Duquesnoy**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient à 1050°C, les variations de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde de cérium (5 N) en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (de 10^{-15} à 1 atm). Au voisinage de la stœchiométrie, ils montrent, par un schéma électrique approprié, l'influence des impuretés sur le comportement électrique de l'oxyde de cérium, lèvent ainsi l'apparente contradiction de leurs résultats expérimentaux et concluent à une semi-conduction de type *n* sur tout le domaine étudié.

La composition de la solution solide CeO_x stable à haute température varie de façon continue de $CeO_{1,7}$ à $CeO_{2,0}$ [(1), (2), (3)]. A température constante les propriétés de cette phase sont fonction de x, c'est-à-dire de la pression partielle d'oxygène d'équilibre. Au voisinage de la composition stœchiométrique, l'influence des impuretés sur le comportement électrique de l'oxyde semble très importante (4); nous avons essayé de donner un aspect quantitatif à ce problème.

La figure 1 représente, à 1050°C, les variations de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique de CeO_x en fonction des pressions partielles d'oxygène d'équilibre. Ces résultats, obtenus par les techniques habituelles du laboratoire [(5), (6), (7)], sont relatifs à un échantillon polycristallin d'oxyde (5 N). L'utilisation d'un pont de mesure à fréquence variable permet d'éliminer toute participation ionique au phénomène de conductivité.

L'examen des courbes expérimentales conduit à considérer deux zones de pression.

— De 10^{-15} à 10^{-10} atm (x inférieur à 1,998), l'oxyde se comporte comme un semi-conducteur de type *n* pur. En effet, E_{exp} (négatif) et $\log R_{exp}$ (indépendant de la fréquence du courant de mesure) varient respectivement comme $-(2,3\,k/me)\log P_{O_2}$ et $(1/m)\log P_{O_2}$ avec $m = 5,0 \pm 0,2$, en accord avec les théories généralement admises [(8), (9) (10)].

— De 10^{-10} à 1 atm, les résultats sont en apparente contradiction. $E_{exp} = f(\log P_{O_2})$ croît jusqu'à zéro vers $P_{O_2} = 10^{-4,25}$ atm, puis devient positif. Ceci indique *a priori* un changement de mécanisme de conduction type $n \rightarrow$ type p (11) qui n'est pas confirmé par l'étude de la résistance électrique : la pente $d\log R_{exp}/d\log P_{O_2}$ (R_{exp} variant ici avec la fréquence du courant de mesure) est alors inférieure à 1/5, mais reste représentative d'une semi-conduction de type *n* ($m > 0$).

Dans une récente étude sur la conductivité électrique de l'oxyde de cérium entre 10^{-5} et 1 atm, Blumenthal (4) note la non-reproductibilité de ses mesures et l'attribue à la présence d'impuretés en concentration comparable à celle des défauts du réseau ($1,998 < x < 2,000$).

Il est possible d'expliquer nos résultats expérimentaux à partir de cette hypothèse et de préciser le rôle des impuretés en assimilant le dispositif étudié à l'association en parallèle des deux générateurs suivants :

— E_n, de résistance interne R_n, pour le type n pur,

— E_j, de résistance interne R_j tels que

$$\frac{1}{R_j} = \frac{1}{R_{exp}} - \frac{1}{R_n} \quad \text{et} \quad E_j \frac{R_{exp}}{R_j} = E_{exp} - E_n \frac{R_{exp}}{R_n},$$

R_j et R_j sont représentatifs de l'ensemble des phénomènes étrangers au type n pur (impuretés, oxyde rigoureusement stœchiométrique, etc.).

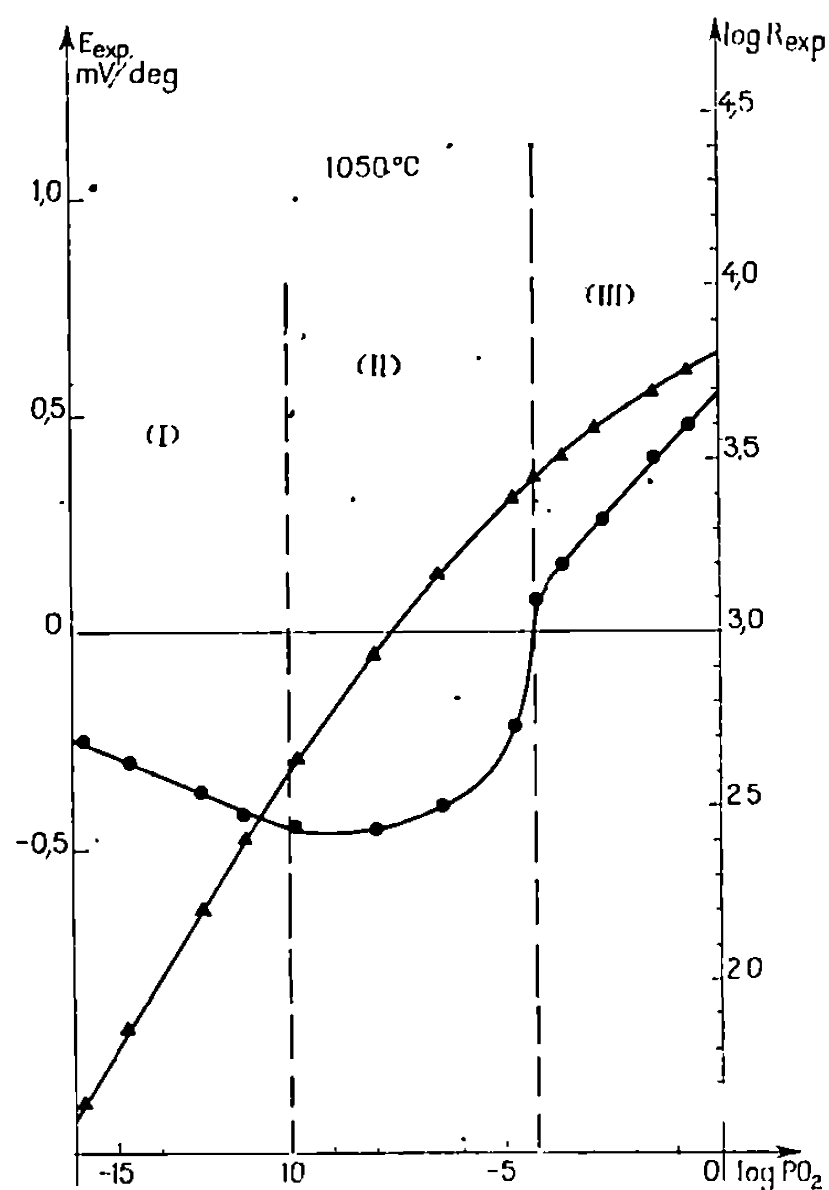


Fig. 1. — Variations de R_{exp} (points ▲) et de E_{exp} (points ●) de Ce O_x (5 N) en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à 1050°C (diagrammes : E_{exp}, $\log P_{O_2}$; $\log R_{exp}$, $\log P_{O_2}$).

(I) type n pur; (II) type n perturbé;
(III) les variations de R_{exp} indiquent un type n ($m > 0$)
et le signe positif de E_{exp} un type p.

L'extrapolation des résultats donnant E_n et R_n hors du domaine d'existence du type n pur (pour $P_{O_2} > 10^{-10}$ atm) et les courbes de la figure 1, permettent le calcul des variations de R_j et E_j en fonction des pressions d'oxygène (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). Les résultats obtenus montrent qu'il n'est pas possible d'attribuer un type de semi-conduction défini au système E_j, R_j; le signe positif de E_j indique la présence d'un type p, mais la pente $dE_{exp}/d \log P_{O_2}$ positive ne correspond à aucun comportement de types purs (pentes toujours négatives) et ne peut être déduite de $d \log R_j / d \log P_{O_2}$.

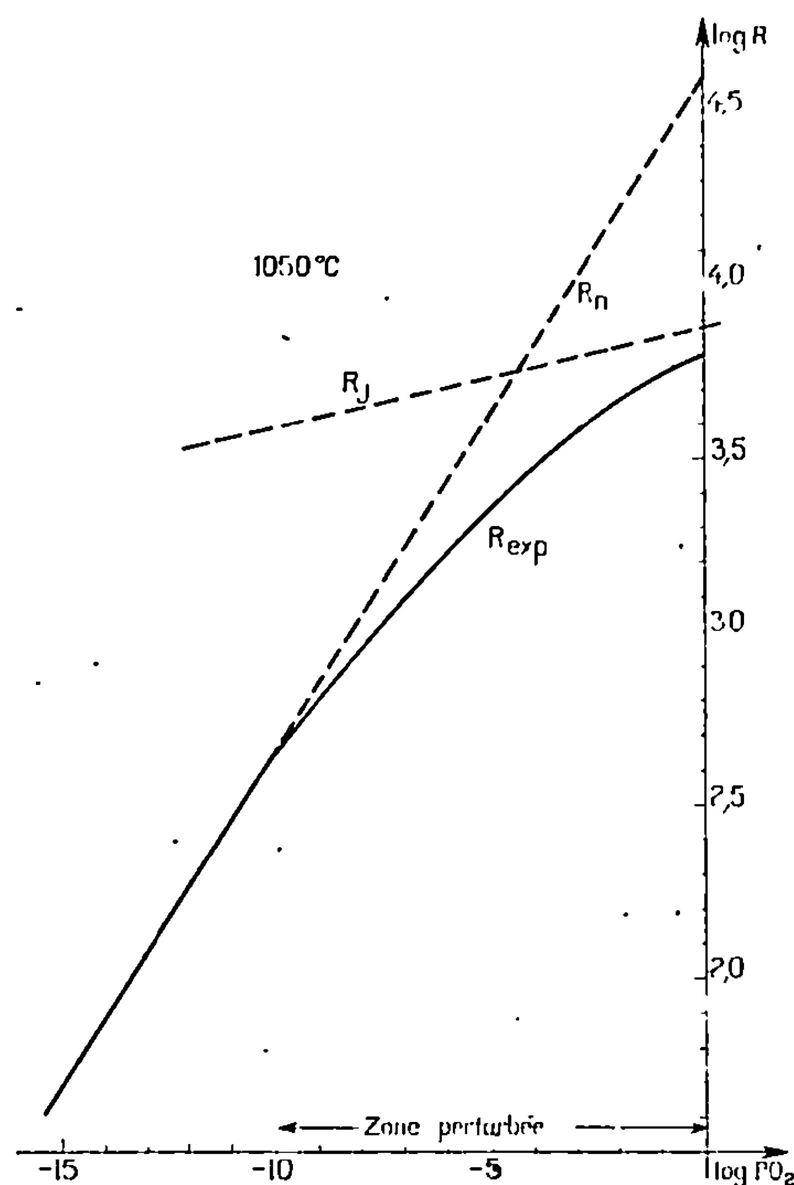


Fig. 2 *a*. — Variations de R_{exp}, R_n et R_j en fonction de la pression d'oxygène, à 1050°C (diagramme log R, log P_{O_2}).

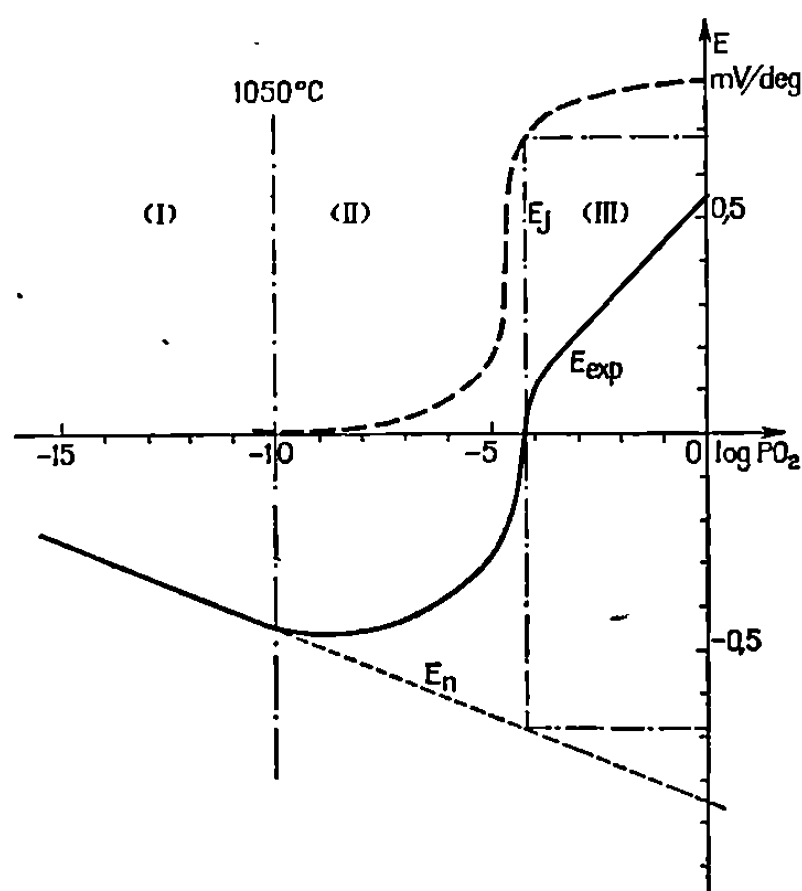


Fig. 2 *b*. — Variations de E_{exp}, E_n et E_j en fonction de la pression d'oxygène; à 1050°C (diagramme E, log P_{O_2}).

(I) $E_j \neq 0$, influence des impuretés nulle;
(II) E_j rend compte des interactions entre les porteurs *n* et *p*;
(III) prédominance des porteurs *p* dus aux impuretés.

Les phénomènes intervenant dans les caractéristiques du générateur E_j, R_j sont nettement différenciés par les variations de E_j.

— Vers les fortes pressions d'oxygène, les valeurs élevées de E_j sont très éloignées de celles des forces électromotrices de contact platine-oxyde

stœchiométrique (toujours faibles). Nous les attribuons principalement aux impuretés qui jouent le rôle de défauts p vis-à-vis de l'oxyde de cérium.

— Inversement, dès 10^{-5} atm, E_j est voisin de zéro et l'équation de E_{exp} est peu différente de E_n (R_{exp}/R_n).

— A $P_{O_2} = 10^{-4,25}$ atm $(E_{exp} = 0)$, nous obtenons simultanément $E_n = - E_j = - 0{,}680$ mV/deg et $R_n = R_j = (1/2)\ R_{exp}$. Ce résultat, déjà constaté pour Mn O [11], se justifie par le schéma électrique proposé et la méthode galvanométrique utilisée. La chute rapide de E_j traduit l'importance des interactions entre les divers types de porteurs en concentrations alors sensiblement équivalentes.

Cette méthode précise le rôle des impuretés sur les propriétés électriques de l'oxyde de cérium quasi-stœchiométrique qui est essentiellement un semi-conducteur de type n. Une telle possibilité doit toujours être envisagée lors de l'étude d'un système métal-oxyde proche d'une composition stœchiométrique. Dans ce cas, le signe du pouvoir thermoélectrique peut ne plus constituer seul un critère de détermination du type des défauts de réseau. L'étude de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique et l'utilisation d'un schéma électrique approprié permettent de lever l'indétermination en mettant en évidence le comportement des impuretés. Il est toutefois nécessaire d'atteindre expérimentalement des compositions pour lesquelles la concentration en impuretés soit négligeable devant l'écart à la stœchiométrie.

Dans une prochaine Note, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus sur l'oxyde de cérium dans tout son domaine de stabilité : propriétés électriques et cristallographiques à haute température et à l'équilibre thermodynamique.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) G. BRAUER et K. A. GINGERICH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1960, p. 87.
(2) D. J. M. BEVAN et J. KORDIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1509.
(3) F. A. KUZNETSOV, V. I. BELYI et T. N. RESUKHINA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 139, 1961, p. 1405.
(4) R. N. BLUMENTHAL, P. W. LEE et R. J. PANLENER, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 123.
(5) A. DUQUESNOY, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes températures et Réfractaires*, 3, 1965, p. 201.
(6) J. P. DELMAIRE, H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
(7) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(8) C. A. HOGARTH, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 260-267.
(9) WAGNER et SCHOTTKY, *Z. Physik. Chem.*, B, 11, 1931, p. 163.
(10) A. KRÖGER et H. T. VINK, *Solid. State Physics*, in F. SEITZ et D. TURNBULL, 3, p. 307 (Academic Press, New York, 1956).
(11) J. J. OEHLIG, H. LE BRUSQ, A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.

Laboratoire
des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,* 80-*Amiens,*
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique des thiogermanates de sodium.* Note (*) de Mme **Josette Olivier-Fourcade**, MM. **Michel Ribes**, **Etienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude systématique du binaire Na_2S-GeS_2 confirme l'existence des phases cristallines Na_4GeS_4, Na_2GeS_3 et $Na_2Ge_2S_5$.

Leur étude radiocristallographique a été conduite sur monocristal. Na_4GeS_4 et Na_2GeS_3 cristallisent dans le système monoclinique, $Na_2Ge_2S_5$ cristallise dans le système orthorhombique. L'étude structurale détaillée de ce dernier met en évidence l'existence de l'anion $Ge_4S_{10}^{4-}$.

En 1930 R. Schwarz et H. Giese [1] ont préparé, par dissolution du disulfure de germanium dans une solution de sulfure alcalin, des sulfogermanates de formule 2 GeS_2, 3 Na_2S, 9 H_2O. Depuis une dizaine d'années deux voies de synthèse des composés sulfurés ternaires du germanium se sont développées;

— Synthèse par voie humide, il s'agit en particulier des travaux de N. V. Putkaradze et M. E. Nanobashvili [2] qui ont isolé des composés de formule M_8GeS_6 et plus récemment de ceux de N. N. Sevryukov, E. Salikova et V. P. Dolgonev [(3), (4)] qui ont étudié le système Na_2S-GeS_2-H_2O;

— Synthèse par réaction dans l'état solide entre le disulfure de germanium et le sulfure de sodium.

Ces synthèses ont été effectuées dans ce laboratoire en 1966 par M. Maurin et M. Ribes [5]. Les différentes phases isolées sont $Na_2Ge_2S_5$, Na_2GeS_3 et Na_4GeS_4.

Nous avons entrepris une étude systématique du binaire Na_2S-GeS_2 par analyse thermique et Diffraction X, qui nous a permis de confirmer

Tableau I.

Groupe espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d^o)	Z	ρ_{calc} (g/cm³)	ρ_{mes}^{20} (g/cm³)
		$Na_2Ge_2S_5$: Système Orthorhombique.					
C $mc2_1$, A $ma2$, C mcm	12,847 (3)	12,901 (9)	10,476 (2)	–	8	2,69	2,71
		Na_2GeS_3 : Système monoclinique					
P $2_1/c$	6,952 (7)	15,230 (9)	5,720 (5)	115,24 (4)	4	2,60	2,51
		Na_4GeS_4 : Système monoclinique					
C 2, C m, C $2/m$	19,81	29,25	10,96	106	30 ou 32	2,39 ou 2,55	2,36

TABLEAU II. — $Na_2Ge_2S_5$

d_{calc}	d_{exp}	hkl	$\frac{I}{I_0}$
9,1032.....	9,0916	110	70
6,8714.....	6,8673	111	30
6,4235.....	6,4207	200	15
5,4928.....	5,4868	021	15
5,2380.....	5,2417	002	10
4,5516..... 4,5401.....	4,5529	220 112	90
4,0662..... 4,0642..... 4,0594.....	4,0696	022 310 202	90
3,4357.....	3,4344	222	<10
3,2604.....	3,2615	113	30
3,2253..... 3,2178.....	3,2199	040 132	40
3,0709.....	3,0701	023	35
3,0344.....	3,0333	330	30
2,9146.....	2,9134	331	100
2,8751.....	2,8768	420	25
2,7726.....	2,7725	421	35
2,7464.....	2,7443	042	<10
2,6524.....	2,6526	133	40
2,6257.....	2,6255	332	25
2,5253..... 2,5199.....	2,5224	242 510	25
2,4590.....	2,4608	151	<10
2,4266.....	2,4274	024	35
2,3693.....	2,3694	043	15
2,2758..... 2,2708..... 2,2700.....	2,2738	440 512 224	<10
2,2239.....	2,2233	441	30
2,1584.....	2,1580	531	<10
2,1412.....	2,1405	600	25
2,0873.....	2,0868	442	10
2,0486.....	2,0482	153	<10
2,0362..... 2,0331.....	2,0342	352 044	<10
1,9927..... 1,9891.....	1,9901	025 062	<10
1,9383.....	1,9394	244	<10
1,9066..... 1,9001.....	1,9011	443 262	10
1,8675.....	1,8674	353	70
1,8309.....	1,8328	063	<10
1,8170.....	1,8157	710	<10
1,7867.....	1,7845	460	<10
1,7613.....	1,7614	461	<10
1,7570..... 1,7564..... 1,7548.....	1,7570	045 623 405	<10
1,7460.....	1,7464	006	20
1,7166..... 1,7147.....	1,7148	712 116	20
1,6929..... 1,6911.....	1,6908	370 462	10
1,6712.....	1,6709	371	15
1,6302.....	1,6321	226	<10
1,6169..... 1,6144.....	1,6142	173 553	30
1,6066..... 1,6059..... 1,6042.....	1,6039	732 800 316	30
1,5906.....	1,5897	463	15
1,5414..... 1,5412..... 1,5355.....	1,5405	445 082 046	<10
1,5191..... 1,5172..... 1,5134.....	1,5176	535 660 336	<10
1,4936..... 1,4929.....	1,4933	822 714	10
1,4277.....	1,4288	481	80
1,4246..... 1,4242..... 1,4231.....	1,4249	190 841 823	50

l'existence de ces trois phases. $Na_2Ge_2S_5$ présente une fusion congruente à 622 ± 5°C, Na_2GeS_3 a une fusion non congruente avec une température de décomposition de 590 ± 5°C.

Na_4GeS_4 est probablement à fusion non congruente avec une température de décomposition de 666 ± 5°C.

Pour l'étude radiocristallographique de ces composés, conduite à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équiinclinaison, des

TABLEAU III. — Na_2GeS_3

d_m	d_{cal}	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	d_m	d_{cal}	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$
7,6089.....	7,6150	28	0 2 0	2,5404.....	2,5395 2,5383	36	$\bar{2}$ 4 1 0 6 0
6,2934.....	6,2883	100	1 0 0	2,4237.....	2,4244	<5	2 4 0
5,8087.....	5,8123	8	1 1 0	2,2794.....	2,2789 2,2712	<5	0 6 1 $\bar{2}$ 5 1
4,8490.....	4,8488	11	1 2 0	2,0969.....	2,0982 2,0961	<5	1 0 2 3 0 0
4,3037.....	4,2796	8	0 2 1	2,0786.....	2,0765	17	3 1 0
3,9481.....	3,9501	<5	1 3 0	2,0204.....	2,0229 2,0209	11	1 2 2 3 2 0
3,8079.....	3,8075	12	0 4 0	1,9049.....	1,9038	<5	0 8 0
3,2639.....	3,2570	8	1 4 0	1,8212.....	1,8212	25	1 8 0
3,1442.....	3,1442	33	2 0 0	1,6353.....	1,6331	<5	$\bar{3}$ 6 2
3,0867.....	3,0800 3,0792	14	$\bar{1}$ 4 1 2 1 0	1,6158.....	1,6171 1,6163	<5	3 3 1 3 6 0
2,9079.....	2,9062	75	2 2 0				
2,7427.....	2,7413	25	1 5 0				
2,6726.....	2,6771 2,6730	<5	$\bar{1}$ 2 2 2 3 0				

monocristaux ont été obtenus par fusion en tube de silice scellé sous vide suivie d'un refroidissement lent. Ceux-ci se présentent sous forme de parallélépipèdes à base carrée dans le cas de $Na_2Ge_2S_5$, à base parallélogramme pour Na_2GeS_3 et Na_4GeS_4. Ces composés étant tous très hygroscopiques, toutes nos manipulations ont été effectuées en boîte sèche lors du choix du cristal et de son montage dans un tube de Lindemann (diamètre : 0,3 mm).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I, les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie à 20°C dans le benzène.

Pour $Na_2Ge_2S_5$ et Na_2GeS_3 les paramètres ont été affinés à partir des données des diagrammes de poudre. Les tableaux II et III regroupent les distances réticulaires mesurées et calculées ainsi que l'indexation et l'intensité relative des différentes raies de diffraction. L'importance du volume de la maille de Na_4GeS_4, le grand nombre d'ambiguïtés relatives à l'indexation des différentes raies de diffraction des diagrammes de poudres ne nous ont pas permis d'affiner ses paramètres.

Par ailleurs une étude structurale complète ([6]) a été menée à bien pour le composé $Na_2Ge_2S_5$. Le seul groupe d'espace possible est C *mcm*.

La structure cristalline correspond à un arrangement de cations Na^+ et d'anions $Ge_4S_{10}^{4-}$ et la formule exacte de ce thiogermanate est donc $Na_4Ge_4S_{10}$.

Le polyanion $Ge_4S_{10}^{4-}$ est constitué par un assemblage de quatre tétraèdres GeS_4 partageant entre eux trois de leurs sommets. Les distances Ge-S varient de 2,137 à 2,240 Å.

Ce type d'arrangement, identique à celui de P_4S_{10} est ainsi rencontré pour la première fois dans un polythiogermanate.

L'étude structurale des deux autres phases cristallines Na_2GeS_3 et Na_4GeS_4 est en cours.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) R. Schwarz et H. Giese, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 778.

(2) N. N. Putkaradze et E. M. Nanobashvili, *Soobshch. Akad. Nauk. Guz.*, 42, (1), 1966, p. 79.

(3) N. N. Sevryukov, G. E. Salikova et V. P. Dolgonev, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 14 (1), 1969, p. 13.

(4) N. N. Sevryukov et G. E. Salikova, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 15 (6), 1970.

(5) M. Maurin et M. Ribes, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1876.

(6) E. Philippot, M. Ribes et O. Lindquist, Rev. Chim. min. (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés de neptunium VII :* $K_3\,Np\,O_5$ *et* $Rb_3\,Np\,O_5$. Note (*) de Mmes **Monique Pagès**, **Françoise Nectoux** et M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés de neptunium heptavalent $K_3\,Np\,O_5$ et $Rb_3\,Np\,O_5$ ont été préparés par réaction entre un superoxyde alcalin MO_2 et l'oxyde NpO_2. Leur thermolyse conduit à une phase quadratique de neptunium VI, non signalée jusqu'alors : $M_2\,Np\,O_4$, isotype de $M_2\,UO_4$.

L'obtention et la caractérisation du neptunium heptavalent en solution alcaline a été réalisée pour la première fois en 1967, par Krot et Gelman ([1]). Depuis, quelques composés de Np^{VII} ont été préparés dans l'état solide : $M^I_5\,Np\,O_6$ [([2]), ([3])]; $Ba_2\,M^I\,Np\,O_6$ ([3]) (M = Li Na); $Ba_3\,(Np\,O_5)_2$ ([3]). Ces phases sont isotypes des phases correspondantes du technécium et du rhénium. Le dernier composé et $Co\,(NH_3)_6\,Np\,O_5$, $3\,H_2O$ ont également été obtenus en solution ([4]). Daprès Spicyn et ses coll., le neptunium VII se présente en solution sous la forme anionique NpO_5^{3-} qui pourrait aussi exister dans les solides. Cet anion est connu pour le rhénium, puisqu'il existe un mésoperrhénate de baryum $Ba_3\,(Re\,O_5)_2$. Plus récemment, les mésoperrhénates des potassium, rubidium et césium ont été préparés à partir des superoxydes alcalins correspondants ([5]). Il nous a paru intéressant de tenter, par ce mode de synthèse directe, la préparation de composés heptavalents pour les éléments transuraniens : neptunium, plutonium et américium.

Les résultats présentés ici concernent le neptunium.

La préparation des superoxydes ([6]) et leur utilisation comme agent de synthèse est très délicate. Toutes les manipulations : pesée, broyage, homogénéisation des mélanges, analyse aux rayons X, sont réalisées en atmosphère totalement anhydre et décarbonatée. Les réactions se font dans des creusets de platine chauffés progressivement dans un tube de quartz relié à un dispositif manométrique préalablement étalonné. Il permet de suivre l'évolution de la réaction par la mesure de pression de l'oxygène dégagé. Le degré d'oxydation du neptunium est vérifié par spectrométrie d'absorption (visible et proche infrarouge) à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » 14 sur des échantillons dissous dans Li OH 3 M.

La nature des phases solides est identifiée par diffraction des rayons X suivant la méthode décrite précédemment ([7]).

Les isothermes obtenus entre 200 et 400° montrent un début de réaction entre MO_2 et NpO_2 dès 300°C, température inférieure à celle de la décomposition des superoxydes. Cette réaction, bien que lente au-dessous de 350°C, est néanmoins complète après 24 h à 355° pour KO_2 et après 20 h à 320°

pour RbO_2. Ces températures sont par ailleurs maximales quant à la stabilité thermique des composés de neptunium VII formés. En effet, l'analyse spectrophotométrique montre la disparition progressive de Np^{VII} jusqu'à transformation totale en Np^{VI} lorsque la température croît (tableau I).

TABLEAU I

	Conditions de préparation			Degré d'oxydation du neptunium	Phases identifiées
	MO_2/NpO_2	t (°C)	Durée (h)	(Spectrophotométrie)	(Diffraction X)
KO_2..	2,5	400	0,5	VI + VII	$Np O_2$, $K_2 Np O_4$, $K_3 Np O_5$
	3	355	24	VII	$K_3 Np O_5$
	3	600	1	VI	$K_2 O$, $K_2 Np O_4$
RbO_2.	2,5	380	5	VII (*)	$Np O_2$, $Rb_2 Np O_4$, $Rb_3 Np O_5$
	3	320	0,5	VII	$Rb O_2$, $Np O_2$, $Rb_3 Np O_5$
	3	320	20	VII	$Rb_3 Np O_5$
	3	380	6	VII (*)	$Rb_2 Np O_4$, $Rb_3 Np O_5$
	3	600	1	VI	$Rb_2 O_2$, $Rb_2 Np O_4$

(*) La spectrophotométrie d'absorption est peu sensible pour déceler Np^{VI} ($\varepsilon_{570} \simeq 22$) en présence de Np^{VII}.

Par diffraction X, on identifie pour un rapport molaire $MO_2 : Np O_2 = 3$, une phase homogène dans les conditions où seul Np^{VII} est observé par spectrophotométrie. Elle correspond donc au composé $M_3 Np O_5$ formé suivant la réaction :



$$Np O_2 + 3 MO_2 \rightarrow M_3 Np O_5 + 3/2 O_2 \nearrow$$

Lorsque la réaction est incomplète, les oxydes NpO_2 et MO_2 subsistent à côté de la phase I (*voir* tableau I). Les deux composés $K_3 Np O_5$ et $Rb_3 Np O_5$, de couleur vert foncé, sont facilement altérables à l'air ambiant, en particulier $K_3 Np O_5$. Le spectre de diffraction X de $Rb_3 Np O_5$ est analogue à celui de $Rb_3 Re O_5$ (tableau II).

TABLEAU II : $Rb_3 Np O_5$

d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
5,211.....	F	2,336.....	m	1,814.....	f
4,667.....	m	2,187.....	f	1,773.....	f
4,358.....	f	2,114.....	f	1,696.....	f
3,299.....	TF	2,045.....	f	1,640.....	f
3,129.....	F	2,012.....	f	1,588.....	f
2,837.....	m	1,931.....	f	1,564.....	f
2,794.....	f	1,922.....	f	1,523.....	f
2,654.....	tf	1,831.....	f	1,495.....	f
2,459.....	tf				

Au-dessus des températures optimales indiquées précédemment, il se forme une seconde phase au détriment de la phase I. Cette évolution correspond à celle observée par spectrophotométrie. Cette seconde phase résulte de la réaction de thermolyse :



$$M_3NpO_5 \rightarrow M_2NpO_4 + 1/2\, M_2O_2$$

Les deux composés de neptunium ainsi formés : K_2NpO_4 et Rb_2NpO_4 non encore signalés sont de structure quadratique, isotypes de K_2UO_4 ([8]) (tableau III).

TABLEAU III

Phases	Structure quadratique a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$
K_2UO_4	4,335	13,10	3,022
K_2NpO_4	4,26	13,01	3,054
Rb_2UO_4	4,345	13,83	3,183
Rb_2NpO_4	4,312	13,81	3,203

Il est intéressant de remarquer qu'on a ainsi synthétisé des composés de Np^{VII} correspondant aux mésoperrhénates, lesquels sont particulièrement difficiles à obtenir, alors que les composés méta (très accessibles pour le rhénium) sont inconnus pour le neptunium. De plus, grâce à l'instabilité thermique des « mésoneptunates », on a pu obtenir des composés hexavalents M_2NpO_4 non isolés jusqu'à présent pour le rhénium.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) N. Krot et A. Gelman, *D. A. N. S.S.S.R.*, 177, n° 1, 1967, p. 124.
(2) C. Keller et H. Seiffert, *I. N. C. L.*, 5, 1969, p. 51.
(3) S. K. Awasthi, L. Martinot, J. Fuger et G. Duyckaerts, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, n° 2, 1971, p. 145.
(4) N. Krot, M. P. Mefod'eva, F. A. Zakharova, T. V. Smirnova et A. D. Gelman, *Radiokhimija*, 10, n° 6, 1968, p. 630.
(5) A. Chrétien et G. Duquenoy, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 509.
(6) Préparé par G. Duquenoy, voir *Thèse*, Paris, 1971 (à paraître).
(7) M. Pagès et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.
(8) L. M. Kovba, E. A. Ippolitova, Yu P. Simanov et V. I. Spicyn, *J. Chem. Phys. U. R. S. S.*, 35, 1961, p. 563.

Institut du Radium,
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.
Laboratoire de Chimie Minérale,
ER 9 *C. N. R. S.,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-Paris 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Traitement d'oxydes réfractaires au four solaire de* 1000 kW *du Centre National de la Recherche Scientifique.* Note (*) de

MM. **Félix Trombe, Léon Gion, Claude Royère** et **Jean-François Robert**, présentée par M. Henri Moureu.

Les conditions d'utilisation du four solaire de 1000 kW pour le traitement des oxydes réfractaires, à différentes températures et dans diverses conditions, sont précisées. Quelques vitesses de fusion sont données. Une nouvelle méthode de division sans contamination est décrite.

Nous présentons ici les premiers résultats du traitement à l'air libre de différentes substances réfractaires avec le grand four solaire du C. N. R. S. à Odeillo. Cet appareil donne à son foyer une puissance totale qui dépend de la valeur R du rayonnement solaire incident : 1000 kW pour $R = 950\ W.m^{-2}$, 1100 kW pour $R = 1050\ W.m^{-2}$. Dans l'espace $R = 1400\ W.m^{-2}$, on concentrerait une puissance supérieure à 1500 kW.

Ces grande puissances ne sont pas néanmoins entièrement utilisables pour produire des hautes températures (au-dessus de 2 500°C). Nous donnons

Tableau I

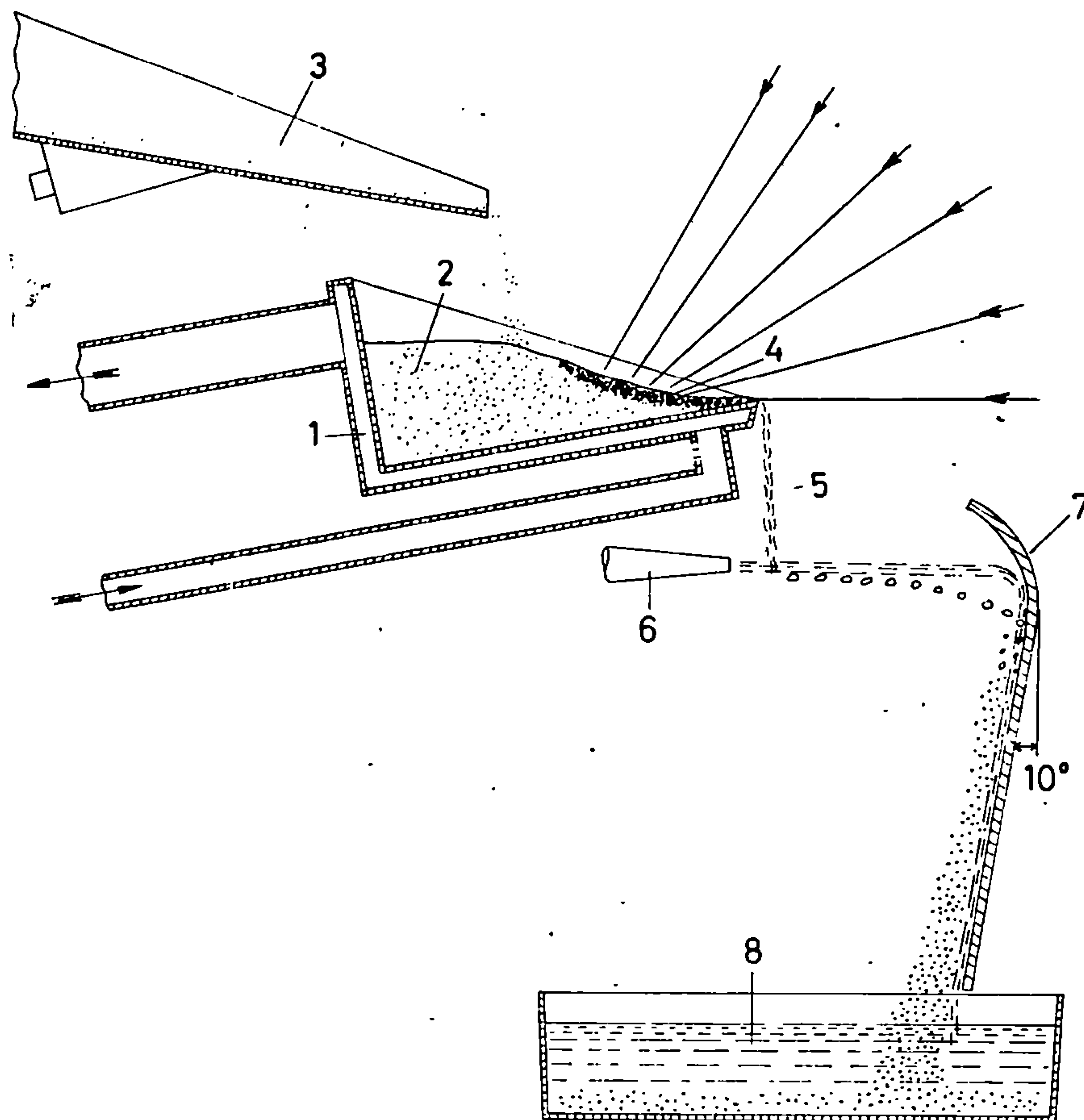
Diamètre moyen de réception (cm)		2	6	12	16,8 (**)	20	30	40
Énergie reçue en % de l'énergie totale		0,50	4,50	15,5	27	35	58	75
Puissance reçue (kW) (*)		5	45	155	270	350	580	750
Densité de flux minimale	$W.cm^{-2}$	1 600	1 472	1 200	912	800	400	192
	$cal.cm^{-2}.s^{-1}$	383	352	287	218	191	96	46
Densité de flux moyenne	$W.cm^{-2}$	1 600	1 595	1 370	1 215	1 115	820	595
	$cal.cm^{-2}.s^{-1}$	383	381	328	294	266	196	142
Température de radiation (°C)	Minimale	3 825	3 740	3 540	3 285	3 170	2 625	2 140
	Moyenne	3 825	3 805	3 665	3 585	3 465	3 185	2 950

(*) Pour une énergie incidente de $950\ W.m^{-2} \pm 5\ \%$.
(**) Diamètre de l'image de Gauss.

(tableau I) en fonction du diamètre d'image utilisé et pour $R = 950\ W.m^{-2}$, la puissance reçue, sa proportion par rapport à la puissance totale, la densité du flux minimale (à la limite de l'image) et la densité de flux moyenne ainsi que les températures d'équilibre du corps noir correspondantes.

Diverses vérifications expérimentales de l'étude énergétique [1] ont pu être faites.

La thorine ($Th\,O_2$, F 3 300 ± 100°C) constituant, sous forme frittée, un mur vertical placé au niveau du plan focal, fond sur 12 cm de diamètre; la zircone ($Zr\,O_2$, F 2 710°C) fond sur 20 cm et l'alumine ($Al_2\,O_3$, F 2 050°C) sur 30 à 35 cm. Ces expériences n'ont qu'une valeur qualitative car le



facteur total d'émission des surfaces chauffées n'est connu que très approximativement de même que leur facteur d'absorption pour le rayonnement solaire global.

Traitements en fours centrifuges a cavité. — Dans les fours de ce type, déjà utilisés à Mont-Louis (2), l'énergie solaire est captée avec un bon rendement et la cavité rayonne à peu près comme un corps noir; par ailleurs, la température d'équilibre dans la cavité dépend de la densité énergétique moyenne sur l'orifice de réception du rayonnement et non de la densité minimale (*voir* tableau I).

Une première série de traitements dans un four tournant de 500 l de capacité a permis de définir des vitesses de fusion : zircone, 150 à 200 kg/h; alumine, 150 kg/h; silice, 200 kg/h. La thorine fond en surface à raison de 50 kg/h environ.

TRAITEMENTS SUR PLAQUES RÉFRIGÉRÉES. — Ces opérations ont été effectuées pour résoudre le problème difficile de la division poussée, sans contamination, de substances réfractaires. Au stade actuel, les fours à cavités disponibles ne permettant pas de coulée continue, nous avons utilisé la fusion sur plan horizontal réfrigéré. Le plan horizontal n'est pas « éclairé » par la totalité du paraboloïde mais on dispose néanmoins des 2/3 environ de la densité énergétique obtenue sur un plan vertical. C'est avec cet appareil que nous avons traité plus de 10 t de produits divers, en 1969-1970.

Le filet liquide de réfractaire (*fig.*) subit une première division par action directe d'eau ou de gaz sous pression et une seconde par choc sur un plan

TABLEAU II

Répartition pondérale en pour-cent des grains en fonction de leur diamètre

Diamètre des grains....	inférieur à 63 μ	63 à 80 μ	80 à 125 μ	125 à 200 μ	200 à 315 μ	315 à 500 μ
Zircone stabilisée à 4 % de chaux	10,2	8,3	18,5	18	19	26
Alumine	2,5	8,0	27,5	28,5	20	13,5
Sesquioxyde de chrome...	17	13	18	21	17	14

réfrigéré sur lequel il est projeté [3]. On obtient, à partir de bains fondus, quel que soit l'état de la matière de départ, des grains en général sphériques, à surface lisse et à faible réactivité au frittage. Leur dimension dépend, entre autres, de la pression et du débit du fluide, et de la nature du produit. Le tableau II donne un aperçu des répartitions granulométriques que l'on a déjà obtenues.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) F. TROMBE et A. LE PHAT VINH, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1104.

(2) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 571.

(3) Brevet ANVAR-C. G. E. C. déposé le 31 juillet 1970, nº 70.28.385.

Laboratoire de l'Énergie solaire du C. N. R. S.,
B. P. nº 5, 66-*Odeillo, Pyrénées-Orientales*
et *CERAVER,*
B. P. nº 113, 65-*Tarbes, Hautes-Pyrénées.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres infrarouges des paratungstates* A *et* B *de sodium à l'état solide et en solution dans l'eau lourde.* Note (*) de MM. **Charles-Michel Wolff** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Un tungstate de sodium ayant l'acidité des paratungstates et donnant par dissolution l'ion paratungstate A a été préparé. On donne les distances réticulaires de ce sel ainsi que ses spectres infrarouges à l'état solide et en solution dans l'eau lourde (D_2O). Ces spectres sont comparés à ceux que présente le paratungstate B de sodium, d'une part à l'état solide, d'autre part en solution dans ce même solvant.

Le paratungstate de sodium solide préparé suivant la méthode de Saddington ([1]) donne par redissolution les ions paratungstiques B. Nous avons préparé un sel ayant le même degré d'acidité que ce paratungstate mais donnant par redissolution les ions paratungstiques A. Ces paratungstates solides, que nous appellerons également A et B, présentent de nombreuses différences tant à l'état solide qu'en solution.

1. Préparation du paratungstate A solide. — Une solution de 50 g de tungstate normal à 2 H_2O dans 60 g d'eau est acidifiée jusqu'au virage du tournesol avec de l'acide nitrique concentré. On ajoute à la solution ainsi obtenue un excès d'acétone. Le liquide se sépare en deux phases; la phase la plus lourde, très visqueuse, est séparée et lavée plusieurs fois avec de l'acétone, puis séchée rapidement sous vide.

Le solide obtenu contient toujours une faible quantité de nitrate de sodium provenant de l'acidification par HNO_3. Si la précipitation par l'acétone ou le séchage sous vide ne sont pas assez rapides le paratungstate A ainsi préparé, peut contenir du paratungstate B. En dosant le tungstène, l'eau et le nitrate de sodium présents dans un sel exempt de paratungstate B, on a trouvé pour 1 at-g de tungstène, 1,67 mole de H_2O et 0,14 mole de $NaNO_3$. En admettant pour le paratungstate A solide

Légendes des figures

Fig. 1. — Spectre infrarouge du paratungstate A en solution saturée dans D_2O. (Solution contenue dans une cellule à fenêtres en « IRTRAN-6 »; épaisseur du liquide : 0,015 mm; cellule de référence identique à la cellule de mesure et remplie d'eau lourde).

Fig. 2. — Spectre infrarouge du paratungstate A solide (pastille de KBr).

Fig. 3. — Spectre infrarouge du paratungstate B en solution saturée dans D_2O. (Spectre réalisé de la même manière que pour la figure 1.)

Fig. 4. — Spectre infrarouge du paratungstate B solide (pastille de KBr).

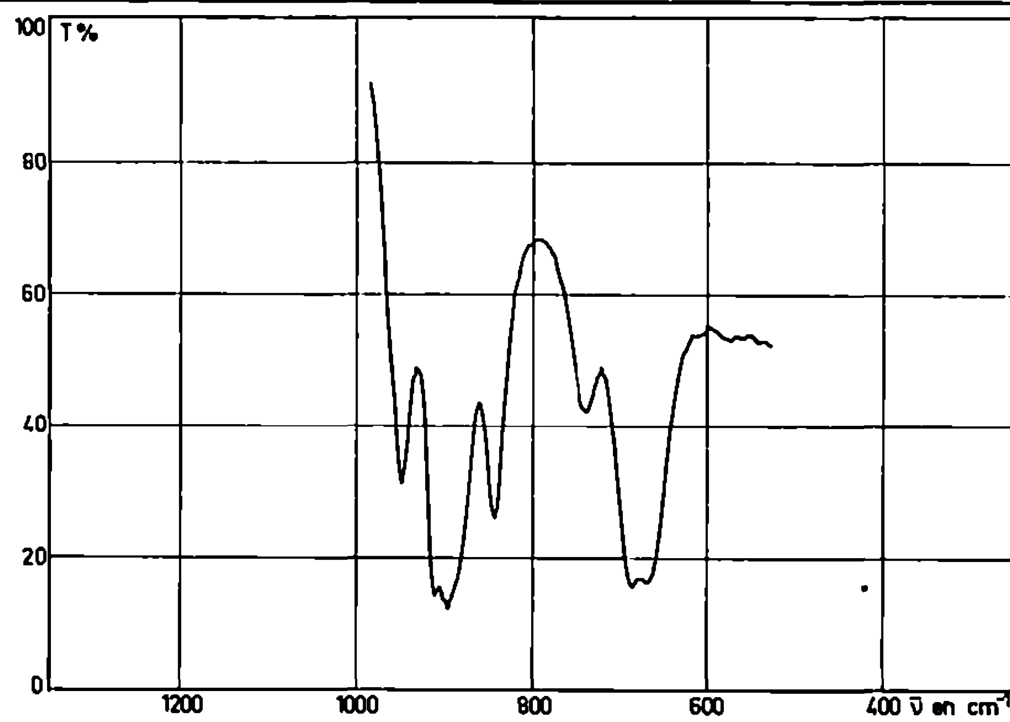


Fig. 1

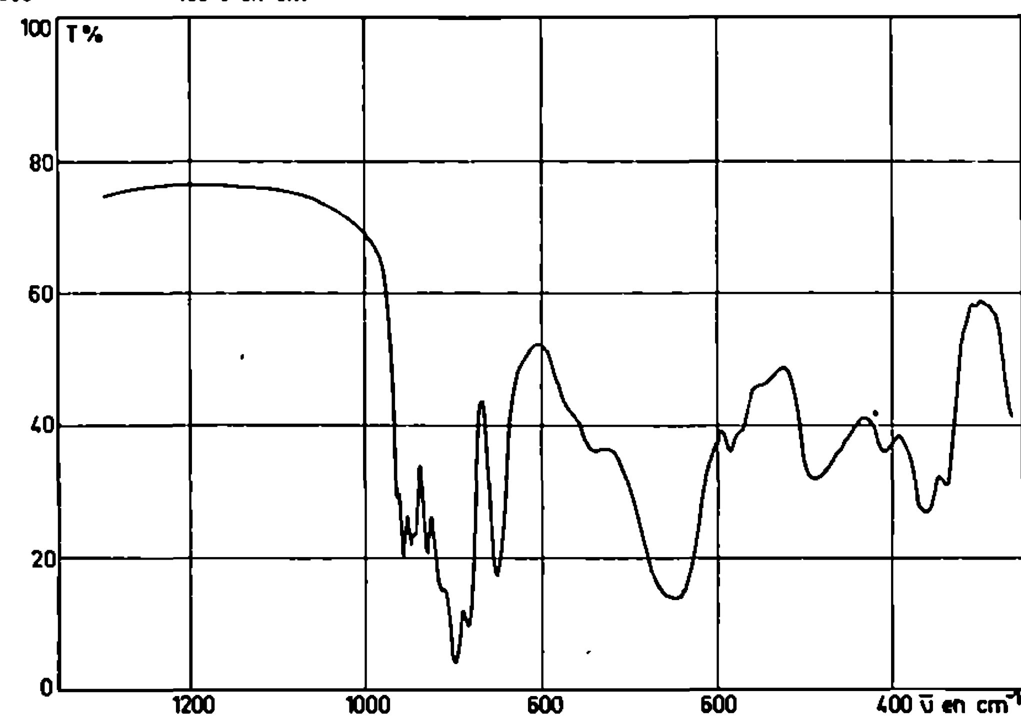


Fig. 2

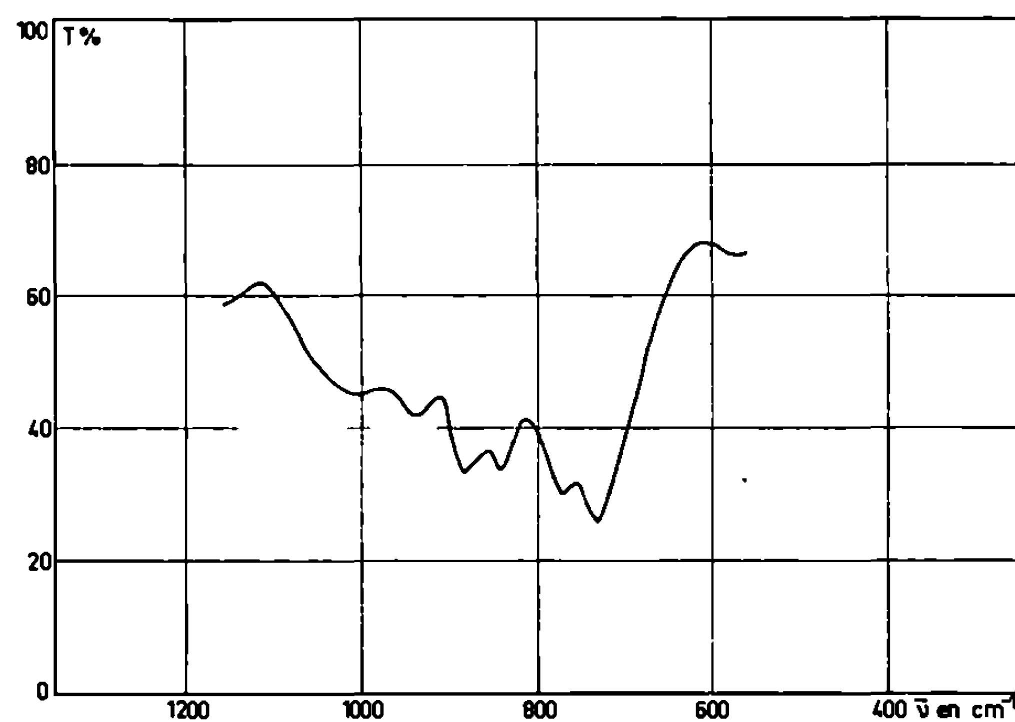


Fig. 3

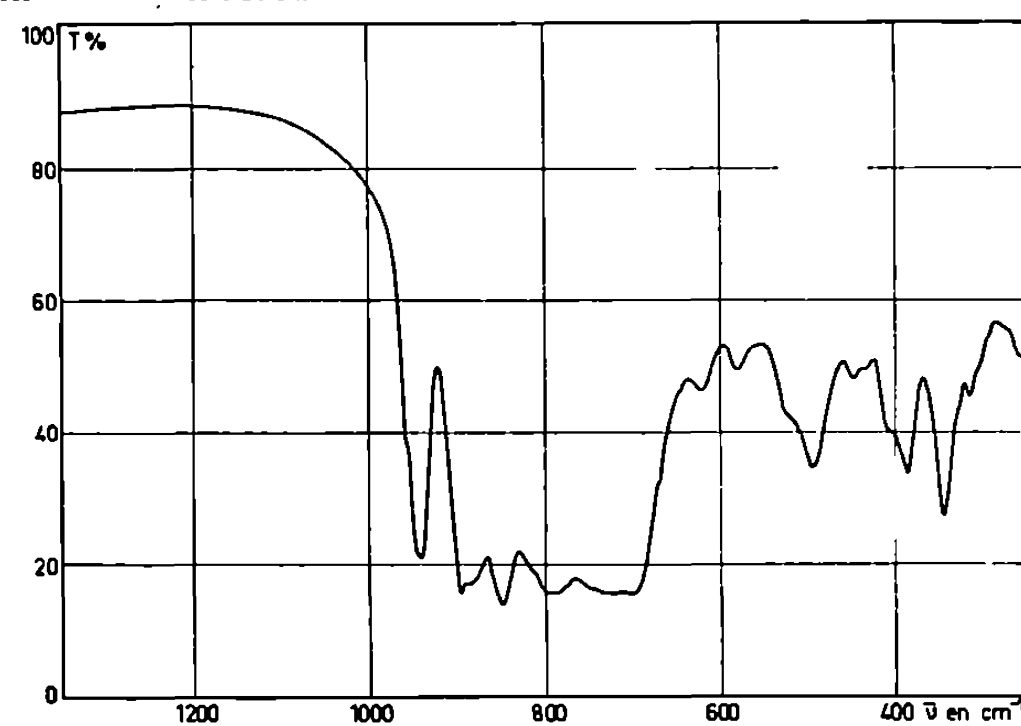


Fig. 4

TABLEAU

Diffractogramme du paratungstate F solide.
Pour les intensités des raies on utilise les conventions suivantes :
TF : très fort; F : fort, f : faible; tf : très faible.
d : distance réticulaire en angströms.

d (Å)		*d* (Å)		*d* (Å)		*d* (Å)	
10,62	F	3,676	f	2,665	f	1,967	f
9,34	F	3,617	f	2,612	F	1,940	tf
8,79	F	3,539	tf	2,601	F	1,926	tf
8,00	TF	3,499	F	2,544	TF	1,874	F
7,86	F	3,466	TF	2,524	F	1,890	f
7,66	F	3,407	f	2,470	F	1,839	f
6,58	F	3,381	f	2,428	f	1,813	F
6,28	F	3,290	f	2,391	tf	1,774	F
6,01	f	3,255	TF	2,355	tf	1,755	f
5,83	tf	3,198	f	2,332	TF	1,744	f
5,65	tf	3,170	F	2,312	tf	1,696	tf
5,39	f	3,105	tf	2,251	f	1,689	F
5,20	f	3,064	tf	2,230	f	1,627	f
5,01	F	3,023	f	2,209	F	1,608	tf
4,80	F	2,979	F	2,171	F	1,602	f
4,68	f	2,918	f	2,134	F	1,595	tf
4,57	f	2,863	F	2,087	TF	1,569	F
4,34	f	2,806	TF	2,049	f	1,559	f
4,29	f	2,724	F	2,021	tf	1,547	f
4,02	f	2,716	f	1,992	TF	1,536	f
3,92	F						

une forme 6 fois condensée, ce sel peut s'écrire :



$$Na_6HW_6O_{21}, 10\,H_2O.$$

Nous n'avons pas réussi à obtenir un paratungstate A de sodium totalement exempt de nitrate de sodium; nos essais ont été faits avec un sel contenant environ 5 % de $Na\,NO_3$ en poids.

Pour vérifier que tout le tungstène se trouvait bien sous forme de paratungstate A, nous avons effectué des électrophorèses avec les sels remis en solution suivant une méthode mise au point antérieurement [3].

2. SPECTRES INFRAROUGES DES PARATUNGSTATES SOLIDES ET EN SOLUTION. — Les spectres des solutions ont été effectués à l'aide de solutions saturées de paratungstate dans l'eau lourde (D_2O), l'eau ordinaire possédant une absorption trop importante dans la région où absorbent les tungstates.

On a relevé les spectres infrarouges de solutions aqueuses préparées, d'une part par dissolution de paratungstate A solide, d'autre part par acidification, par DCl, d'une solution de tungstate normal : ces spectres sont identiques (*fig.* 1) comme le sont par ailleurs les résultats de l'analyse

électrophorétique de ces solutions. On a également déterminé les spectres du paratungstate A solide (*fig.* 2) et du paratungstate B en solution (*fig.* 3) et à l'état solide (*fig.* 4). On peut remarquer qu'on retrouve dans les spectres des solides les bandes d'absorption de leurs solutions respectives. Les spectres du paratungstate A à l'état solide ou en solution présentent entre 600 et 700 cm^{-1} une bande d'absorption qu'on ne retrouve pas dans les spectres du paratungstate B : cette propriété permet d'envisager l'étude, en solution concentrée, de l'équilibre entre ions paratungstiques A et B ainsi que de la cinétique d'accession à cet équilibre.

3. DIFFRACTOGRAMME DU PARATUNGSTATE A. — Le cliché de poudre de Debye-Scherrer a été effectué avec ce sel à la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre. Dans le tableau figurent les distances réticulaires calculées d'après ce cliché.

(*) Séance du 2 juin 1971.

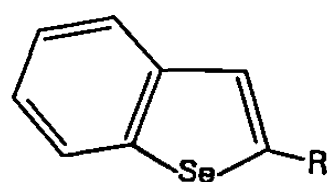
(1) K. SADDINGTON et R. W. CAHN, *J. Chem. Soc.*, 4, 1950, p. 3526.
(2) CH. M. WOLFF et J. P. SCHWING, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 571.

Laboratoire de Chimie physique
et d'Électroanalyse,
Physicochimie des composés de coordination
et des solutions électrolytiques,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 166,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine du dihydro-2.3 1 H-benzo-[b] cyclopenta-[d] sélénophène, du tétrahydro-1.2.3.4 dibenzo-sélénophène et du tétrahydro-2.3.4.5 1 H-benzo-[b] cyclohepta-[d] sélénophène.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de quelques acides ω-benzo-[b] séléniényl-2 alcanoïques et étude de leur cyclisation.

Les matières premières de ces recherches sont les benzo-[b] séléniényl-2 alcanols suivants : benzo-[b] séléniényl-2 méthanol (I), β-(benzo-[b] séléniényl-2) éthanol (II), γ-(benzo-[b] séléniényl-2) propanol (III) obtenus avec des rendements de 50-70 % par action sur le benzo-[b] séléniényllithium [1] respectivement du trioxane, de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de triméthylène.



(I) $R = CH_2OH$

(II) $R = (CH_2)_2OH$

(III) $R = (CH_2)_3OH$

(IV) $R = CH_2Cl$

(V) $R = (CH_2)_2Cl$

(VI) $R = (CH_2)_3Cl$

(VII) $R = CH_2CH(COOC_2H_5)_2$

(VIII) $R = (CH_2)_2COOH$

(IX) $R = CH_2C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

(X) $R = CH_2—CH(CH_3)—COOH$

(XI) $R = (CH_2)_2CH(COOC_2H_5)_2$

(XII) $R = (CH_2)_3COOH$

(XIII) $R = (CH_2)_2C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

(XIV) $R = (CH_2)_2—CH(CH_3)—COOH$

(XV) $R = (CH_2)_3—CH(COOC_2H_5)_2$

(XVI) $R = (CH_2)_4COOH$

(XVII) $R = (CH_2)_3—C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$

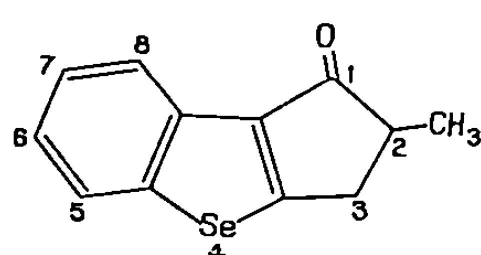
(XVIII) $R = (CH_2)_3—CH(CH_3)—COOH$

La technique au $SOCl_2$ sur ces alcools permet d'obtenir les chlorures correspondants (IV), (V) et (VI) avec des rendements de l'ordre de 80 %.

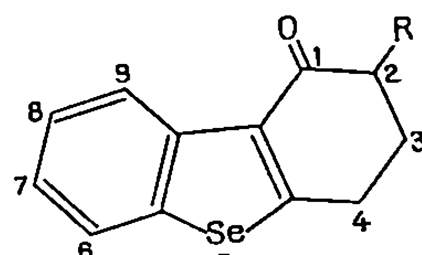
Nous avons condensé chacun de ces chlorures avec le malonate d'éthyle monosodé (dans l'éthanol anhydre) et avec le monométhylmalonate d'éthyle sodé dans le xylène et obtenu les esters maloniques substitués (VII), (IX), (XI), (XIII), (XV) et (XVII).

L'hydrolyse alcaline en acides maloniques correspondants suivie de décarboxylation donnent les acides ω-(benzo-[*b*] séléniényl-2) alcanoïques attendus et leurs dérivés α-méthylés : acide β-(benzo-[*b*] séléniényl-2) propionique (VIII) [dérivé α-méthylé (X)], acide γ-benzo-[*b*] séléniényl-2) butyrique (XII) [dérivé α-méthylé (XIV)], acide δ-(benzo-[*b*] séléniényl-2) valérique (XVI) [dérivé α-méthylé (XVIII)].

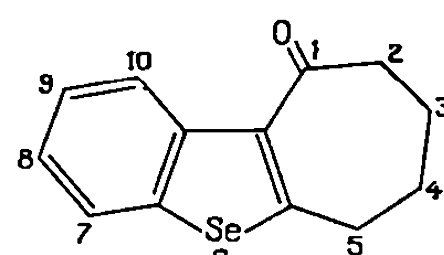
L'acide (X) a été cyclisé au moyen du PPA (Rdt 70 %) en dihydro-2.3 méthyl-2 oxo-1 *1 H*benzo-[*b*] cyclopenta-[*d*] sélénophène (XIX). La cyclisation des acides (XII) et (XIV) ($SnCl_4$-sulfure de carbone) donne avec respectivement 60 et 87 % de rendement l'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzosélénophène (XX) et son dérivé méthylé en -2 (XXI).



(XIX)



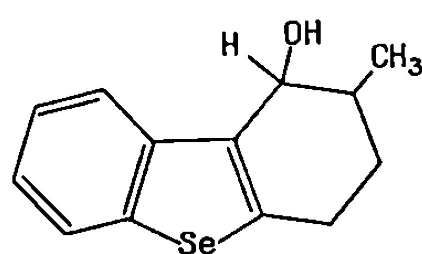
(XX) R = H
(XXI) R = CH_3



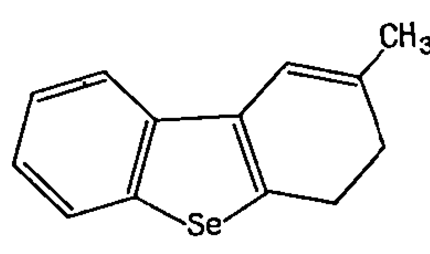
(XXII)

La cyclisation de l'acide (XVI) au moyen du PPA (Rdt 81 %) ou de son chlorure au moyen de $SnCl_4$ dans le sulfure de carbone (Rdt 63 %) donne l'oxo-1 tétrahydro-2.3.4.5 *1 H*-benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*] sélénophène (XXII).

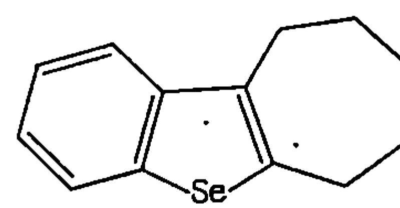
La réduction de la cétone (XXI) au moyen de $NaBH_4$ conduit à l'alcool (XXIII), déshydraté facilement (PPA) en dihydro-3.4 méthyl-2 dibenzosélénophène (XXIV). La réduction de la cétone (XXII) selon Wolff-Kishner-Minlon conduit avec 92 % de rendement au tétrahydro-2.3.4.5 *1 H*-benzo-[*b*] cyclohepta-[*d*] sélénophène (XXV).



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_9 H_8 O Se$, $É_{15}$ 182-183°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 108°; phényluréthanne $C_{16} H_{13} O_2 Se N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 143°,5; α-naphtyluréthanne $C_{20} H_{15} O_2 Se N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 133°.

(II) $C_{10} H_{10} O Se$, $É_{1,5}$ 157°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 94°; phényluréthanne $C_{17} H_{15} O_2 Se N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 140°; α-naphtyluréthanne $C_{21} H_{17} O_2 Se N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 155°.

(III) $C_{11}H_{12}OSe$, $É_{0,8}$ 160°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 50°; phényluréthanne $C_{18}H_{17}O_2SeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 76°,5; α-naphtyluréthanne $C_{22}H_{19}O_2SeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 118°.

(IV) C_9H_7ClSe, $É_1$ 131-132°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 67°,5 donnant un picrate instable.

(V) $C_{10}H_{10}ClSe$, $É_2$ 153°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6512.

(VI) $C_{11}H_{11}ClSe$, $É_{0,8}$ 142°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6320.

(VII) $C_{16}H_{18}O_4Se$, $É_{1,7}$ 201°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,333, n_D^{20} 1,5669.

(VIII) $C_{11}H_{10}O_2Se$, $É_1$ 190°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 147°; amide correspondant $C_{11}H_{11}ONSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 169°,5.

(IX) $C_{17}H_{20}O_4Se$, $É_{1,1}$ 188°, huile jaune, d_4^{20} 1,293, n_D^{20} 1,5626; acide malonique correspondant $C_{13}H_{12}O_4Se$, paillettes incolores (benzène-éther), F 206°.

(X) $C_{12}H_{12}O_2Se$, $É_{1,2}$ 200°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 96°; amide correspondant $C_{12}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 128°.

(XI) $C_{17}H_{20}O_4Se$, $É_{1,5}$ 220°, huile jaune pâle obtenue avec 15 % de rendement seulement, la synthèse malonique s'accompagnant d'une déshydrohalogénation du chlorure (V) avec production de vinyl-2 benzo-[*b*] sélénophène polymérisé en une masse vitreuse. Acide malonique correspondant $C_{13}H_{12}O_4Se$, paillettes incolores (benzène-éther), F 196°.

(XII) $C_{12}H_{12}O_2Se$, $É_{1,1}$ 197°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 96°.

(XIII) $C_{18}H_{22}O_4Se$, $É_{1,8}$ 238°, huile visqueuse, d_4^{20} 1,280, n_D^{20} 1,5576; acide malonique substitué correspondant $C_{14}H_{14}O_4Se$, paillettes incolores (benzène-éther), F 198°.

(XIV) $C_{13}H_{14}O_2Se$, $É_{0,7}$ 192-193°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 75°; amide $C_{13}H_{15}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 179°.

(XV) $C_{18}H_{22}O_4$, $É_{0,8}$ 206°,5, huile visqueuse, n_D^{20} 1,5561; acide malonique correspondant $C_{14}H_{14}O_4Se$, paillettes incolores (benzène-éther), F 183°.

(XVI) $C_{13}H_{14}O_2Se$, $É_{1,2}$ 212°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 102°; amide $C_{13}H_{15}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 147°.

(XVII) $C_{10}H_{24}O_4Se$, $É_{1,3}$ 210°, huile visqueuse; acide malonique correspondant $C_{15}H_{16}O_4Se$, paillettes incolores (benzène-éther), F 170°.

(XVIII) $C_{14}H_{16}O_2Se$, $É_{1,2}$ 216°, huile visqueuse.

(XIX) $C_{12}H_{10}OSe$, $É_1$ 165°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 80°; oxime $C_{12}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 136°, dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4SeN_4$, aiguilles rouge sang (alcool), F_{inst} 296°.

(XX) $C_{12}H_{10}OSe$, $É_{0,8}$ 170°, paillettes incolores (alcool), F 125°; oxime $C_{11}H_{12}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°,5 (F mélangé avec la cétone 108°); dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4SeN_4$, aiguilles rouge clair (benzène), F_{inst} 296° [F mélangé avec la dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 296° de (XIX), 276°].

(XXI) $C_{13}H_{12}OSe$, $É_{0,7}$ 161-162°, paillettes incolores (alcool), F 67°; oxime de (XXI) $C_{13}H_{13}OSeN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 123°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{16}O_4SeN_4$, aiguilles orangées (benzène-alcool), F_{inst} 296°.

(XXII) $C_{13}H_{12}OSe$, $É_1$ 175°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 48°; oxime $C_{13}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 165°,5; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{16}O_4SeN_4$, cristaux orangés (alcool-benzène), F_{inst} 231°.

(XXIII) $C_{13}H_{14}OSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 114°.

(XXIV) $C_{13}H_{12}Se$, $É_{2,1}$ 165°, huile jaune visqueuse très instable, d_4^{20} 1,319, n_D^{20} 1,6475; picrate $C_{19}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes brunes (alcool absolu), F 88°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F 171°.

(XXV) $C_{13}H_{14}Se$, $É_{1,2}$ 170°, aiguilles incolores (méthanol), F 72°,5; picrate $C_{19}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 114°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{19}O_7SeN_3$, aiguilles rouge cerise (alcool absolu), F 102°.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) P. Cagniant, G. Kirsch et M. Renson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1363.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un nucléoside purique de désoxyhexosulose.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis** et Mlle **Marie-José Arvor**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La (désoxy-6'-O-isopropylidène-3'.4'-β-L-galactopyrannosyl)-7-théophylline obtenue à partir du tétra-O-acétyl-1.2.3.4 L-fucose par une suite de réactions que nous décrivons, a été oxydée par le mélange DMSO/DCC-pyridine/CF_3 COOH. Le cétodésoxynucléoside correspondant a été isolé pur et ses propriétés étudiées. Les résultats de l'étude de l'hydratation et de l'hydrolyse alcaline de ce nouveau nucléoside sont notamment exposés.

Parmi les sucres « inhabituels » formant la copule glucidique de nucléosides isolés d'antibiotiques, on trouve des dérivés branchés ou aminés d'hexoses et de désoxyhexoses. Aussi de nombreux composés de structure analogue s'avèrent être des agents antitumoraux.

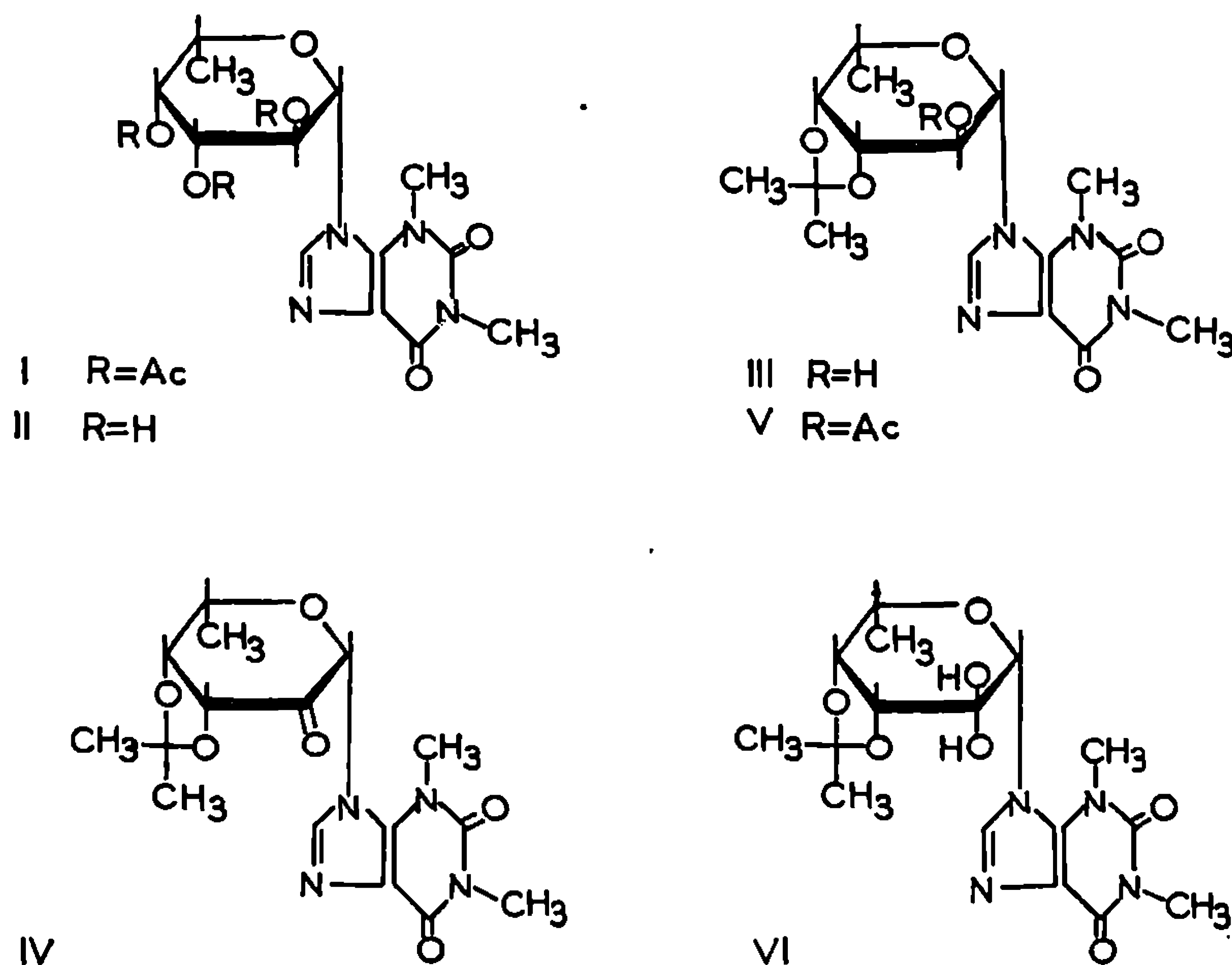
Les nucléosides comprenant des cétohexoses ou de cétodésoxyhexoses constituent une voie d'accès évidente à ces nucléosides « modifiés ». Ainsi, après la synthèse d'un nucléoside purique de cétohexose que nous avons récemment décrite [(1), (2)], nous rapportons celle du premier nucléoside purique de cétodésoxyhexose que nous avons réalisée par oxydation directe d'une désoxy-6' hexosyl-purine stériquement encombrée.

L'étude du comportement des désoxynucléosides dans différents systèmes oxydants nous a permis de montrer que le mélange DMSO/DCC-pyridine/CF_3 CO OH (3) peut conduire, sans dégradation du désoxynucléoside, aux désoxy-6 hexosulosyl-purines que l'on isole suivant les conditions que nous avons décrites pour l'hexosulosyl-théophylline (2).

Nous avons constaté également une stabilité analogue du même désoxynucléoside (III) dans le mélange oxydant DMSO/Ac_2 O, mais au lieu de la (désoxy-6' hexosulosyl)-7-théophylline (IV) attendue, on a obtenu l'(acétyl-2' désoxy-6' hexosyl)-7-théophylline (V), produit de la réaction secondaire, que nous avons isolé et caractérisé.

La (tri-O-acétyl-2'.3'.4' désoxy-6'-β-L-galactosyl)-7-théophylline (I), F 238-239°, $(\alpha)_D^{20}$ — 20 (c = 0,1, Me OH) a été obtenue par fusion catalytique du tétra-O-acétyl-1.2.3.4-L-fucose avec la théophylline et en présence du complexe éthéré de trifluorure de bore comme catalyseur. La configuration anomérique β lui a été assignée sur la base du spectre RMN qui donne pour les protons $H_{1'}$ et $H_{2'}$, une forte constante de couplage $J_{1',2'} = 9$ Hz et on sait (4) que les deux protons occupent une position *trans*-diaxiale. Dans le cas du L-fucose ceci est possible pour l'anomère β dans la conformation 1 C.

Après désacétylation du nucléoside (I) avec du méthylate de sodium on obtient la (désoxy-6'-β-L-galactosyl)-7-théophylline (II) qui cristallise dans l'éthanol. F 272-273°, $(\alpha)_D^{20}$ — 1 (c = 0,1 eau). L'acétalation de ce dernier (II) en milieu acétonique et en présence d'acide sulfurique conduit au (désoxy-6' isopropylidène-3'.4'-β-L-galactopyranosyl)-7-théophylline (III), F 186-187°, $(\alpha)_D^{20}$ — 30 (c = 0,1, Me OH).



Cette molécule ayant l'hydroxyle en 2 libre a été soumise à une oxydation par le mélange DMSO/DCC-pyridine/CF_3 CO OH pendant 12 h. Le cétodésoxynucléoside (IV) a été isolé par le processus mis au point pour la glucosulosyl-pyrine [2] et cristallisé dans de l'éthanol. F 212-214° (subl. 205°); $(\alpha)_D^{20}$ + 40 (c = 0,1, acétone). En infrarouge un pic C=O à 1745 cm^{-1}. La preuve de la structure de cette molécule nous a en outre été fournie par le spectre RMN. Tandis que pour l'alcool (III) le proton $H_{1'}$, apparaît comme un doublet avec, $J_{1',2'}$ = 6,5 Hz, dans le cas du cétonucléoside (IV) le signal du proton anomérique est un singulet à $6{,}70.10^{-6}$.

L'hydratation de la fonction cétone en C-2 du (désoxy-6' O-isopropylidène-3'.4'-β-L-lyxo-hexopyrannosulosyl)-7-théophylline (IV), a été effectuée dans un mélange eau/acétone (10 %) et a conduit à l'hydrate (VI). F 201-205°, $(\alpha)_D^{20}$ — 20 (c = 0,1, acétone).

L'étude de l'hydrolyse alcaline du composé (IV) faite par des méthodes spectrales et chromatographiques a montré que ce cétodésoxynucléoside est nettement plus stable que les dérivés des céto-2' et -3'-cytidine et uridine [6]. Ainsi la désoxyhexosulosyl-théophylline (IV) s'hydrolyse très

lentement dans une solution de méthoxyde de sodium 0,01 N, dans laquelle sont complètement dégradées les pentosulosylpyrimidines ([6]) après 10 mn de réaction. Pour le cétodésoxynucléoside (IV) une hydrolyse partielle est observée après quelques minutes dans la même solution, mais le clivage glycosidique complet n'est obtenu qu'après 20 h à la température ambiante.

Enfin comme nous l'avons signalé le traitement du (III) par le mélange DMSO/Ac_2 O dans les conditions que nous avons décrites pour les désoxyhexoses ([5]), n'a pas conduit au cétonucléoside (IV), mais à l'(acétyl-2' désoxy-6' O-isopropylidène-3'-4'-β-L-galactopyrannosyl)-7-théophylline (V), F 238°, $(\alpha)_D^{20}$ — 65 ($c = 0{,}1$, $CHCl_3$), produit de la réaction secondaire.

(*) Séance du 2 juin 1971.

([1]) K. ANTONAKIS et F. LECLERCQ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1970, p. 1197.

([2]) K. ANTONAKIS et F. LECLERCQ, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([3]) K. E. PFITZNER et J. G. MOFFATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3027; 87, 1965, p. 5670.

([4]) L. D. HALL, *Adv. Carboh. Chem.*, 19, 1964, p. 51; L. V. FISCHER, W. W. LEE et L. GOODMAN, *J. Heteroc. Chem.*, 6, 1969, p. 944.

([5]) K. ANTONAKIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2972; 1969, p. 122.

([6]) A. F. COOK et J. G. MOFFATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2697; U. BRODBECK et J. G. MOFFATT, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3552.

Institut de
Recherches scientifiques sur le Cancer
du C. N. R. S.,
B. P. n° 8,
94-*Villejuif, Val-de-Marne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des phénates sur le bromométhacrylate de méthyle. Nouveau mode de formation de coumarines.* Note (*) de

Mme **Honorine Andriianaivoarivelo**, MM. **Daniel Anker** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

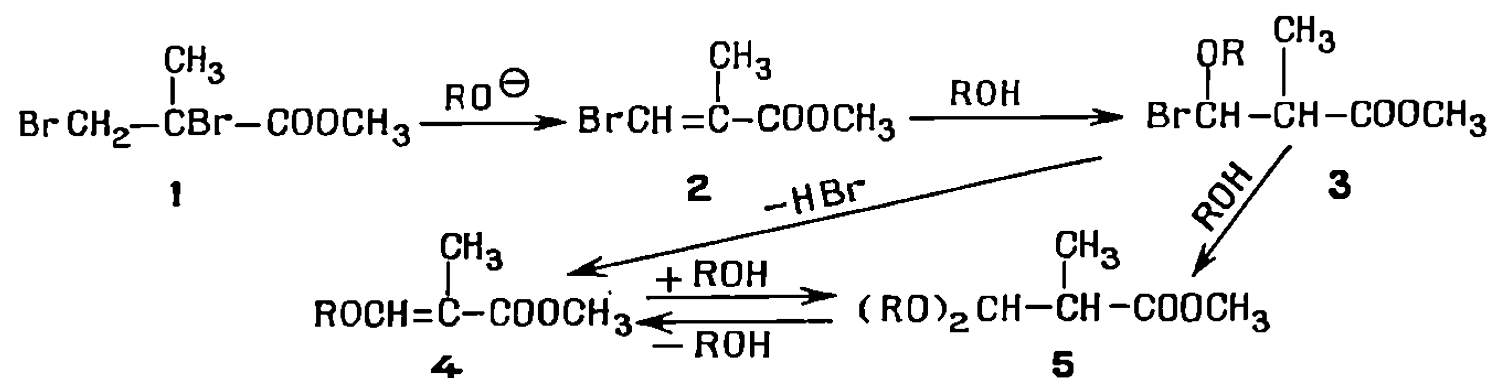
La réaction du diméthoxy-3.5 phénate de sodium avec le bromométhacrylate de méthyle conduit à un mélange de plusieurs produits dont l'un est la méthyl-3 diméthoxy-5.7 coumarine.

Une erreur de la littérature est rectifiée concernant cette coumarine prétendument décrite antérieurement. Un mécanisme d'obtention des différents produits est discuté.

Introduction. — Pour une étude de RMN [1], l'un de nous se proposait de synthétiser la méthyl-3 diméthoxy-5.7 chromone par une méthode décrite pour la préparation de la méthyl-3 chromone [2] et qui découle des travaux de Bieber en série méthacrylique [[3], [4]].

Or, l'un des produits isolés semblait être la méthyl-3 diméthoxy-5.7 coumarine contre toute attente et son point de fusion était différent de celui trouvé dans la littérature [5] pour cette même substance. Ces deux contradictions posaient un problème que nous nous sommes efforcés de résoudre.

Rappel des travaux antérieurs. — Les travaux de Bieber déjà cités concernent surtout l'action des alcoolates sur le dibromo-2.3 isobutyrate de méthyle; ils mettent en évidence les réactions suivantes :

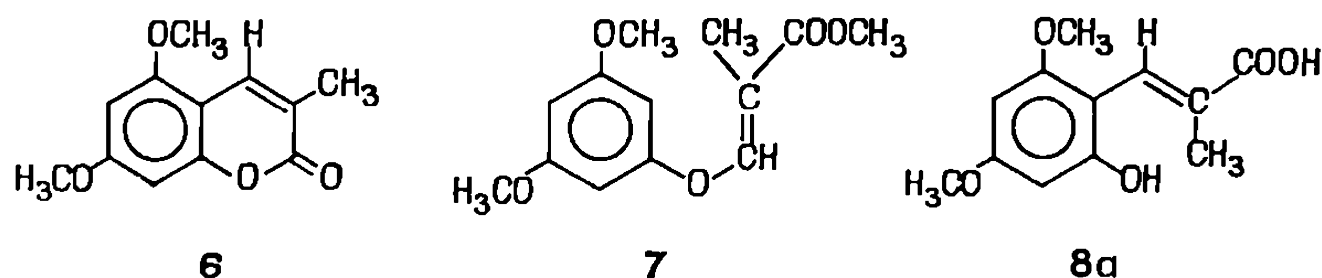


En ce qui concerne la série phénolique, seul le dérivé correspondant au phénol ordinaire, **4** ($R=C_6H_5$), était décrit par Bieber.

Notre travail complète cette étude de Bieber dans le cas particulier du diméthoxy-3.5 phénol.

Résultats obtenus et discussion. — Bieber a nettement mis en évidence que l'intermédiaire de la réaction des alcoolates avec le composé **1** était le bromo-3 méthacrylate de méthyle **2**. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en série phénolique : quand on traite **2** par le phénate de sodium on isole le même dérivé **4** qu'en partant du produit dibromé **1**; le rendement est même amélioré et atteint 70 % contre 42 % à partir du dérivé dibromé. Nous avons par la suite utilisé systématiquement **2** comme produit de départ.

La condensation avec le diméthoxy-3.5 phénate de sodium paraît moins simple puisque, dans les mêmes conditions que précédemment, il se forme quatre produits dont trois ont pu être identifiés : **6** (10 %), **7** (88 %), **8** *a* (< 1 %) (pourcentages respectifs des différentes substances).

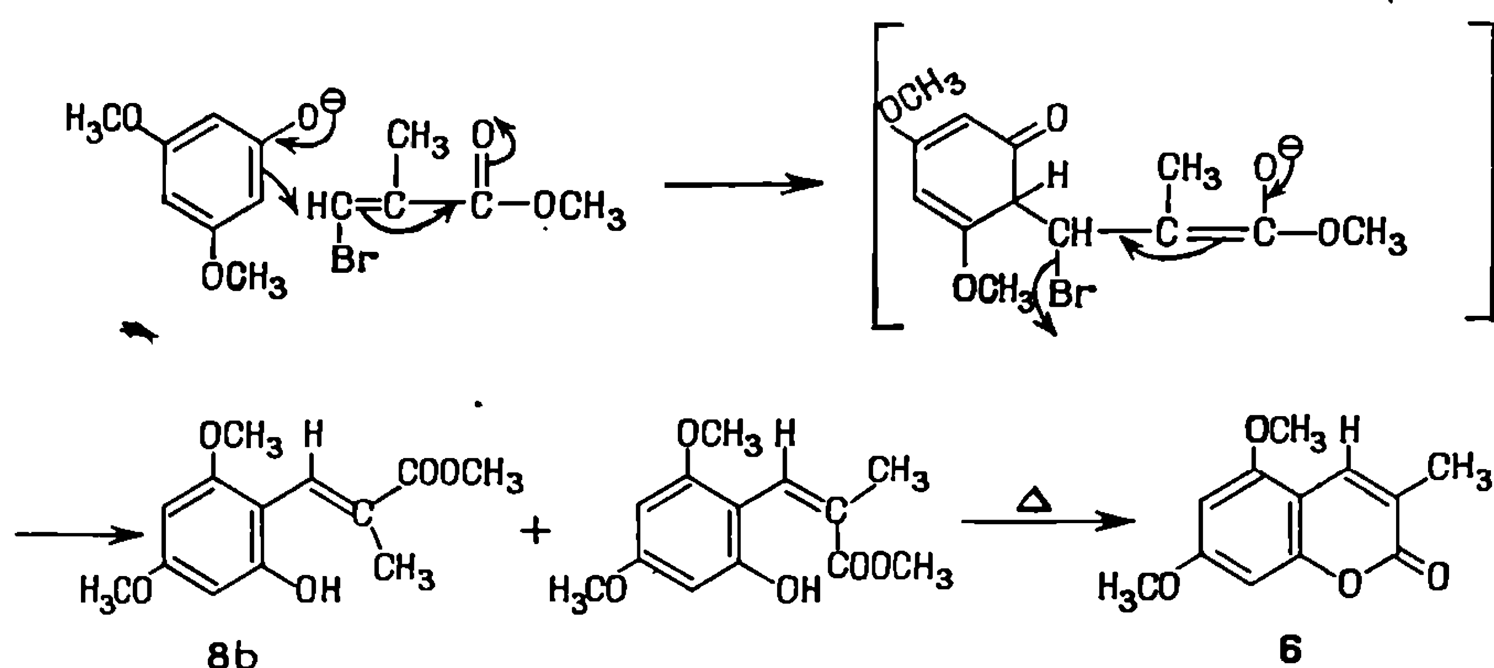


1° *Identification de la coumarine* **6**. — Cette coumarine n'est mentionnée qu'une fois dans la littérature par Tilden et coll. ([6]). Ces auteurs en décrivent la synthèse par méthylation du sel d'argent de l'acide hydroxy-2′ diméthoxy-4′.6′ *trans* cinnamique et indiquent un point de fusion de 189° contre 148° pour notre substance. Or, d'une part le spectre de RMN confirme la structure **6** pour notre produit, d'autre part une réaction de Perkin (anhydride propionique-propionate de sodium sur l'hydroxy-2 diméthoxy-4.6 benzaldéhyde) conduit bien au même produit F 148°.

De plus, Tilden et coll. prétendent avoir obtenu, à partir de leur produit, la méthyl-3 hydroxy-4 diméthoxy-5.7 coumarine dont le point de fusion est encore en désaccord avec les données (postérieures) de la littérature ([6]).

Si l'on admet que Tilden et coll. ont néanmoins réalisé une C-méthylation, il est alors probable qu'elle a eu lieu en position 8 puisque, des deux autres coumarines isomères possibles, méthyl-6 ou méthyl-8, seule cette dernière a un point de fusion (188°) qui correspond au produit décrit par Tilden et coll. (189°) [([7]), ([8])].

2° *Mode de formation de* **6** et **8** *a*. — Les composés **6** et **8** *b* peuvent, *a priori*, provenir d'un réarrangement thermique de **7**, mais cette hypothèse peut être écartée car **7** chauffé seul pendant 3 h à 160°, donc dans les conditions de la réaction, demeure inchangé. La formation de **6** et **8** *b* résulte plutôt d'une C-addition suivie d'une élimination de l'anion bromure suivant :



L'hypothèse d'une C-alkylation du noyau aromatique est d'ailleurs confirmée par le fait qu'en opérant en présence de diméthylformamide, les dérivés de C-alkylation et particulièrement la coumarine **6**, ne se forment pratiquement plus; le produit principalement obtenu est le dérivé O-alkylé **7**, ce qui est parfaitement conforme aux travaux de Kornblum et coll. ([9]). Le meilleur rendement (à peu près quantitatif) en dérivé O-alkylé est obtenu en opérant dans la cyclohexanone à 4 % de diméthylformamide et en utilisant non plus le phénate mais le phénol en présence de carbonate de potassium anhydre et d'un large excès de bromométhacrylate de méthyle.

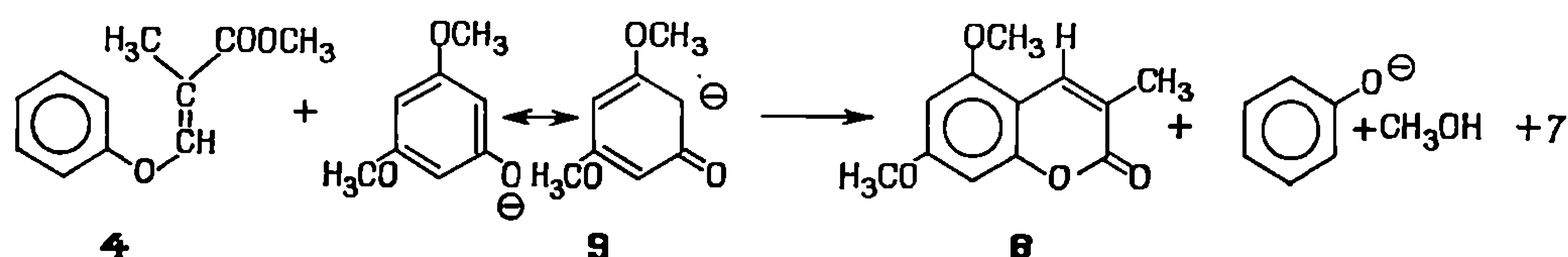
Il est probable que le quatrième produit formé est l'isomère géométrique de **7**. Il a été mis en évidence par chromatographie en phase vapeur et son temps de rétention est très voisin de celui de **7**, mais formé en trop faible quantité relative il nous a été impossible de l'isoler.

Le composé **8** *b* est isolé par extraction sodique et, par suite, obtenu sous la forme de l'acide **8** *a*.

3° *Mise en évidence de l'équilibre* **4** ⇄ **5**. — Nous avons pu montrer que le dernier stade de la série d'équilibres proposée par Bieber en série alcoolique, est également valable en série phénolique bien que rendu plus complexe du fait de la compétition entre C- et O-alkylation.

Ainsi, le chauffage de **7** en présence diméthoxy-3.5 phénate de sodium, provoque la formation d'un peu de coumarine **6**, vraisemblablement par C-addition suivie d'une O-élimination.

D'une façon plus probante encore, si l'on remplace **7** par **4** on observe encore la formation de la même coumarine **6** : il y a donc bien eu C-addition de **9** sur la double liaison activée de **4** puis élimination du groupement phénoxy O-substitué et lactonisation pour conduire à la coumarine **6**, accompagnée, comme il est normal, du dérivé **7**.



La quantité de coumarine formée dans ces différentes réactions ne peut cependant fournir de renseignement direct sur l'état de l'équilibre. En effet, il est vraisemblable que la formation de cette coumarine est irréversible et que les quantités notables formées proviennent d'un déplacement continu de l'équilibre. Signalons également que, lors de ces derniers essais, on n'observe pas la formation des dérivés **8** *a* ou **8** *b*.

Caractéristiques des produits obtenus. — Sauf indication contraire le solvant utilisé pour les spectres de RMN est le deutériochloroforme et les déplacements chimiques sont exprimés en millionièmes par rapport au TMS comme référence interne.

Diméthoxy-3'.5' phénoxyméthacrylate de méthyle **7** : $É_{0,2}$ 145-150°; n_D^{34}, 1,5445; RMN : CH_3 (en 2), doublet à 1,92 (J = 1 Hz); OCH_3 (ester et méthoxyles), singulet à 3,81; H (aromatiques), singulet à 6,32; H (en 3), quadruplet à 7,81 (J = 1 Hz).

Acide diméthoxy-3'.5' phénoxyméthacrylique : F 110 et 122° (dimorphisme), (cyclohexane ou méthanol-eau); RMN : CH_3 (en 2), doublet à 1,94 (J=1Hz); CH_3O (méthoxyles), singulet à 3,84; H (arom.), singulet à 6,36; H (en 3), quadruplet à 7,95 (J = 1 Hz); OH (acide), singulet à 11,37.

Acide méthyl-2 hydroxy-2' diméthoxy-4'.6' trans cinnamique **8** *a* : F 216° (eau); RMN (acétone D_6) : CH_3 (en 2), doublet à 1,76 (J = 1 Hz); OCH_3 (méthoxyles), singulet à 3,85; H (arom.), singulet à 6,31; H (en 3), quadruplet à 7,69 (J = 1 Hz).

8 *a* traité par le chlorure mercurique est en partie isomérisé en dérivé *cis* cinnamique qui se transforme en coumarine **6**; ceci confirme la structure de **8** *a* : la chaîne latérale est bien en ortho de l'hydroxyle et non en para comme on pouvait également le supposer.

Méthyl-2 triméthoxy-2'.4'.6' trans *cinnamate de méthyle :* Par méthylation de **8** *a* par le diazométhane. Liquide; RMN : CH_3 (en 2), doublet à 1,81 (J ≐ 1 Hz); OCH_3 (ester et méthoxyles), deux singulets à 3,85 et 3,88 (12 H); H (arom.), singulet à 6,31 (2 H); H (en 3), quadruplet à 7,66 (J = 1 Hz).

Méthyl-3 diméthoxy-5.7 coumarine **6** : F 148° ou 144-145° (méthanol), deux formes cristallines dont les spectres infrarouges diffèrent peu; RMN : CH_3 (en 3), doublet à 2,22 (J = 1 Hz); OCH_3 (méthoxyles), deux singulets à 3,92 et 3,96; H (arom.), deux doublets à 6,41 et 6,56 (J = 2 Hz); H (en 4), multiplet à 7,95 (1 H).

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) D. ANKER, C. MERCIER, M. BARAN-MARSZAK et J. MASSICOT, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 5027.
(2) Brevet français n° 1.300.297, Laroche-Navarron, 3 août 1962.
(3) P. BIEBER, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 655.
(4) P. BIEBER, *Ann. Chim.*, 9 (12), 1954, p. 694.
(5) W. A. TILDEN et H. BURROWS, *J. Chem. Soc.*, 81, 1902, p. 508.
(6) J. BOYD, A. ROBERTSON et W. B. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 174.
(7) A. ROBERTSON et T. S. SUBRAMANIAM, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 286.
(8) J. C. BELL, A. ROBERTSON et T. S. SUBRAMANIAM, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 627.
(9) N. KORNBLUM, R. SELTZER et P. HABERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1148.

Laboratoire de Chimie appliquée
aux Corps organisés,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue de Buffon,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et étude de la réduction polarographique de quelques dérivés des sels de cobalticinium.* Note (*) de MM. **Nabil El Murr** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse et les caractéristiques physiques et RMN de quelques sels de cobalticinium substitués sur les cycles cyclopentadiényle sont décrites. Ces sels sont réductibles à l'électrode à goutte en une ou deux vagues en milieu hydroalcoolique. La première vague correspond à la réduction des sels de cobalticinium en cobaltocène, l'origine de la seconde vague n'a pas été précisée.

La réduction polarographique des sels de cobalticinium a été signalée par Page et Wilkinson ([1]). Vlcek ([2]) a montré qu'elle mettait en jeu 1 F et correspondait à la réduction du cobalticinium en cobaltocène. Pour établir l'influence des substituants des cycles cyclopentadiényles sur les caractéristiques polarographiques, nous avons synthétisé quelques sels tels que (I) : $[(R'-C_5H_4)Co(C_5H_4R)]^+X^-$ et étudié leur réduction électrochimique.

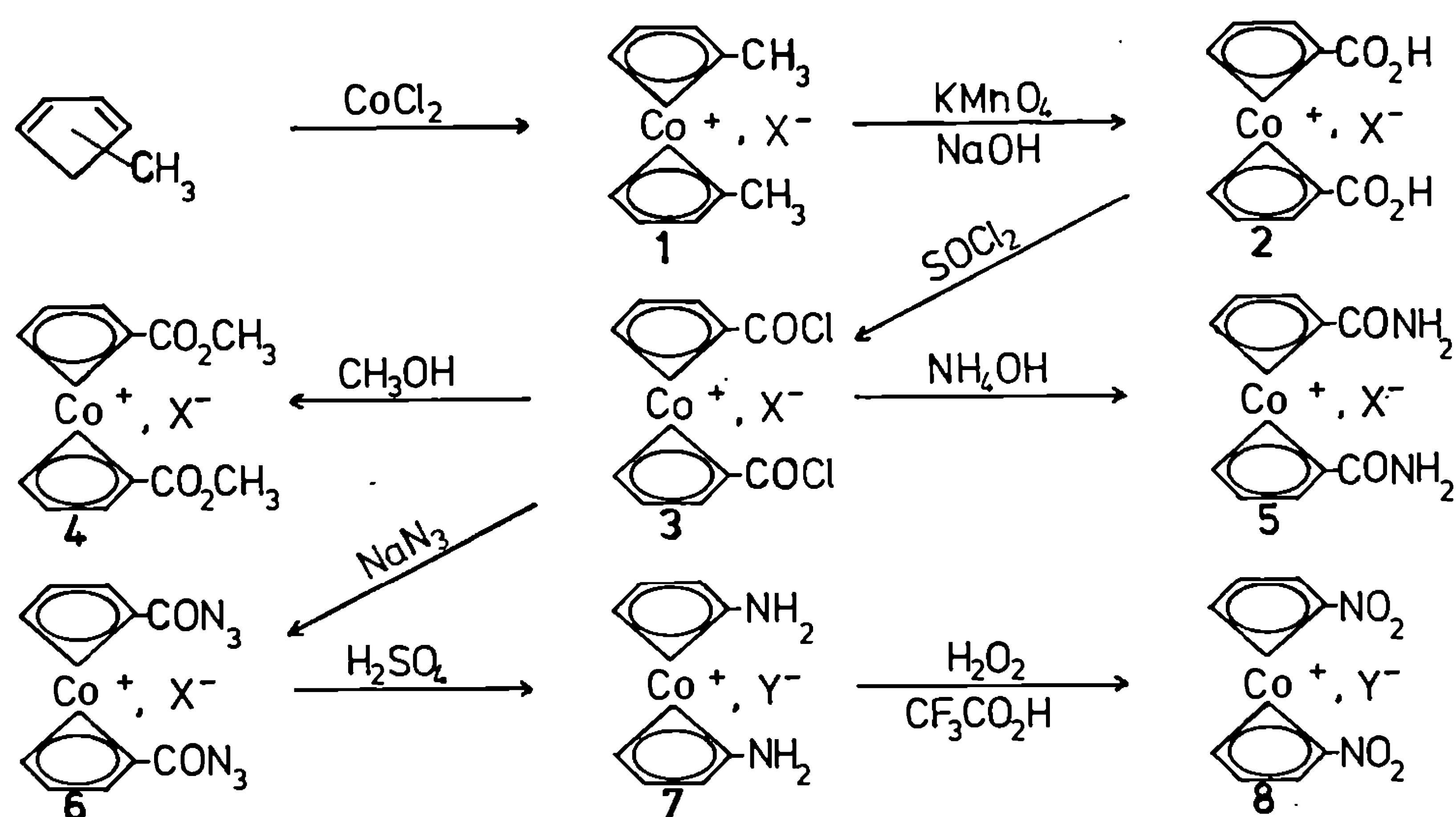
Sheats et Rausch ([3]) ont préparé plusieurs sels de cobalticinium substitués sur l'un des cycles cyclopentadiényle (I, $R' \neq R = H$). Une série de réactions semblables nous a permis de réaliser la synthèse de plusieurs sels de cobalticinium hétérodisubstitués. Dans tous les cas, ces sels sont précipités à l'état d'hexafluorophosphate ou de tétraphénylborate. Les principales étapes de ces synthèses figurent au tableau I.

La condensation du méthylcyclopentadiène sur $CoCl_2$ en présence de pyrrolidine nous a permis d'obtenir l'hexafluorophosphate de diméthyl-1.1′ cobalticinium **1** (Rdt 25 à 30 %). L'oxydation de ce sel par $KMnO_4$ en milieu basique donne, avec un rendement de 53 %, **2** ($C_{12}H_{10}O_4CoF_6P$), $F_{déc}$ 258-260° C. Ce diacide est transformé, par action de $SOCl_2$, en dichlorure **3** ($C_{12}H_8O_2Cl_2CoF_6P$). A partir de ce dichlorure, nous avons préparé le diamide **5** ($C_{12}H_{12}N_2O_2CoF_6P$), le diester méthylique **4** ($C_{14}H_{14}O_4CoF_6P$), F 176-177°C et la diazide **6** ($C_{12}H_8N_6O_2CoF_6P$). La transposition de cet azide par action de H_2SO_4 permet d'obtenir une diamine **7** ($C_{34}H_{32}N_2BCo$). F 204-206°C. Enfin, l'oxydation de **7** par H_2O_2 en milieu acide conduit au dérivé dinitré **8** ($C_{34}H_{28}N_2O_4BCo$), F 185-187°C, (Rdt 40 %).

Une autre voie d'accès aux sels de cobalticinium hétérodisubstitués sur les cycles consiste à traiter des fulvènes, convenablement choisies, par le chlorure de cobalt en présence d'une base, en milieu réducteur. L'emploi de pyrrolidine nous a donné d'excellents résultats et permis d'améliorer les rendements habituellement observés dans cette préparation.

Ainsi l'hexafluorophosphate de diisopropyl-1.1′ cobalticinium **9** a été obtenu avec un rendement de 50 % [litt. 20 % ([4])] à partir du diméthyl-6.6′

TABLEAU I





fulvène. Un traitement identique appliqué au méthyl-6 éthyl-6′ fulvène donne l'hexafluorophosphate de di [s-butyl]-1.1′ cobalticinium **10** ($C_{18}H_{26}CoF_6P$), F 86-87°C.

Enfin, l'oxydation de **9** par $KMnO_4$ nous a donné uniquement l'hexafluorophosphate de di (hydroxy-2 propyl) cobalticinium **11** ($C_{16}H_{22}O_2CoF_6P$), F 134-135°C [acétate ($C_{20}H_{26}O_4CoF_6P$), F 122-123°C].

TABLEAU II

Valeurs des δ en parties par million

(I) R = R′	X−	Protons des cycles	Autres protons
H	PF_6	5,96 *s*	–
CH_3	PF_6	5,7 *s*	2,2 (CH_3)
CO_2H	$B(C_6H_5)_4$	6,30 *t* 6,00 *t*	–
CO Cl	PF_6	6,8 *t* 6,52 *t*	–
CO_2CH_3	PF_6	6,43 *t* 6,22 *t*	3,98 (CH_3)
NH_2 (*)	$B(C_6H_5)_4$	5,1 *t* 4,93 *t*	≃ 5,40 (NH_2)
$CH(CH_3)_2$	PF_6	5,68 *s*	2,87 (CH) 1,35; 1,23 (CH_3)
$COH(CH_3)_2$	PF_6	5,88 *s*	4,55 (OH) 1,58 (CH_3)
$C(CH_3)_2OCOCH_3$	PF_6	6,05 *s*	2,1 ($COCH_3$) 1,9 (CH_3)
$CH(CH_3)(C_2H_5)$	PF_6	5,84 *s*	≃ 2,72 (CH) 1,4; 1,3 (CH_3) / 1,65; 1,03; 0,92; 0,81 (C_2H_5)

(*) Tous les spectres RMN ont été enregistrés dans CD_3COCD_3, à l'exception du dérivé aminé enregistré dans $CDCl_3$.

Caractéristiques RMN. — Les spectres RMN sont semblables à ceux observés par Sheats et Rausch ([3]) pour les dérivées monosubstitués (I, $R' \neq R = H$). Les caractéristiques de ces spectres sont rassemblées dans le tableau II.

La présence de substituants sur chacun des cycles se traduit par l'existence de deux triplets (système $A_2 B_2$). Les glissements chimiques des protons des cycles sont cohérents avec les effets attendus des substituants de ces cycles. Enfin, notons que la charge déplace de 1,5 à 2.10^{-6} les signaux des protons des cycles par rapport à ceux des cycles ferrocéniques.

Étude polarographique. — Vleck ([2]) a montré que la réduction du chlorure de cobalticinium en solution alcoolique et en présence de Li Cl se traduisait par une vague à 1 F. Elle correspond à la réduction du cobalticinium en cobaltocène. Des phénomènes d'adsorption à l'électrode apparaissent en milieu aqueux et la vague à 1 F est alors scindée en deux.

Tableau III

$E_{1/2}$ *en fonction du* pH

a. Tampons à base de Na Cl-Na OH :

pH	4,5	6,8	9,25	11,75
$E_{1/2}$ en volts (E. C. S.)	—1,18	—1,21	—1,21	—1,2

b. Tampons à base de Li Cl-Li OH :

pH	4,6	6,4	9,65	11,92
$E_{1/2}$ (1re vague)	—1,18	—1,2	—1,21	—1,21
$E_{1/2}$ (2e »)	–	–	—1,86	—1,86

Nous avons repris ces expériences pour le cobalticinium et divers cobalticiniums substitués sur les cycles. Les résultats obtenus sont assez différents selon que l'on opère en présence de tampon à base de NaCl-Na OH ou de Li Cl-Li OH.

En effet, en utilisant des tampons Britton-Robinson à base de Na Cl-Na OH, nos résultats sont semblables à ceux obtenus par Vlcek, alors que pour des tampons à base de Li Cl-LiOH nous obtenons, en plus de la vague observée précédemment, une deuxième vague proche de la décharge de l'électrolyte support. Les caractéristiques des polarogrammes réalisés dans ces deux conditions, pour l'hexafluorophosphate de cobalticinium, sont rassemblées dans le tableau III.

Les potentiels de demi-vague sont pratiquement indépendants du pH. L'introduction de substituants sur l'un des cycles ou sur les deux cycles se traduit par une variation du $E_{1/2}$ très sensible et conforme à l'effet attendu des substituants.

Le tableau IV rassemble les caractéristiques des polarogrammes pour quelques sels de cobalticinium substitués sur les cycles à pH 4,6 et 11,92.

La hauteur du courant de diffusion de la deuxième vague est variable en fonction du pH. Elle correspond à une réduction à 1 F en milieu basique, atteint 2 F au pH peu acide et est plus élevée pour les pH très acides.

TABLEAU IV

$E_{1/2}$ (V)		R, R′: R=R′=CO_2H	R = H, R′=CO_2H	R=R′=CO_2CH_3	R = H, R′=CO_2CH_3
pH 4,6	1re vague...	—0,85	—1,00	—0,55	—0,86
	2e » ...	—1,33	—1,45	—1,37	—1,38
pH 11,92	1re vague...	—0,91	—1,03	—0,9	—1,04
	2e » ...	—1,70	—1,75	—1,67	—1,76

Le mécanisme de réduction n'est pas encore entièrement élucidé. Pour préciser l'origine de la seconde vague une étude plus complète est nécessaire, ces résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) J. A. PAGE et G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6149-6150.
(2) A. A. VLCEK, *Coll. Czech. Conun.*, 30, (4), 1965, p. 952-960.
(3) J. E. SHEATS et M. D. RAUSCH, *J. Org. Chem.*, 35, (10), 1970, p. 3245-3249.
(4) E. O. FISCHER et B. J. WEIMANN, *J. Organometal. Chem.*, 8, (3), 1967, p. 535-541.

Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, 35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

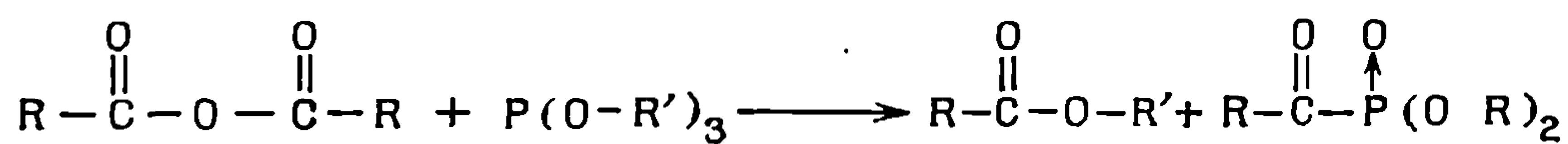
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des réactions entre le pyrocarbonate diéthylique et quelques dérivés organiques de l'acide phosphoreux.* Note (*) de M. **Georges Quesnel**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques réactions entre des dérivés organiques neutres de l'acide phosphoreux et le pyrocarbonate diéthylique ont été étudiées.

Nous avons en général observé la décomposition de ce dernier en gaz carbonique et carbonate diéthylique, tandis que le dérivé organophosphoré était récupéré inchangé. Seule la réaction entre les phosphites dialcoyliques sodé et les pyrocarbonates dialcoyliques nous a donné le produit d'addition normalement escompté.

1. La réaction des anhydrides d'acides et des phosphites trialcoyliques a été étudiée par G. Kamaï et V. A. Kukhkin [(1), (2)], et Fausto Ramirez, Y. Yamanaka, O. H. Basedow [(3), (4)].

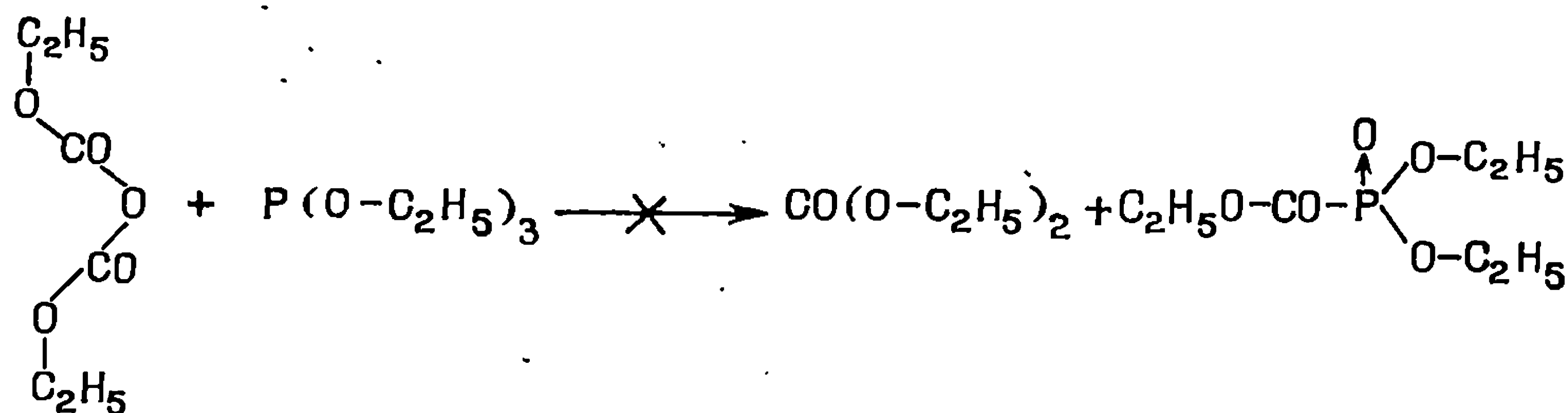
Les premiers obtiennent la réaction



qui s'apparente à une réaction normale d'Arbusov.

Les seconds par action de l'anhydrique phtalique sur le phosphite triéthylique obtiennent le biphtalyle et le phosphate triéthylique.

Ces résultats nous avaient amené à penser que la réaction du pyrocarbonate diéthylique sur un phosphite trialcoylique devait nous permettre d'obtenir facilement l'éthoxycarbonyl-phosphonate diéthylique suivant le schéma :

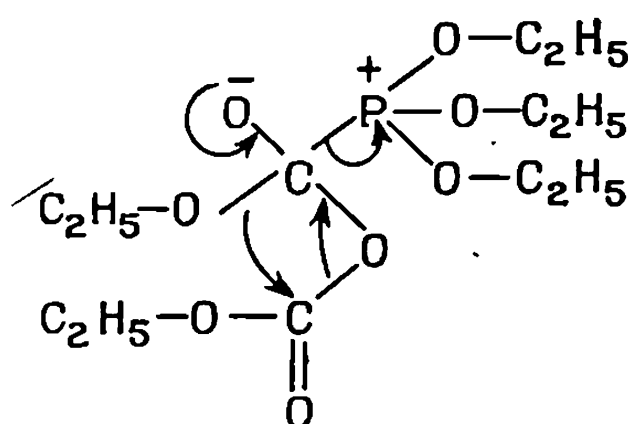


Mais la réaction qui se passe très régulièrement à froid, donne comme produits : du CO_2, du carbonate diéthylique, et le phosphite triéthylique de départ est récupéré quantitativement.

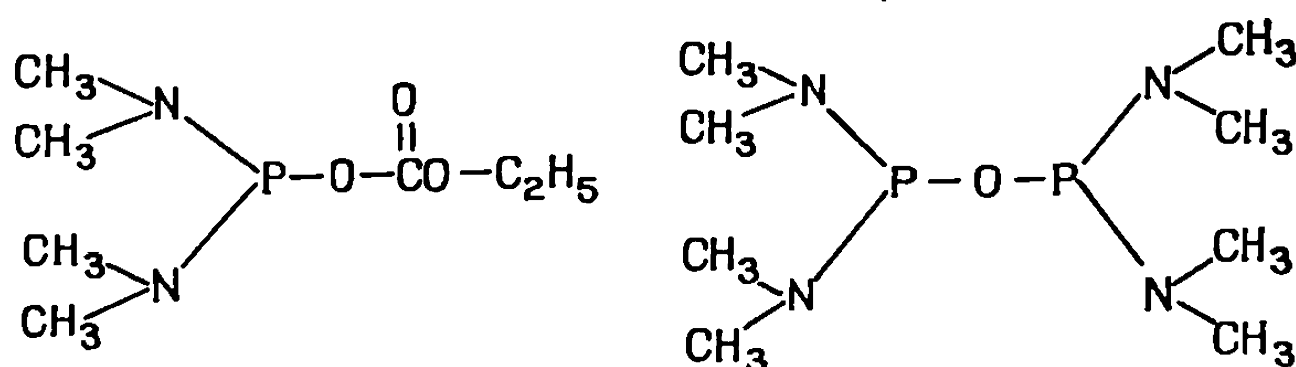
Le dégagement du CO_2 qui se fait à froid, mais n'est décelable que 6 h après le mélange des produits, suggère qu'un produit d'addition instable se forme primitivement et se décompose en donnant les produits indiqués.

D'après G. Kamaï et conformément à la première hypothèse émise par Ramirez, la réaction se ferait par attaque nucléophile du phosphore sur un C d'un groupement carbonyle.

La décomposition du produit se ferait suivant le schéma



2. De même, l'action de la tris-(diméthylamino)-phosphine sur le pyrocarbonate diéthylique, qui aurait dû donner selon Kabatchnik et coll. (5) et D. Donalla, M. Schanchy et R. Wolf [(6), (7)], les anhydrides mixte et symétrique :



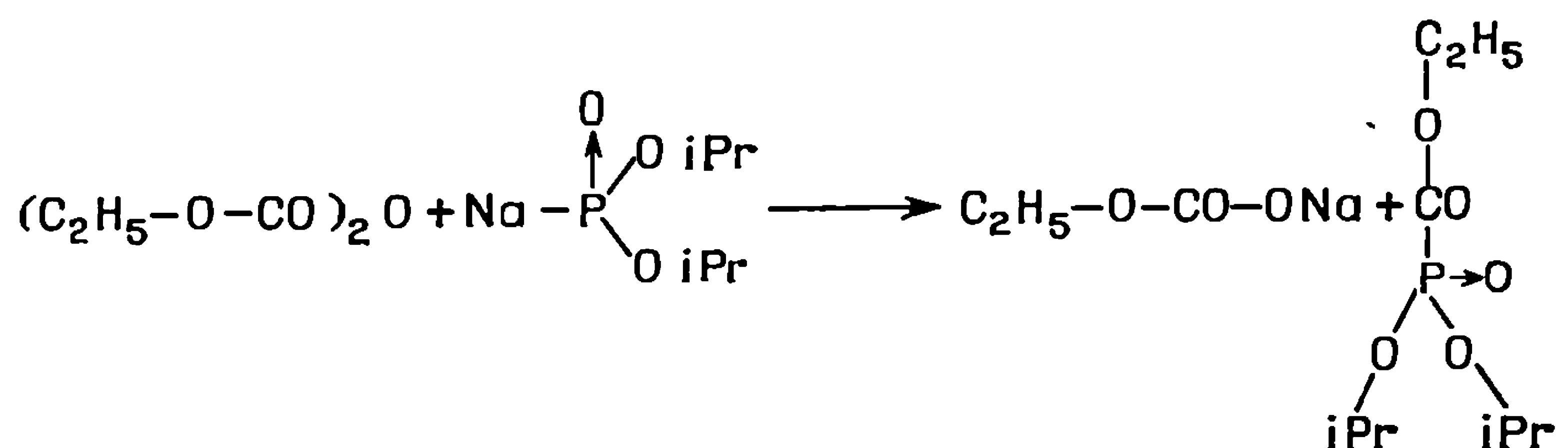
et le diméthylcarbamate d'éthyle, produit un dégagement instantané de CO_2. Les seuls produits récupérés sont le carbonate diéthylique et le dérivé phosphoré de départ.

Dans cette expérience il est remarquable que le CO_2 qui se dégage ne réagisse pas sur la tris-(diméthylamino)-phosphine selon la réaction décrite comme se faisant très aisément par J. Oertel, H. Malz et H. Holtschmidt [(8), (9), (10)].

Le mécanisme réactionnel doit être similaire à celui indiqué ci-dessus.

3. La réaction du pyrocarbonate diéthylique sur le phosphite diméthylique ne se produit qu'à la température de 120° et donne de même un dégagement de CO_2 et permet de récupérer le phosphite diméthylique de départ et du carbonate diéthylique.

4. Par contre, on obtient la réaction attendue lorsque l'on fait réagir le pyrocarbonate diéthylique sur le phosphite d'isopropyle sodé.



Il est à remarquer que dans toutes ces réactions il n'y a :

— ni transestérification;

— ni isomérisation du phosphite trialcoylique en alcoylphosphonate dialcoylique.

Partie expérimentale. — Le pyrocarbonate diéthylique est obtenu selon K. Winterfeld et H. Bushbuck [11] par action du chlorocarbonate d'éthyle sur le carbonate d'éthyle et de sodium; $É_{15}$ 90-92°; n_D^{20} 1,399.

Les phosphites diméthylique, diisopropylique, triéthylique, la tris-(diméthylamino)-phosphine sont des produits courants. Ils ont été redistillés avant emploi. Le phosphite diisopropylique sodé a été préparé en solution molaire dans le benzène. Toutes les autres réactions ont été faites sur les mélanges des produits purs.

Les produits finaux, déjà décrits, ont été isolés par distillation. Nous avons confirmé leur structure par leur spectre de masse.

Carbonate diéthylique; $É_{760}$ 126°.

Éthoxycarbonylphosphonate diisopropylique; $É_3$ 113-115° [12].

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) G. Kamai et V. A. Kukhkin, *Khim. I. Prim. Fosfor. Soed. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1955, p. 91-97; *Chem. Abst.*, 52, p. 241, *b*.

(2) G. Kamai et V. A. Kukjkin, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 102, p. 283-285.

(3) F. Ramirez, H. Yamanaka et O. H. Basedow, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1838.

(4) F. Ramirez, H. Yamanaka et O. H. Basedow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 173.

(5) M. I. Kabatchnick, T. A. Mastrioukova et A. E. Chipov, *Zh. Obshch. Khim.*, 33, 1963, p. 320.

(6) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.

(7) A. Munoz, M. T. Boisdon, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1424.

(8) Y. Oertel, H. Malz et H. Holschmidt, *Chem. Ber.*, 97, (3), p. 891 et 902.

(9) Y. Oertel, H. Malz et H. Holschmidt, Brevet allemand, n° 1.172.260.

(10) Y. Oertel, H. Malz et H. Holschmidt, Brevet anglais n° 991.979.

(11) K. Winterfeld et H. Bushbeck, *Arch. Pharm.*, 294, 1961, p. 468-474.

(12) A. Takamizawa et Y. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, Tokyo, 12, p. 398.

Laboratoires de Chimie,
E. N. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.

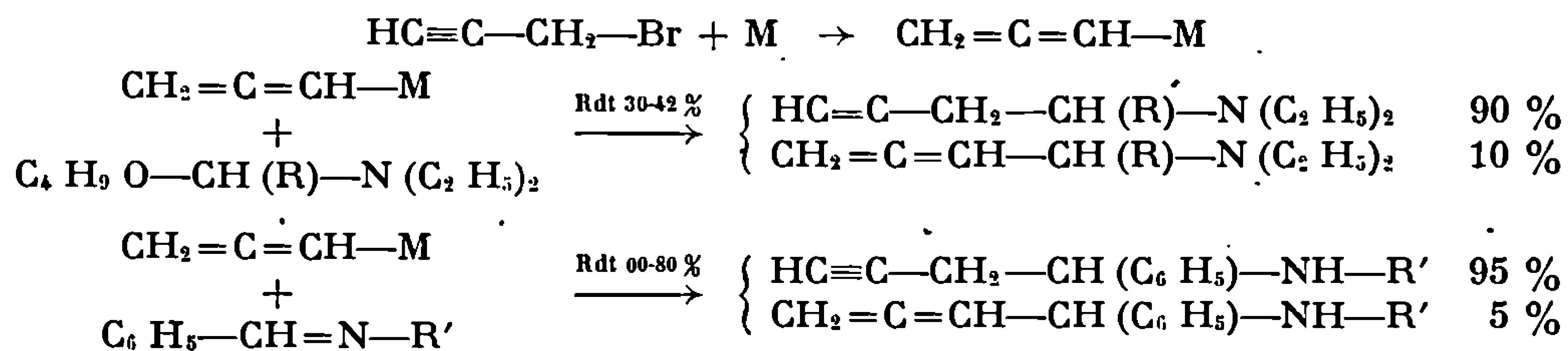
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'amines α-alléniques par synthèse organométallique. Étude de l'addition d'organozinciques α-éthyléniques aux amines α-alléniques.* Note (*) de Mlle **Chantal Nivert** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques amines α-alléniques secondaires et tertiaires ont été préparées. Les organozinciques α-éthyléniques donnent lieu avec ces amines à une réaction d'addition permettant d'obtenir dans de bonnes conditions et de façon univoque des amines α, ε-biéthyléniques.

Nous avons récemment signalé que les organozinciques α-éthyléniques donnent lieu à une réaction d'addition avec les amines éthyléniques [(1), (2)] et acétyléniques (3); nous nous sommes proposées d'étendre cette réaction d'addition au cas des amines α-alléniques.

1. Synthèse d'amines α-alléniques. — La préparation de composés alléniques purs est généralement difficile à réaliser ; nous avons envisagé de préparer des amines α-alléniques secondaires et tertiaires en utilisant l'action d'organométalliques dérivant de bromures α-acétyléniques (4) sur des gem-aminoéthers et des aldimines.

Nous avons constaté que les organométalliques (M = Zn, Mg) dérivant du bromure de propargyle conduisaient généralement, dans leur action, à 5-10°C, sur les gem-aminoéthers et les aldimines, à une majorité d'amine acétylénique :



$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}Br + M \rightarrow CH_2{=}C{=}CH{-}M$$

$$CH_2{=}C{=}CH{-}M + C_4H_9O{-}CH(R){-}N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Rdt } 30\text{-}42\,\%} \begin{cases} HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(R){-}N(C_2H_5)_2 & 90\,\% \\ CH_2{=}C{=}CH{-}CH(R){-}N(C_2H_5)_2 & 10\,\% \end{cases}$$

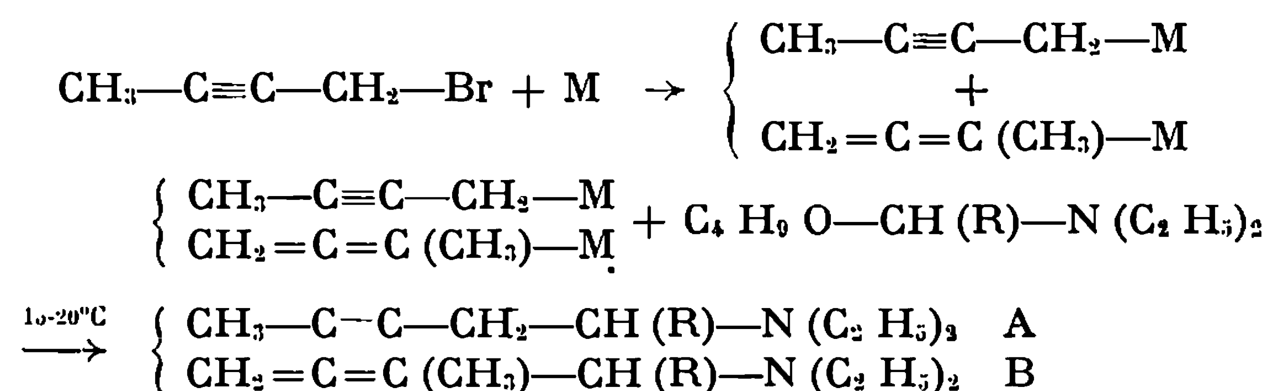
$$CH_2{=}C{=}CH{-}M + C_6H_5{-}CH{=}N{-}R' \xrightarrow{\text{Rdt } 00\text{-}80\,\%} \begin{cases} HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}NH{-}R' & 95\,\% \\ CH_2{=}C{=}CH{-}CH(C_6H_5){-}NH{-}R' & 5\,\% \end{cases}$$

L'amine allénique est difficile à obtenir pure par distillation fractionnée de ces mélanges. De même, des essais d'isomérisation de l'amine acétylénique en amine allénique n'ont pas permis d'obtenir ce dernier composé à l'état pur.

Nous avons observé que la condensation d'organométalliques dérivant du bromo-3 butyne-1 sur les gem-aminoéthers et les aldimines conduisait, dans des conditions expérimentales semblables à celles utilisées ci-dessus, de façon prépondérante sinon exclusive, à des amines acétyléniques.

Par contre, l'emploi des organométalliques dérivant du bromo-1 butyne-2 nous ont permis d'obtenir dans de bonnes conditions des amines α-alléniques secondaires et tertiaires :

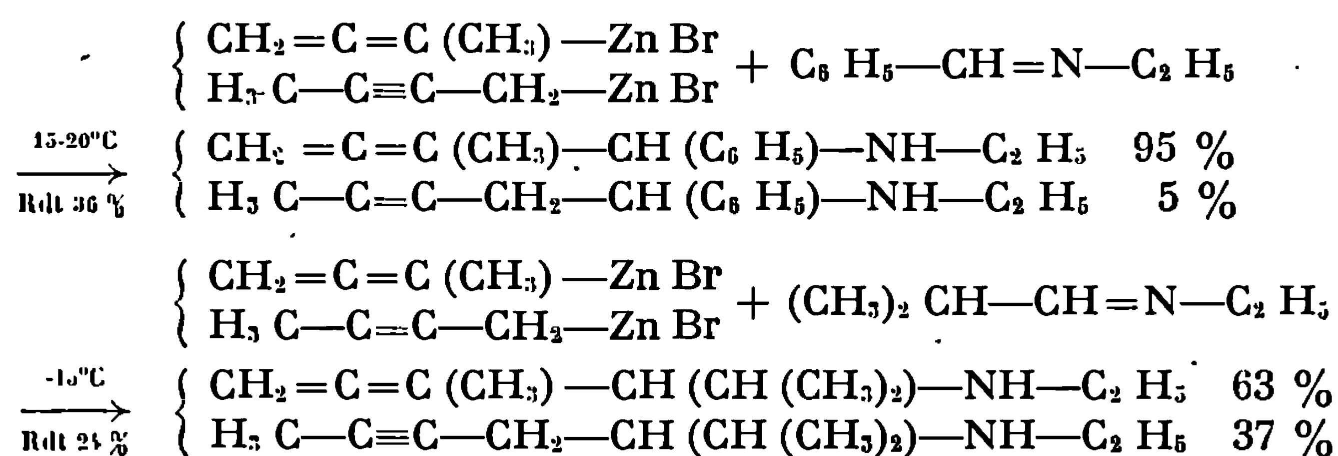
1° *Amines α-alléniques tertiaires :*



Avec le gem-aminoéther $C_4 H_9 O-CH_2-N(C_2 H_5)_2$ nous avons obtenu uniquement l'amine allénique B (R = H) avec un rendement de 28 %.

Avec le gem-aminoéther $C_4 H_9 O-CH(C_6 H_5)-N(C_2 H_5)_2$ nous avons obtenu avec un rendement de 49 % un mélange renfermant 88 % d'amine allénique B ($R=C_6 H_5$) pour 12 % d'amine acétylénique A. Une distillation fractionnée permet d'obtenir l'amine allénique pure.

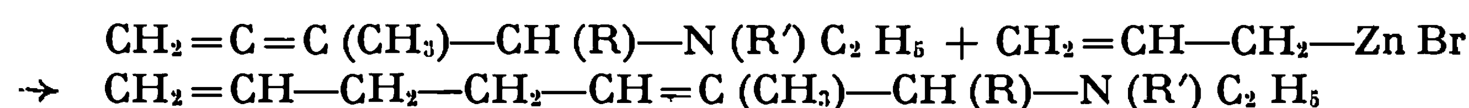
2° *Amines α-alléniques secondaires.* — La condensation sur une aldimine d'un organométallique dérivant du bromo-1 butyne-2 conduit généralement à un mélange d'amines allénique et acétylénique, les proportions des deux amines dans le mélange variant notamment en fonction de la nature de l'aldimine, de la nature du métal et de la température de condensation [5] :



La même réaction menée à 10° C conduit avec un rendement de 27 % à un mélange renfermant seulement 19 % d'amine allénique.

Là encore, une distillation fractionnée permet d'obtenir aisément les amines α-alléniques secondaires à l'état pur.

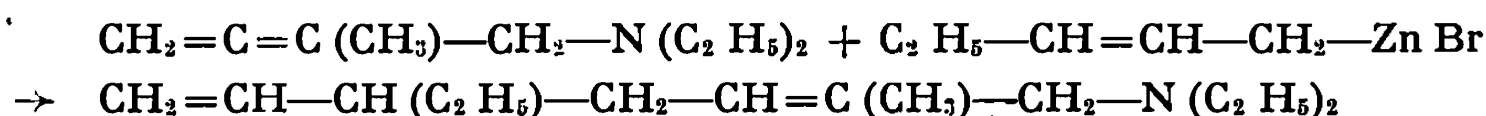
2. Action des organozinciques α-éthyléniques. Nous avons constaté que le bromure d'allyl-zinc donne facilement une réaction d'addition aux amines α-alléniques secondaires et tertiaires, conduisant dans tous les cas étudiés, à un produit unique qui est une amine α, ε-biéthylénique :



Par chauffage à reflux du THF pendant 23 h nous avons obtenu cette amine avec les rendements suivants :

$R = H$,	$R' = C_2H_5$,	Rdt 72 %,
$R = C_6H_5$,	$R' = C_2H_5$,	Rdt 32 %,
$R = C_6H_5$,	$R' = H$,	Rdt 47 %,
$R = CH(CH_3)_2$,	$R' = H$,	Rdt 43 %.

L'organozincique dérivant du bromo-1 pentène-2 conduit également à une seule amine biéthylénique (Rdt 56 %) lors de son action (chauffage de 23 h à reflux du THF) sur $CH_2{=}C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$ et, compte tenu de la structure principalement primaire de l'organométallique, nous avons constaté que la réaction a lieu avec transposition allylique totale.



$$CH_2{=}C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 + C_2H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(C_2H_5){-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$$

Conclusion. — Nous avons effectué la préparation d'amines α-alléniques secondaires et tertiaires.

Dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées pour les amines éthyléniques et acétyléniques, nous avons observé une réaction d'addition entre les organozinciques α-éthyléniques et les amines α-alléniques conduisant, de façon univoque et avec de bons rendements, à des amines α, ε-biéthyléniques.

Nous étudions actuellement l'extension de cette réaction au cas de divers autres composés alléniques.

Remarque. — La structure des amines α-alléniques et des amines α, ε-bi-éthyléniques est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) L. Miginiac et B. Mauzé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(2) B. Mauzé, G. Courtois et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.
(3) C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 698.
(4) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(5) Résultats inédits.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie Organique,
Université de Poitiers,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 3 mai 1971.)

Note présentée le 26 avril 1971, de MM. *Claude Costes*, *René Bazier*, Mme *Judy Brangeon* et M. *Robert Bourdu*, Lipides et pigments dans les deux formes des chloroplastes de la feuille de Maïs :

Page 1598, tableau I, les expressions de N lamellaire en μatomes-g/g de chloroplaste lyophilisé doivent être ainsi corrigées :

— préparation CG^+ : 3 508 *au lieu de* 35 076;

— préparation CG^- : 822 *au lieu de* 8 219.

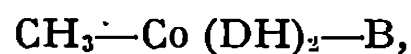
En conséquence dans le tableau I et dans tout le texte, le poids moléculaire de la protéine choisie arbitrairement comme référence doit être de 10 000 au lieu de 100 000 (paraphes 2 et 3).



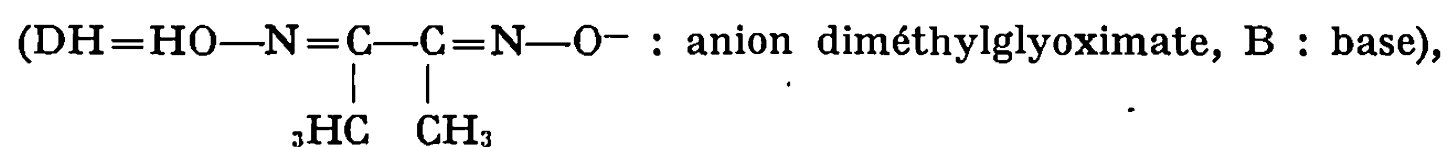
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélations des fréquences de vibrations moléculaires de méthylcobaloximes.* Note (*) de M. **David Benlian** et Mlle **Gurenda Hernandorena**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mesurées entre 4 000 et 200 cm⁻¹ en phase solide, les bandes d'absorption infrarouge des composés de formule générale :



CH_3—Co $(DH)_2$—B,



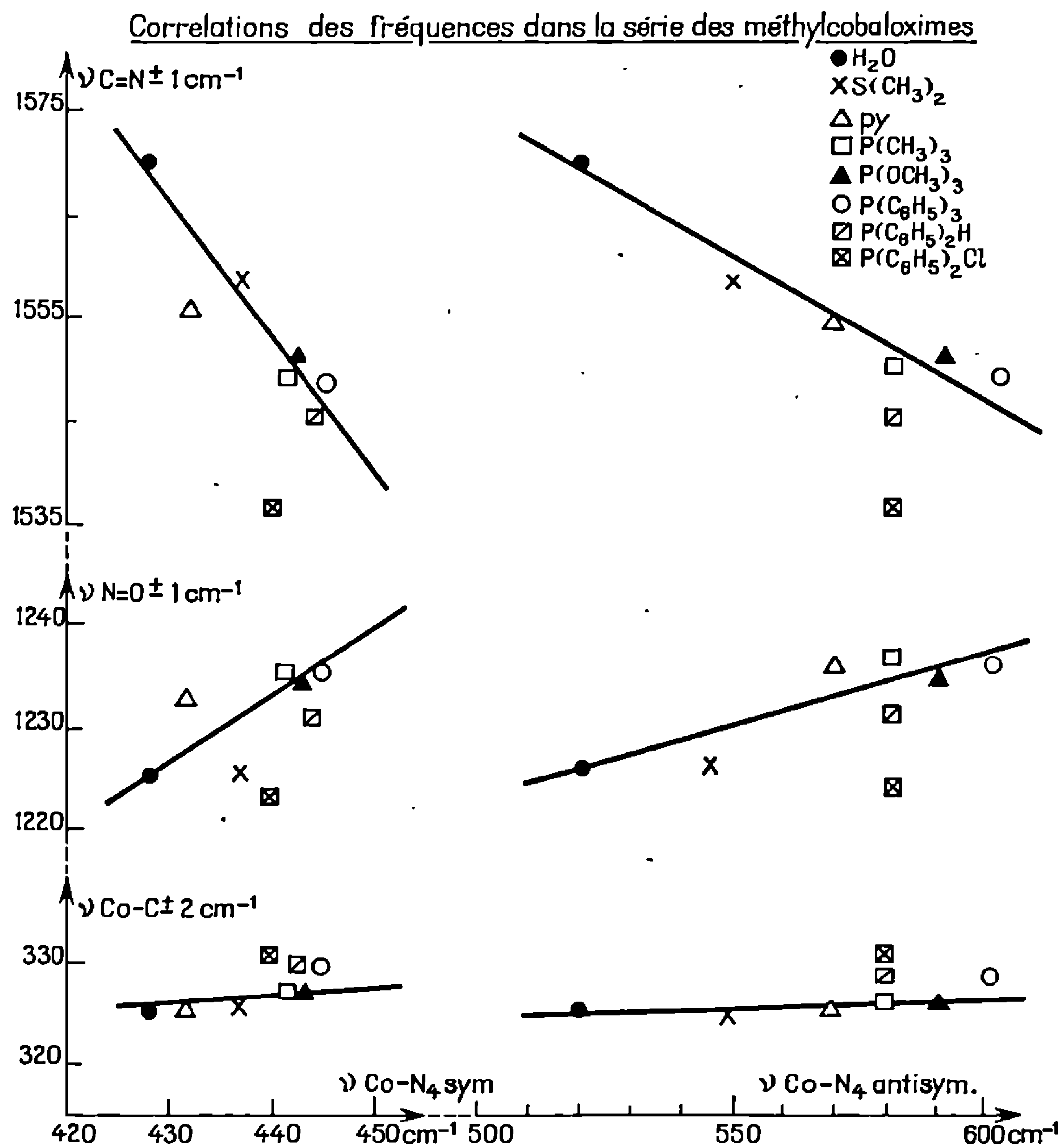
(DH=HO—N=C—C=N—O⁻ : anion diméthylglyoximate, B : base),
$_3$HC CH$_3$

ont été attribuées, en particulier dans le domaine 600-200 cm⁻¹. De leurs variations simultanées, lorsque la base B varie, on tire des conclusions sur les transferts électroniques dans ce type de complexe proposé ailleurs comme modèle du coenzyme B_{12} (méthylcobalamine).

Le complexe de départ, préparé par la méthode habituelle ([1]), a permis par substitution de la base B d'obtenir la série de complexes étudiée. Les spectres publiés, à ce jour [([2]), ([3]), ([4])], sont limités aux hautes et moyennes fréquences. Les spectres d'absorption d'échantillons solides dispersés dans Cs Br anhydre ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin-Elmer » 225 dans des conditions identiques; le tableau groupe les fréquences mesurées.

Par comparaison avec les fréquences de la diméthylglyoxime libre et celles des complexes $Co(DH)_2B_2$, on peut attribuer le domaine 4 000-600 cm^{-1} aux vibrations du squelette formé par les deux coordinats plans diméthylglyoxime, les fréquences les plus basses 600-200 cm^{-1} essentiellement aux vibrations des liaisons Co-atomes coordinats. Ces vibrations, bien que fortement couplées mécaniquement avec celles du cycle plan, se groupent en deux types constants dans la série : d'une part, Co—N_4 antisymétrique et symétrique dans le plan, et d'autre part, Co—B et Co—C sur l'axe perpendiculaire.

Les variations relatives peuvent donner lieu à une interprétation structurale en raison de l'homogénéité de la série. Ceci nous amène à postuler l'invariance des constantes d'interaction lorsque la base B est changée. Cette hypothèse est rendue plausible par l'écart constaté lorsqu'un ligand nettement dissymétrique ou volumineux impose vraisemblablement une distorsion du squelette [pour B = P $(C_6H_5)_2$ Cl et P $(C_6H_5)_2$ H]. Nous présentons ces variations sous forme de corrélations.



Il apparaît que les fréquences attribuées à la liaison Co—C restent constantes alors que l'effet donneur-accepteur de la base axiale varie dans de grandes proportions. La variation des fréquences des liaisons formant le cycle plan (HO—N=C—C=N—O⁻) montre qu'il y a déloca-

TABLEAU

Méthylcobaloximes

	ν (C=N) (± 1 cm⁻¹)	ν (N—O) (± 1 cm⁻¹)	ν (Co—N₄ ± 2 cm⁻¹) antisym.	sym.	ν (Co—C) (± 2 cm⁻¹)
CH_3—Co $(DH)_2$—S $(CH_3)_2$	1 557	1 225	515	437	326
CH_3—Co $(DH)_2$—H_2 O	1 565	1 227	512	428	325
CH_3—Co $(DH)_2$—Py	1 552	1 235	517	429	326
CH_3—Co $(DH)_2$—P $(CH_3)_3$	1 550	1 236	518	444	327
CH_3—Co $(DH)_2$—P $(OCH_3)_3$	1 552	1 233	519	442	327
CH_3—Co $(DH)_2$—P $(C_6H_5)_3$	1 550	1 235	520	442	330
CH_3—Co $(DH)_2$—P $(C_6H_5)_2$ H...	1 545	1 230	518	444	329
CH_3—Co $(DH)_2$—P $(C_6H_5)_2$ Cl...	1 535	1 222	518	440	330
Diméthylglyoxime seule (DH_2)...	1 630	1 142	Déformation du squelette : 469 cm⁻¹.		

lisation de charges le long de ce cycle et entre le cycle et le métal. Cette délocalisation permet aux différences de population électronique des orbitales π du métal imposées par des bases axiales B différentes de se répartir en majorité dans le domaine π des liaisons du plan $Co-N_4$. La liaison σ $Co-CH_3$ ne reçoit que peu d'influence axiale (« effet *trans* ») détectable par spectroscopie infrarouge. Par contre, lorsqu'une possibilité de recouvrement π existe sur le carbone lié au métal $\left(-CH_2-C\equiv N,\ -\underset{|}{C}=C=CH_2\right)$, on observe une variation de la fréquence de vibration de la liaison $Co-C$ liée à celle des liaisons $C\equiv N$ et $-\underset{|}{C}=C=\underset{|}{C}-$ (5).

On retrouve, dans cette série, les phénomènes de transmission des effets électroniques autour du métal par les recouvrements de type π, hors des axes de liaisons, déjà démontré par l'étude des intensités des bandes d'absorption (6). Lorsqu'un tel recouvrement n'existe pas ($Co-C$), la liaison métal-carbone est peu affectée par les déplacements de charges autour du métal. Ces résultats sont conformes aux conclusions tirées de l'étude des réactions de ces complexes ou de complexes voisins [(7), (8)].

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) G. N. SCHRAUZER, *Inorg. Syntheses*, 11, p. 61.
(2) G. N. SCHRAUZER et R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3738.
(3) H. A. O. HILL et K. G. MORALLEE, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 554.
(4) O. S. ROSHCHUPKINA et I. P. RUDAKOVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 40, n° 2, 1970, p. 466.
(5) G. HERNANDORENA et D. BENLIAN (à paraître).
(6) D. BENLIAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1967, p. 4100.
(7) A. GAUDEMER et C. GIANNOTTI, Communication personnelle.
(8) G. HERNANDORENA et D. BENLIAN (à paraître).

E.N.S.C.P.,
Laboratoire de Chimie appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'absorption de la lumière par des mélanges de sels fondus.* Note (*) de MM. **John S. Daniel** et **François Fehrenbach**, présentée par M. Georges Chaudron.

En général, les spectres d'absorption optique des sels fondus présentent un seuil d'absorption unique qui marque la limite entre la gamme des fréquences lumineuses qui sont totalement absorbées et celle des fréquences plus basses qui sont transmises. La fréquence du seuil d'absorption correspond donc à l'énergie minimale nécessaire pour provoquer une transition électronique dans le sel fondu. Renaud et Chaix ([1]), lors d'une étude de mélanges fondus de chlorure de plomb et d'oxyde de plomb ($Pb\,Cl_2$-$Pb\,O$), ont remarqué que la fréquence du seuil d'absorption présentait une valeur minimale lorsque la composition du liquide correspondait à celle de l'eutectique. Plus récemment les présents auteurs ([2]) ont trouvé ce même effet pour les mélanges suivants : $Cd\,Cl_2$-$Cd\,O$, $Pb\,Cl_2$-KCl, $Pb\,Cl_2$-$Rb\,Cl$, $Pb\,Cl_2$-$Cd\,Cl_2$, $Cd\,Cl_2$-$Sn\,Cl_2$ et $Cd\,Cl_2$-KCl. Pour tous ces mélanges les courbes de la variation isotherme de la fréquence du seuil d'absorption en fonction de la composition du mélange présentent des minimums à toute composition eutectique ou péritectique. Le système $Pb\,Cl_2$-$Rb\,Cl$, par exemple, présente trois points eutectiques et un point péritectique et les courbes de la variation de la fréquence du seuil d'absorption à température constante passent par un minimum aux compositions correspondant à chacun de ces points. Pour le système $Sn\,Cl_2$-$Pb\,Cl_2$, dont le diagramme de phases est un simple fuseau (miscibilité complète à l'état solide), la fréquence du seuil d'absorption varie de façon régulière avec la composition. La courbe de cette variation est donc assez plate sans minimum accentué, avec sa concavité vers le bas.

Dans le présent travail nous avons étudié un autre système de deux chlorures ($Rb\,Cl$-$Na\,Cl$) ainsi qu'un mélange de nitrates (KNO_3-$Ba\,(NO_3)_2$). Nous avons choisi ces deux systèmes pour les raisons suivantes :

1° Afin de déterminer avec quelle précision les compositions caractérisées par des énergies minimales du seuil d'absorption correspondent aux compositions eutectiques, nous avons voulu étudier des systèmes dont les diagrammes de phases ont été mesurés récemment avec les meilleures techniques modernes. Les systèmes $Rb\,Cl$-$Na\,Cl$ et KNO_3-$Ba\,(NO_3)_2$, dont les diagrammes de phases ont été déterminés respectivement par Pelton et Flengas ([3]) et par Markowitz et coll. ([4]), satisfont à cette condition.

2° Tous les mélanges que nous avons étudiés antérieurement contenaient des ions chlorure et l'absorption de la lumière correspondait alors au transfert de charge $Cl^- + M^{++} \xrightarrow{h\nu} Cl + M^+$. Nous avons donc voulu

étudier un mélange où un autre type de transition électronique est responsable de l'absorption.

3° Les mélanges déjà étudiés comportaient tous des ions de métaux lourds (Pb^{++}, Cd^{++}, Sn^{++}) susceptibles de former des ions complexes du type $MCl_n^{(n-2)-}$. Afin de déterminer si l'effet d'énergie minimale d'absorption à la composition eutectique dépend de la présence de ces ions poly-

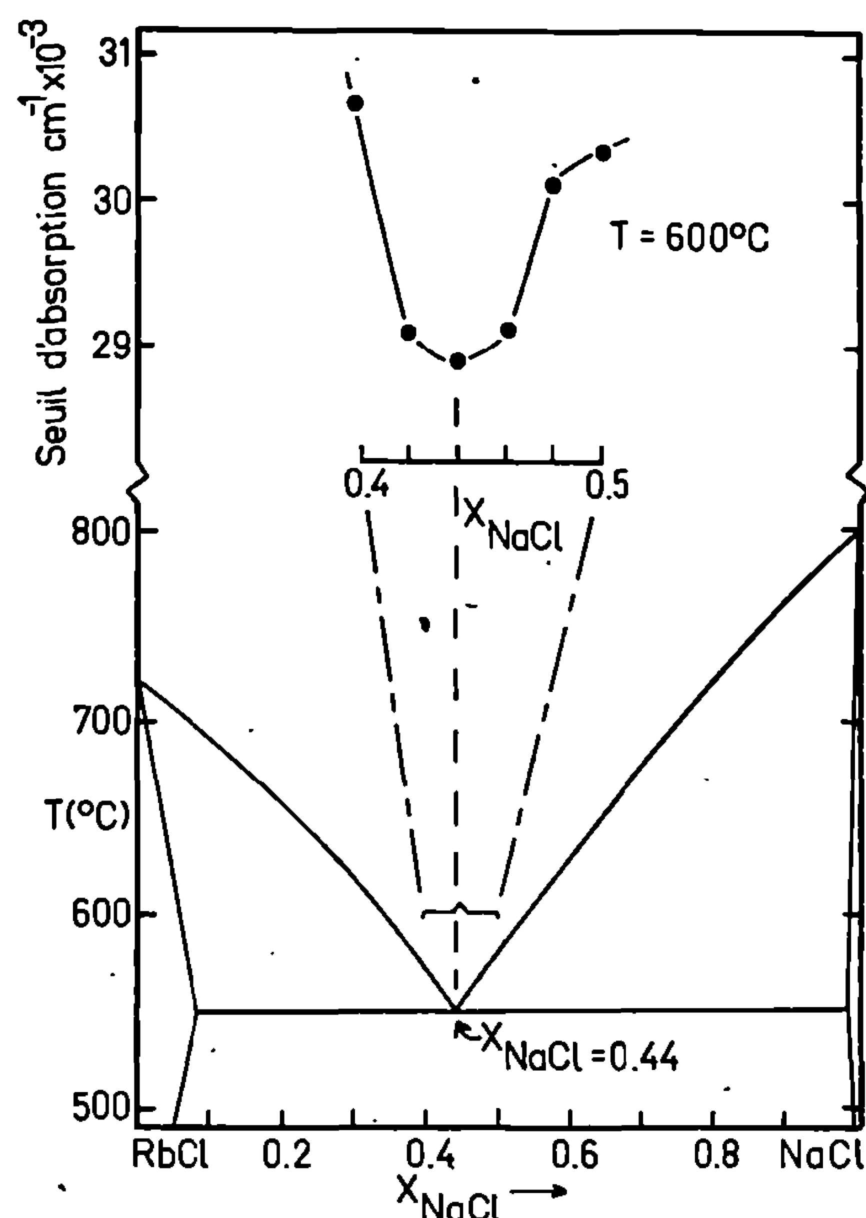


Fig. 1. — Variation isotherme de la fréquence du seuil d'absorption en fonction de la concentration pour des mélanges liquides Rb Cl-Na Cl à 600°C [diagramme de phases déterminé par Pelton et Flengas ([3])].

atomiques nous avons voulu étudier un système plus simple. C'est ainsi que nous avons choisi le système Rb Cl-Na Cl dont les mélanges fondus doivent comporter des ions monoatomiques exclusivement.

Les résultats de l'étude, qui sont présentés aux figures 1 et 2 suscitent les commentaires suivants :

Tout d'abord il existe, dans les deux cas, un minimum sur la courbe de la variation de la fréquence du seuil d'absorption en fonction de la concentration pour une composition qui coïncide, à $\pm$ 1 % molaire, avec la composition eutectique (Rb Cl-44 % Na Cl et KNO_3-12,4 % Ba $(NO_3)_2$).

Ensuite, le fait que le système Rb Cl-Na Cl, qui donne lieu à des mélanges liquides presque idéaux ([3]), présente une énergie minimale d'absorption pour le liquide de composition eutectique indique que ce phénomène n'est pas lié à l'existence des ions complexes en solution.

Enfin, l'observation d'une énergie minimale d'absorption pour un mélange eutectique de deux nitrates indique que le phénomène n'est pas limité au cas où l'énergie lumineuse provoque un transfert d'électrons d'un ion négatif à un ion positif. En effet, Cleaver, Rhodes et Ubbelohde [5] considèrent que pour les nitrates le début du spectre d'absorption, c'est-à-dire les faibles énergies d'absorption, correspond à une excitation élec-

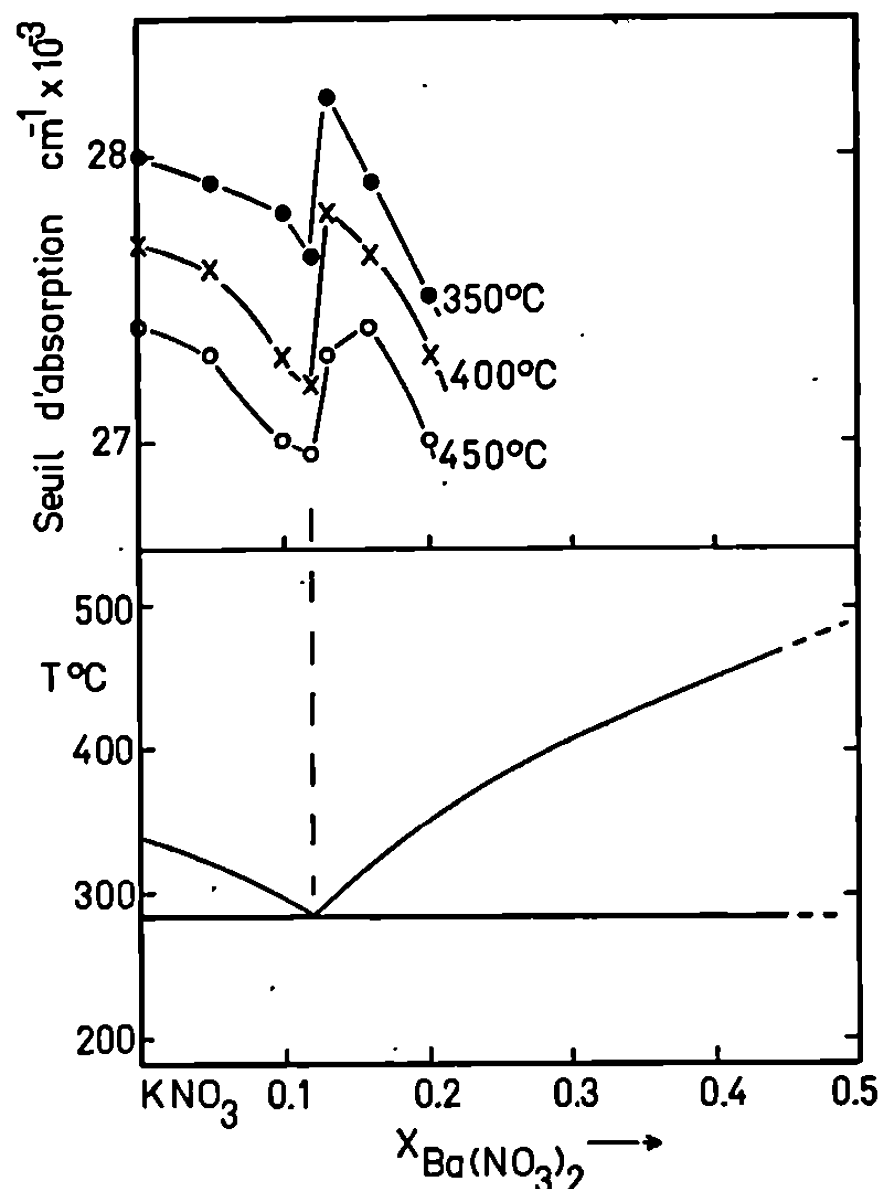


Fig. 2. — Variation isotherme de la fréquence du seuil d'absorption en fonction de la concentration pour des mélanges liquides KNO_3-$Ba(NO_3)_2$ à 350, 400 et 450°C [diagramme de phases déterminé par Markowitz et coll. [4]].

tronique $n_0 \rightarrow \pi^*$ à l'intérieur de l'ion NO_3^-. Ces auteurs ont d'ailleurs déjà montré que la position du premier pic d'absorption, et donc du seuil d'absorption, varie de façon systématique avec la force ionique de l'environnement.

Ces résultats appuient l'hypothèse qu'un liquide de composition eutectique (ou péritectique) a une structure particulière. Il serait intéressant d'étudier la variation d'une autre propriété physique, telle que la densité, en fonction de la concentration. Bien qu'il existe de nombreuses déterminations de la densité des mélanges de sels fondus celles-ci ont été faites pour la plupart à des intervalles de concentration de 10 % ou plus. Or, l'étude spectrophotométrique a montré que les perturbations aux points eutectiques sont limitées à une gamme de concentration qui s'étend jusqu'à ~ 5 % de chaque côté de ces points. Bien qu'elle varie considérablement d'un système à l'autre la différence de fréquence du seuil

d'absorption entre la composition eutectique et une composition éloignée de 10 % de l'eutectique est comparable à la différence de fréquence associée avec un changement de température de 50°C pour un mélange donné.

En conclusion, il y a une analogie entre l'étude du seuil d'absorption dans les sels fondus et les études de l'effet Mössbauer dans d'autres corps. Avec ces méthodes, il est possible d'étudier l'influence de l'environnement sur certaines transitions (électroniques et nucléaires respectivement) et donc de tirer des renseignements concernant la nature de l'environnement.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) M. RENAUD et J. E. CHAIX, *Can. Met. Quart.*, 9, 1970, p. 359.
(2) J. S. DANIEL, F. FEHRENBACH, J.-P. BLONDON et M. RENAUD (à paraître).
(3) A. D. PELTON et S. N. FLENGAS, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3483.
(4) M. MARKOWITZ, J. E. RICCI et P. F. WINTERNITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3484.
(5) B. CLEAVER, E. RHODES et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 276, 1963, p. 437.

Département de Génie métallurgique,
École Polytechnique,
Montréal 250, *Canada.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Émission de fluorescence de la forme anionique du cycle indolique lors de la recombinaison photo-stimulée d'électrons solvatés produits par photoionisation du noyau indole dans des matrices alcalines à* 77°K. Note (*) de MM. **René Santus**, **Michel Aubailly** et **Claude Hélène**, présentée par M. Georges Champetier.

L'excitation dans l'ultraviolet de solutions alcalines congelées à 77°K de dérivés de l'indole entraîne une photoéjection d'électrons. La recombinaison des électrons et des molécules photoionisées, stimulée par la lumière visible donne naissance à la phosphorescence caractéristique du noyau indole et à une fluorescence due à l'anion du cycle indole (obtenu par déprotonation du groupement NH).

Introduction. — Les études réalisées soit à la température ordinaire par la technique de photolyse par éclairs ([1]), ou à basse température dans des matrices aqueuses [([2]), ([3])] ont montré que l'irradiation ultraviolette des acides aminés aromatiques tels que le tryptophane et la tyrosine provoquait une photoéjection d'électrons. L'électron solvaté produit, possède un spectre d'absorption très large dont le maximum se situe dans le proche infrarouge. La stabilisation des électrons solvatés par des matrices rigides empêche les recombinaisons rapides par des réactions contrôlées par la diffusion avec des centres électrophiles, telles que les molécules photoionisées qui leur ont donné naissance. Cette recombinaison peut-être provoquée par une élévation de température ou par stimulation optique à des longueurs d'onde correspondant au spectre d'absorption de l'électron solvaté. La recombinaison stimulée par la lumière visible ou infrarouge, conduit à l'émission de phosphorescence et de fluorescence de la molécule photoionisée ([4]).

Dans le présent travail nous montrons que la luminescence obtenue à 77°K en milieu basique (pH $\geqq$ 13) par la recombinaison stimulée par la lumière visible des électrons solvatés avec des molécules photoionisées de dérivés à noyau indolique ne comprend que la fluorescence de l'anion et la phosphorescence du noyau indolique neutre.

Méthodes expérimentales. — Les produits chimiques utilisés sont de sources commerciales (« Baker », « Calbiochem » ou « Koch-Light ») sauf le 1-méthyl-tryptophane qui a été synthétisé au laboratoire ([6]), selon la méthode décrite dans la référence ([7]).

— Les spectres de luminescence obtenus par excitation ultraviolette et les déclins de phosphorescence ont été enregistrés à 77°K, selon la méthode décrite dans les référènces ([3]) et ([5]). Pour l'irradiation ultraviolette de l'échantillon, on a substitué une lampe « OSRAM » IIBO 200 W à la lampe Osram XBO 150 W, du spectrofluorimètre « Aminco-Keirs ». La sélection des longueurs d'onde d'irradiation s'effectue alors à l'aide de filtres MTO de bande passante convenable.

RÉSULTATS. — Le spectre de luminescence obtenu par l'irradiation ultraviolette d'une solution aqueuse congelée de tryptophane ([3]) se compose d'une fluorescence provenant d'agrégats de molécules exclues du réseau de la glace au moment de la congélation (maximum de fluorescence : 340 nm) et d'une phosphorescence dont le maximum se trouve vers 500 nm et provenant semble-t-il d'impuretés ([8]) (*fig.* 1 *a*). L'addition de quantités croissantes de bases (KOH ou Na OH) provoque l'élargissement de ce spectre, un déplacement du maximum de fluorescence et l'apparition

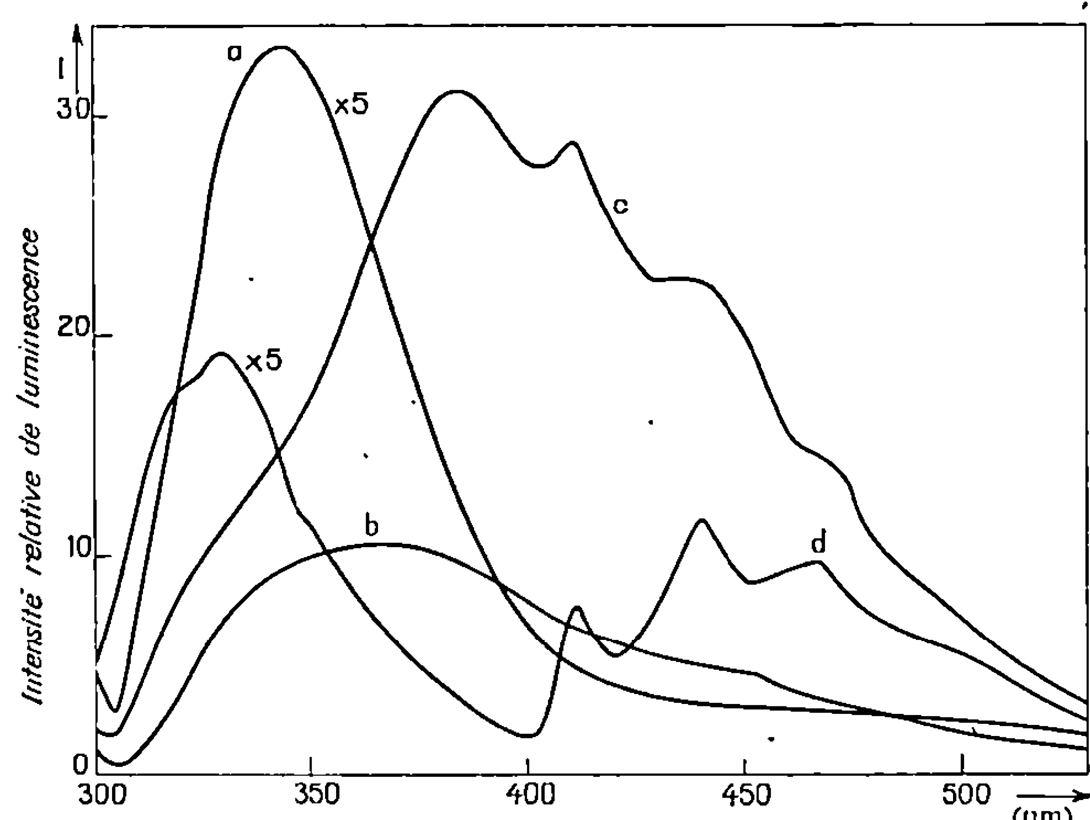


Fig. 1. — Spectres de luminescence du tryptophane (5.10^{-4} M) à 77°K. Longueur d'onde d'excitation : 280 nm.

(*a*) Solution aqueuse congelée à pH 5,5 (gain × 5).
(*b*) pH 12 (gain × 1).
(*c*) pH 13,15 (gain × 1).
(*d*) pH 13,4. La solution contient 20 % d'éthanol en volume (gain × 5).

d'une structure vibrationnelle du spectre de phosphorescence. La fluorescence et la phosphorescence possèdent le même spectre d'excitation. A pH 13, le maximum de fluorescence est situé à 384 nm (*fig.* 1 *c*). Nous attribuons ([5]) ce maximum à l'anion du cycle indolique provenant de la déprotonation du groupement NH du noyau indole. L'addition de faibles quantités d'éthanol à la solution avant congélation permet d'observer le spectre classique de luminescence du tryptophane (*fig.* 1 *d*). Nous expliquons ces résultats par la formation lors de la congélation de deux phases ([5]). L'une de ces phases correspond à de la glace pure et comprend des agrégats de molécules de tryptophane. L'autre, formée par des cristaux d'hydrates (par exemple KOH, 4 H_2O ou Na OH, 8 H_2O) ([9]) et de la glace comprend à la fois des agrégats et des molécules de tryptophane incluses dans le réseau cristallin de l'hydrate puisque les dimensions de la maille élémentaire du cristal sont, de loin, supérieures à celles du réseau de la glace ([9]).

Dans cette phase, la concentration locale en ions OH^- est suffisamment élevée pour provoquer l'ionisation du groupement NH du noyau indole, probablement à l'état excité ([5]).

L'irradiation ultraviolette d'une solution congelée à 77°K de tryptophane (5.10^{-4} M) en milieu basique (concentration en KOH > 0,1 M)

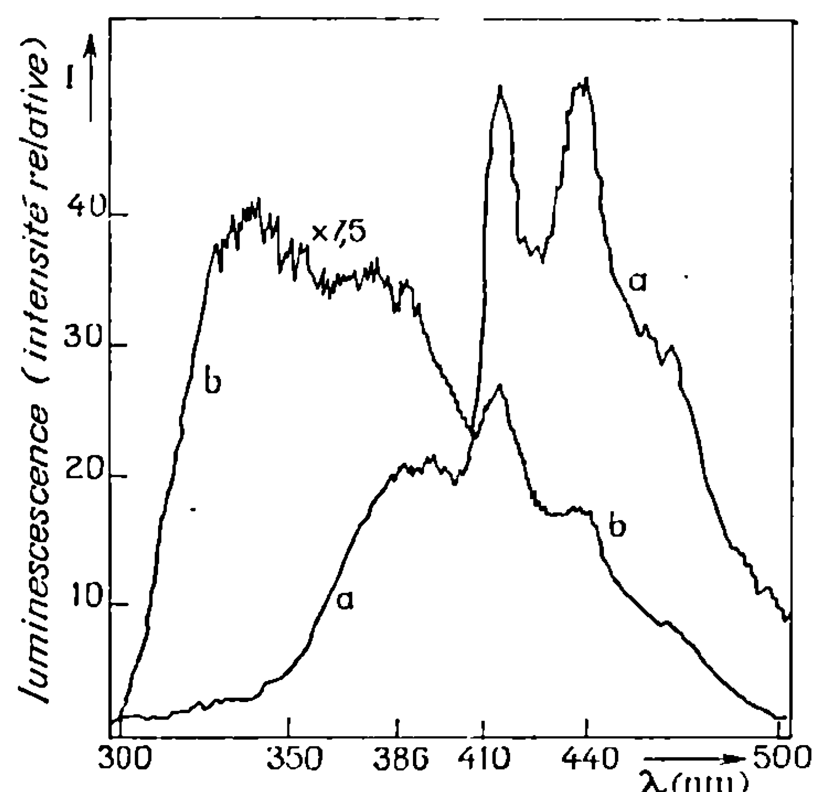


Fig. 2

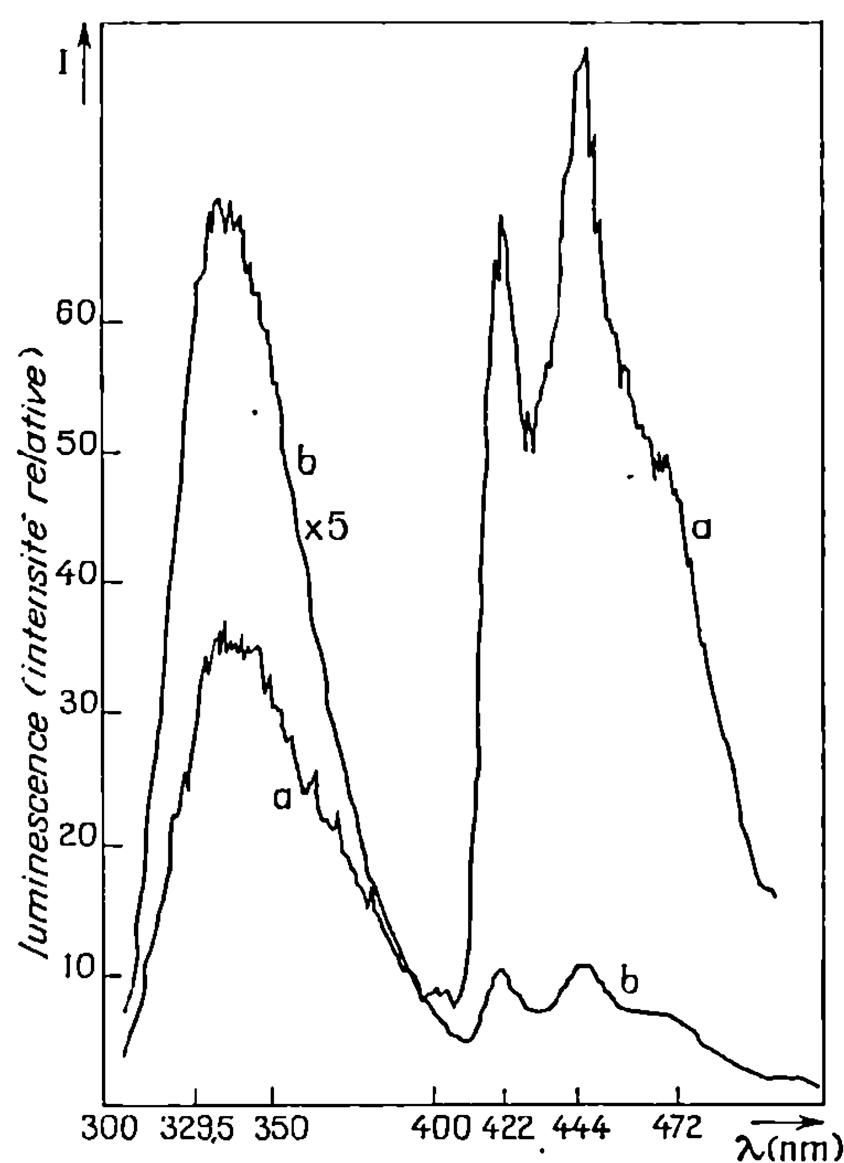


Fig. 3

Fig. 2. — Spectres de luminescence de l'acide indole-3-butyrique (5.10^{-4} M) à 77°K en solution aqueuse congelée 8 M en KOH.

(*a*) Spectre obtenu par stimulation optique (longueur d'onde de stimulation : 600 nm) de la solution congelée préalablement irradiée avec des radiations ultraviolettes ($270 < \lambda < 380$) (gain × 1).

(*b*) Spectre obtenu sous irradiation ultraviolette. Longueur d'onde d'excitation 280 nm (gain × 7,5).

Fig. 3. — Spectres de luminescence obtenus dans les conditions de la figure 2 avec le 1-méthyltryptophane.

(*a*) Gain × 1; (*b*) Gain × 5.

provoque une photoéjection d'électrons selon un processus biphotonique, l'acide aminé aromatique absorbant le second photon à l'état triplet [([2]), ([3]), ([11])]. L'émission stimulée par la lumière visible de ces solutions préalablement irradiées par l'ultraviolet est due à la recombinaison d'électrons avec les molécules photoionisées. La luminescence obtenue par cette recombinaison est composée des bandes de fluorescence et de phosphorescence de l'acide aminé aromatique ([3]). Cependant en milieu basique (pH > 13),

avec des solutions congelées de tryptophane ou de tout autre dérivé indolique substitué en position 3 par un groupement alkyle, l'examen précis du spectre de luminescence de la recombinaison produite par des longueurs d'onde de stimulation de 600 nm, correspond au spectre de fluorescence de l'anion du noyau indole (*fig.* 2 *a*) alors que la phosphorescence est celle du noyau indole neutre. Une expérience similaire effectuée avec le 1-méthyltryptophane (*fig.* 2 *a*) donne, par recombinaison stimulée un spectre de fluorescence qui est, en tous points, similaire à celui du tryptophane en milieu neutre. Il est à remarquer l'énorme différence entre les spectres de luminescence du tryptophane (ou de dérivés indoliques similaires) obtenus par excitation ultraviolette (*fig.* 2 *b*) et par recombinaison photostimulée (*fig.* 2 *a*) contrairement à ce que l'on observe pour le 1-méthyltryptophane (*fig.* 3 *a* et *b*). La fluorescence due aux molécules non ionisées et aux agrégats n'apparaît pas du tout dans le spectre de recombinaison obtenu avec des solutions congelées de tryptophane. Ceci démontre que la photoionisation est très faible dans le cas des agrégats, ce qui est en accord avec l'observation que l'état triplet est très peu peuplé dans les agrégats [(2), (11)]. La cinétique de décroissance de la fluorescence stimulée en fonction du temps d'irradiation obéit à la même loi que la cinétique de décroissance de la phosphorescence (11). L'état phosphorescent et l'état fluorescent sont donc peuplés par le même processus de recombinaison.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) L. I. Grossweiner, G. Swenson et E. Zwicker, *Science*, 141, 1963, p. 805.
(2) R. Santus, C. Hélène et M. Ptak, *Photochem. Photobiol.*, 7, 1968, p. 341.
(3) S. L. Aksentsev, V. I. Olenev et Y. A. Vladimirov, *Biofizika*, 10, 1965, p. 877.
(4) W. M. Mc Clain et A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 465.
(5) R. Santus, T. Montenay-Garestier, C. Hélène et M. Aubailly, *J. Phys. Chem.* (soumis pour publication).
(6) M. Bazin a synthétisé le produit.
(7) S. Yamada, T. Shiori, T. Itaya, T. Hara et R. Matsueda, *Chem. Phar. Bull.* (Tokyo), 13, 1965, p. 88.
(8) M. E. Mc Carville et S. P. Mc Glynn, *Photochem. Photobiol.*, 10, 1969, p. 171.
(9) A. Rollet dans le *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 2, n° 1, 1963, p. 254 et 2, n° 2, p. 50.
(10) J. W. Bridges et R. T. Williams, *Biochem. J.*, 107, 1968, p. 227.
(11) R. Guermonprez, C. Hélène et M. Ptak, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1376.

Laboratoire de Biophysique
du Muséum national d'Histoire naturelle,
61, rue Buffon, 75-Paris, 5e
et *Centre de Biophysique moléculaire,*
La Source, 45-Orléans, Loiret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Création d une dissymétrie dans la conductance thermique d'une pile thermoélectrique. Applications.* Note (*) de Mme **Claude Patin** et M. **Henri Patin** (¹), présentée par M. Georges Champetier.

Une dissymétrie est réalisée, par construction, dans la conductance thermique d'une thermopile : elle permet des gains technologiques appréciables pour des machines destinées à mesurer les flux thermiques de très gros échantillons, elle rend le système autoréférentiel, elle peut servir à mesurer la conductivité thermique d'un gaz avec une très bonne précision.

Dans une Note antérieure (²) nous avions indiqué que le calcul *a priori* de la conductance thermique des piles thermoélectriques que nous utilisions pour des mesures de flux thermique était en accord avec les mesures expérimentales.

Nous allons envisager maintenant une disposition toute particulière des thermocouples constituant la pile thermoélectrique. Cette disposition, en créant une dissymétrie dans la conductance thermique de la pile, permet des applications pratiques très intéressantes.

Constitution de la thermopile. — Un premier jeu D de huit barrettes portant chacune 29 couples chromel-constantan constitue une jonction thermique directe entre la cellule laboratoire interne et le bloc-fuite externe servant de référentiel de température.

Un deuxième jeu est également formé de huit barrettes absolument identiques aux précédentes; ces barrettes sont intercalées entre celles du jeu D, mais si elles sont reliées thermiquement comme les précédentes au bloc-fuite, elles ne touchent pas la cellule laboratoire par suite d'une courbure absolument régulière des fils entre soudures chaudes et soudures froides. Tout se passe donc comme si ce deuxième jeu de barrettes était en contact avec la cellule laboratoire par l'intermédiaire d'une enveloppe cylindrique isolante : cet ensemble thermocouples-isolant est désigné par T. Dans ce montage cet isolant est une couche d'air d'épaisseur parfaitement définie.

Étude de la conductance thermique. — Dans le cas où toute la cellule laboratoire est enveloppée de thermocouples, la conductance thermique se fait essentiellement par les fils des thermocouples (²). Ici la conductance thermique se fait au départ de la cellule par le jeu D appuyant sur cette cellule et par la coquille cylindrique d'air, puis à partir de la surface extérieure de la coquille d'air, essentiellement par l'ensemble des fils de tous les thermocouples (D et T). Il en résulte donc que les f. é. m.

des deux jeux de thermocouples pour un flux thermique permanent sortant de la cellule seront dans le rapport des contributions de chacun d'eux à la conductance thermique totale entre la cellule et le bloc-fuite. En régime variable, particulièrement en choc-balistique, par suite du retard dans la réponse de T par rapport à D, il est nécessaire de considérer les flux intégrés.

Valeurs calculées des conductances thermiques. — Pour une épaisseur (par construction) de la coquille d'air de 5 mm :

$$D = 0{,}128\ \mathrm{W.K^{-1}}, \qquad T = 0{,}0222\ \mathrm{W.K^{-1}},$$

ce qui donne un rapport T/D de 17,3 %.

Valeurs expérimentales. — Le tableau suivant indique, pour un ensemble détecteur-enregistreur donné, le signal fourni par chaque jeu de thermocouples.

Flux en milliwatts	Unités arbitraires		Rapport T/D
En régime permanent :	*Hauteur du signal*		
0,506	D 48,5	T 10,0	0,206
1,551	D 171,7	T 34,0	0,198
En choc balistique (durée : 30 s) :	*Flux intégrés*		
33,47	D 8 729	T 1533	0,176
25,53	D 6 670	T 1159	0,174

Le flux thermique qui traverse T est donc compris entre 17 et 21 % du flux qui traverse D; le calcul nous a fourni 17,3 %, ce qui montre que nous pouvons calculer *a priori* le rapport des réponses de T et D, autrement dit, ajuster à un problème donné la construction d'une telle thermopile par choix convenable des matériaux et des dimensions géométriques.

APPLICATIONS. — *a. Mesure de la conductivité thermique d'un gaz.* — Ce type de thermopile peut servir à mesurer la conductivité thermique du gaz servant d'anneau cylindrique isolant.

Avec cet appareil, la précision en balistique est de l'ordre de 2 % pour une mesure absolue et mieux que 0,5 % pour une mesure relative. L'appareil peut de plus travailler sous des pressions ou des températures différentes.

b. Fluxmétrie thermique. — Nous supposerons un régime permanent exothermique.

Dans les dispositifs habituels, la pile thermoélectrique de la cellule laboratoire donne une f. é. m. proportionnelle à la différence de température ΔT entre ses plans limites; elle est mise en opposition à la pile

thermoélectrique référentielle de mêmes caractéristiques électriques et thermiques. Une perturbation thermique extérieure de grandeur δT entraîne pour la pile laboratoire une réponse proportionnelle à $(\Delta T - \delta T)$, pour la pile référentielle à $-\delta T$; les deux piles étant en opposition, le signal total sera indépendant de toute perturbation extérieure.

La thermopile à cylindre isolant peut être scindée en deux parties : une pile détectrice laboratoire D, une pile témoin T. Le régime permanent produit dans D un signal proportionnel à ΔT, si δT est une perturbation extérieure, le signal de D dépendra de $(\Delta T - \delta T)$. La pile témoin T envoie un signal proportionnel à $\Delta T' < \Delta T$ ($\Delta T'$ étant la différence de température entre les plans limites des thermocouples de T); or l'abaissement de la grandeur de $\Delta T'$ par rapport à la grandeur de ΔT est fonction de la conductance thermique de l'isolant; cette conductance thermique est une constante, par conséquent nous pouvons poser $\Delta T' \neq k\,\Delta T$ avec $0 \leq k \leq 1$. Lors d'une perturbation thermique le signal T sera fonction de $(k\,\Delta T - \delta T)$. Si D et T sont en opposition la réponse de l'ensemble sera fonction de $\Delta T\,(1 - k)$.

Autrement dit, en régime permanent ou lentement variable, la thermopile peut fonctionner en « autoréférentielle », sa sensibilité est diminuée d'un terme d'affaiblissement dépendant pratiquement des caractéristiques thermique et géométriques du matériau entourant la cellule.

Il est facile de comparer la sensibilité d'une telle pile, utilisée en « autoréférentielle » à la sensibilité d'un système différentiel classique formé de deux piles séparées, montées en opposition, de mêmes caractéristiques électriques et thermiques que D et pour un même circuit détecteur-enregistreur. Pour la pile précédente, le calcul du rapport des sensibilités du système autoréférentiel au système différentiel classique donne 0,705. Cette valeur est encore vérifiée par l'expérience; ainsi pour un flux de 506 μW le système autoréférentiel donne un signal de hauteur 37,5, le système différentiel 53,3, soit un rapport de 0,703 en parfait accord avec la valeur 0,705 obtenue aussi bien par le calcul que par la mesure directe des flux traversant T et D.

Remarque. — La construction de la thermopile a été réalisée avec une couche d'air de 5 mm, afin de pouvoir étudier le comportement des deux jeux de thermocouples T et D avec précision. Une augmentation de l'épaisseur de cette couche d'air améliore la sensibilité du dispositif autoréférentiel.

Conclusion. — La construction d'une thermopile comportant deux séries de thermocouples de mêmes caractéristiques thermiques et électriques, mais reliées à la cellule laboratoire par des résistances thermiques différentes, permet de rendre cette pile « autoréférentielle » pour un régime permanent ou lentement variable. La conductivité thermique du gaz

servant d'isolant intermédiaire peut être mesurée avec une bonne précision en utilisant l'appareil en balistique. Enfin, ce dispositif permet un gain technologique appréciable sur la construction des cellules, leur encombrement et la forme du bloc-fuite lors de la réalisation de machines destinées à l'étude de très gros échantillons.

(*) Séance du 2 juin 1971.
(1) Avec la collaboration technique de M. Joseph Angeli.
(2) C. Patin et H. Patin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 965.

U. E. R. de Chimie, Service 512,
Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réactivité de surface de fibres de carbone par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de Mmes COLETTE BELINSKI, GENEVIÈVE GRENIER et M. FRANÇOIS-XAVIER LALAU-KERALY, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des isothermes d'adsorption de différentes vapeurs sur des fibres de carbone a confirmé les résultats déjà obtenus par la mesure de l'enthalpie d'adsorption à l'aide des volumes de rétention spécifique et a permis, dans certains cas où cela n'était pas possible par cette dernière méthode, d'obtenir de nouveaux résultats.

La méthode consistant à évaluer les enthalpies d'adsorption des molécules sur les adsorbants, à partir du calcul des volumes de rétention spécifique, ne peut s'appliquer que dans un nombre restreint de cas. En effet, cette méthode exige l'obtention de pics chromatographiques symétriques et étroits, ce qui n'est pas toujours le cas en chromatographie gaz-solide.

Cependant, il est possible, selon la méthode de Glueckauf [1], de calculer à partir des pics chromatographiques non symétriques, les isothermes d'adsorption et d'en déduire des isostères, droites dont les pentes sont reliées directement à l'enthalpie d'adsorption.

Le coefficient d'adsorption a d'une valeur par un solide est donné par la formule

$$a = \frac{m_a \, S_{ads}}{m \, S_{pic}},$$

dans laquelle :

m_a, masse d'adsorbat injectée en kilogrammes;

m, masse d'adsorbant en kilogrammes;

S_{ads}, surface en mètres carrés, comprise entre la courbe de sorption où l'équilibre est réalisé et le maximum du pic d'un gaz non adsorbé;

S_{pic} surface totale du pic, en mètres carrés, correspondant à une injection de masse m_a de soluté.

La pression partielle p de l'adsorbat dans le gaz vecteur correspondant au taux de reprise a ainsi calculé est

$$p = \frac{m_a \, vh \, RT}{MS_{pic} \, D_s},$$

avec

v, vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur en mètres-seconde;

h, hauteur du pic en mètres;

D_s, Débit de gaz vecteur à la sortie de la colonne en mètres cubes-seconde;

$R = 8{,}31 \text{ J } (^\circ K)^{-1} (\text{mole})^{-1}$,

T, température de la colonne en degrés Kelvin;

M, masse moléculaire de l'adsorbat en kilogrammes.

Les isothermes sont tracés en portant en ordonnées le coefficient d'adsorption *a* et en abscisses la pression partielle de l'adsorbat dans le gaz.

Dans le travail présent, l'adsorbant étudié est constitué de fibres de carbone « Courtauld H. T. », à l'état de livraison, l'appareillage utilisé ayant été décrit dans une Note précédente (2).

La partie des isothermes analysée est celle relative aux très faibles quantités injectées dans l'appareil et qui correspond aux domaine des faibles taux de recouvrement (0,1 à 1 μl).

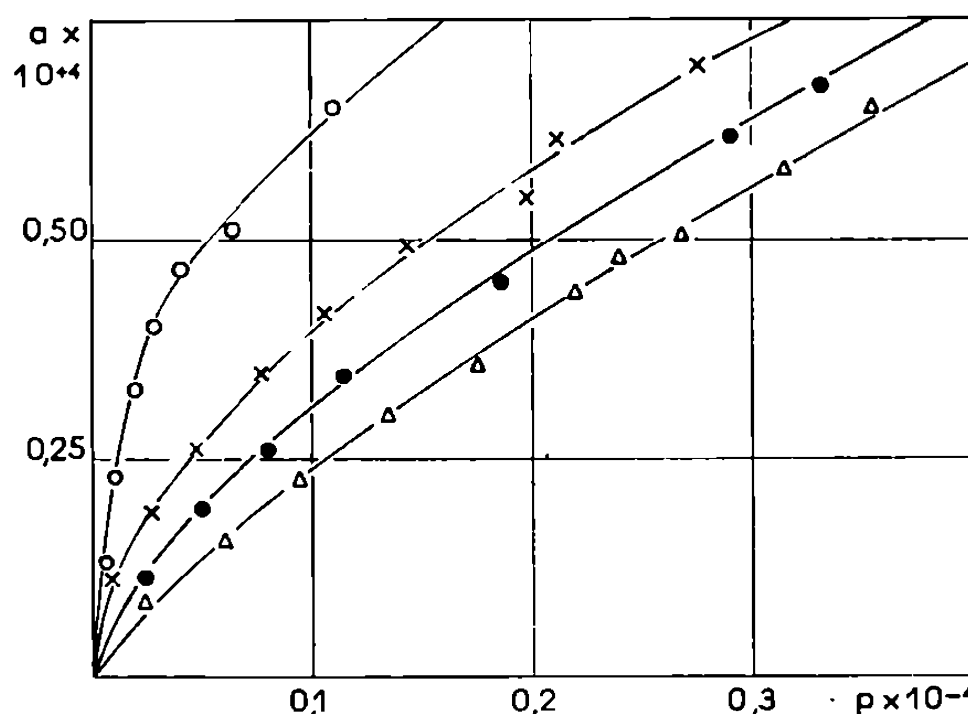


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de l'éther isopropylique
○ 324°K; × 334°K; ● 345,5°K; △ 354°K

Les substances injectées sont les suivantes :

Hexane,
Benzène,
Méthyléthylcétone,
Éther isopropylique,
Dioxanne,
Tétrachlorure de carbone,
Épichlorhydrine,
Thiophène,
Butylaminc,
Éthylène diamine.

A l'exception de l'épichlorhydrine et de l'éthylène diamine, ces corps présentent des pics chromatographiques ayant tous une traînée, ce qui correspond à un équilibre réalisé dans la colonne à la désorption.

La figure 1 représente les isothermes obtenus à partir des chromatogrammes de l'éther isopropylique, caractéristiques de ce type d'équilibre.

La figure 2 représente les isothermes de l'éthylène diamine caractéristiques, au contraire, d'un équilibre réalisé à la sorption.

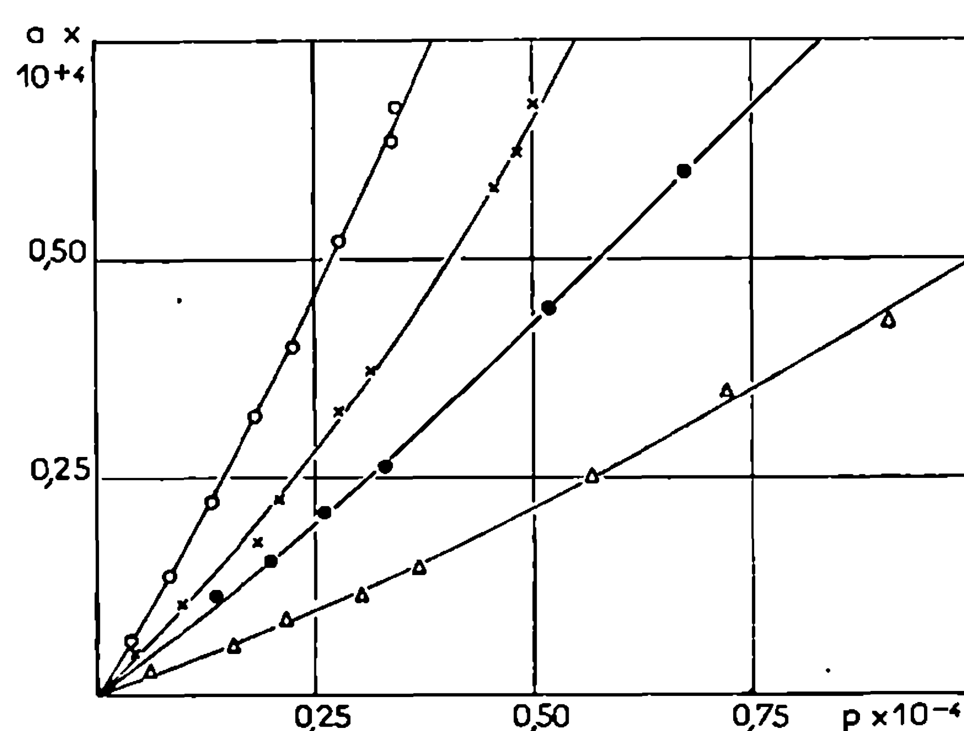


Fig. 2. — Isothermes d'adsorption de l'éthylène diamine
○ 345,5°K; × 354°K; ● 364°K; △ 374°K

Les figures 3 et 4 montrent les isostères que l'on peut déduire de ces deux types d'isothermes, pour différentes valeurs du coefficient d'adsorption. La pente de ces droites représentant la variation de la pression en fonction de la température est telle que

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}.$$

Résultats expérimentaux. — Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau

Enthalpies (kcal/mole)	ΔL	ΔH (V_g)	ΔH ($a = 0,25$)	ΔH ($a = 0,50$)	ΔH ($a = 0,75$)
Hexane	7,62	–	19,8	14,6	10,3
Benzène	10,25	7,7	15,5	10,3	10,4
Méthyléthylcétone	8,15	8,7	10,1	9,2	8,4
Éther isopropylique	7,78	–	19,4	12,0	7,5
Dioxanne	8,51	10,5	12,5	11,8	9,8
Tétrachlorure de carbone	7,63	8,3	15,0	15,0	14,0
Épichlorhydrine	9,82	–	3,5	4,3	4,7
Thiophène	8,75	9,1	11,9	9,7	8,0
Butylamine	8,48	–	9,1	6,9	5,0
Éthylène diamine	10,51	–	12,0	11,4	10,7

Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption calculées à partir des volumes de rétention spécifique V_g ont été indiquées en même temps que celles calculées à partir des isostères; en regard, on a également noté les valeurs des chaleurs de vaporisation de ces différents corps.

En général, il faut noter la concordance entre les valeurs des enthalpies d'adsorption calculées à partir des V_g et celles obtenues à partir des isostères.

Suivant le coefficient d'adsorption, ΔH décroît rapidement et tend vers une valeur qui se rapproche de la valeur de la chaleur de vaporisation.

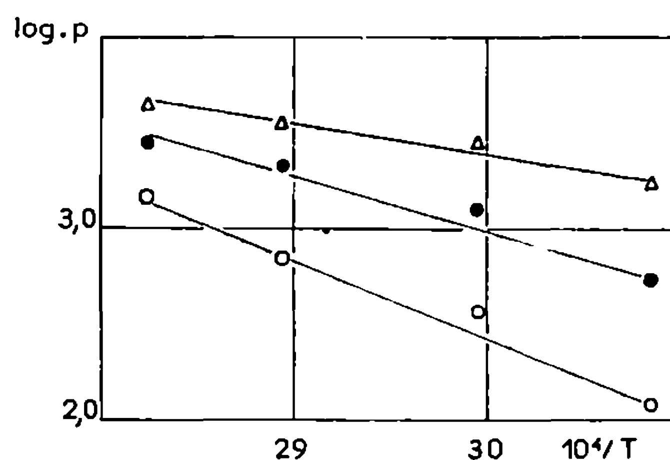


Fig. 3. — Isostères de l'éther isopropylique
○ $a = 0{,}25.10^{-4}$; ● $a = 0{,}50.10^{-4}$; △ $a = 0{,}75.10^{-4}$

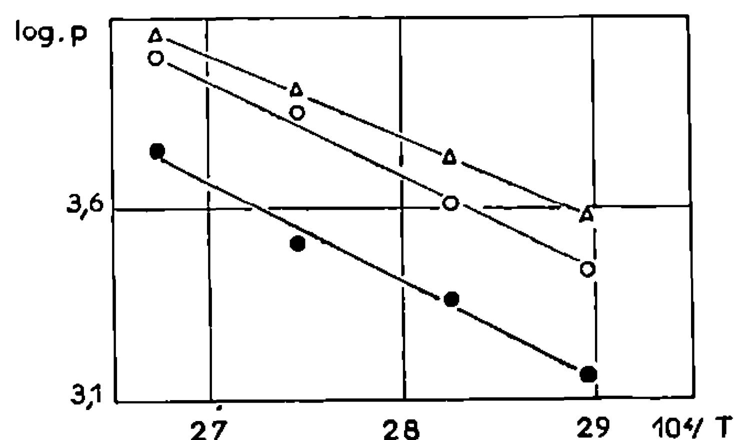


Fig. 4. — Isostères de l'éthylène diamine
● $a = 0{,}25.10^{-4}$; ○ $a = 0{,}50.10^{-4}$; △ $a = 0{,}75.10^{-4}$

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, pour les faibles taux de recouvrement, les premières molécules adsorbées se placent aux points les plus actifs pour lesquels la chaleur d'adsorption est supérieure à la chaleur moyenne d'adsorption et tend à montrer qu'il existe quelques centres actifs sur ces fibres de carbone.

Par contre, il semble n'y avoir aucune affinité entre ces fibres et l'épichlorhydrine qui donne une chaleur d'adsorption extrêmement faible et légèrement croissante avec le taux de recouvrement.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) E. Glueckauf, *Disc. Faraday Soc.*, 7, 1949, p. 199.

(2) C. Belinski, C. Diot et F.-X. Lalau-Keraly, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1025.

O.N.E.R.A.,
Direction des Matériaux,
29, *avenue du Général-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques acétals, en présence de tri-(dipivalométhanate) d'europium.* Note (*) de Mme Françoise Lafuma et M. Claude Quivoron, présentée par M. Georges Champetier.

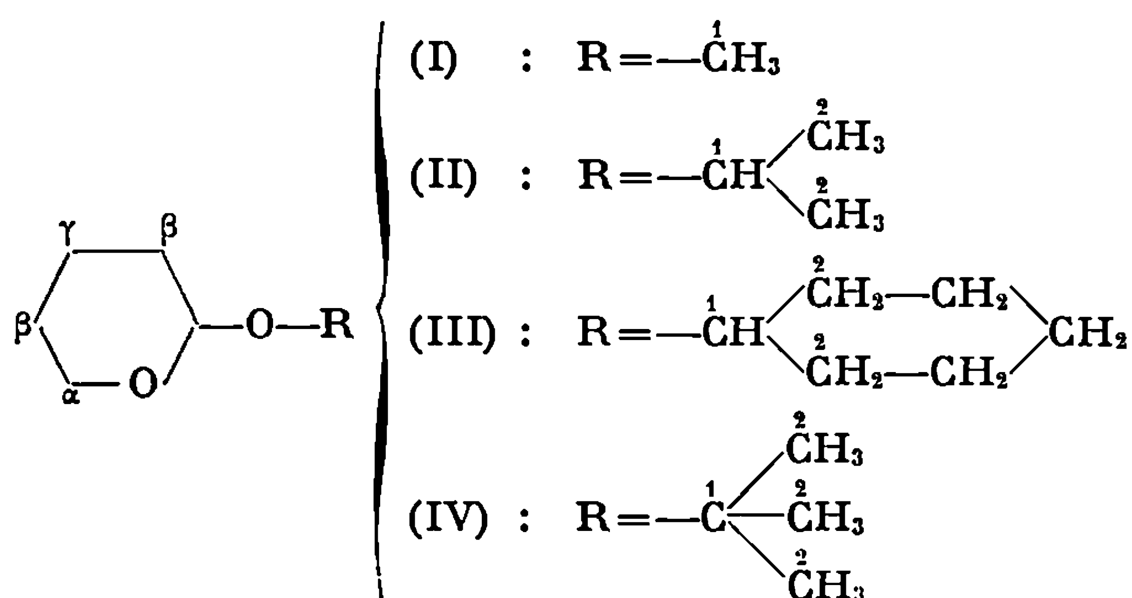
La fonction acétal des alcoxy-2 tétrahydropyrannes présente un pouvoir donneur d'électrons suffisant pour se complexer avec le tri-(dipivalométhanate) d'europium. Les variations des déplacements chimiques sont analogues à celles observées pour le tétrahydrofuranne. Le site de complexation est très vraisemblablement constitué, dans chaque cas, par l'atome d'oxygène intracyclique.

1. Introduction. — Il a été montré récemment que l'addition de complexes de lanthanides dans des solutions de composés organiques se comportant comme des bases de Lewis, provoquait des déplacements chimiques dans les spectres RMN des solutés [(1), (2)]. Les réactifs couramment utilisés sont les tri-(dipivalométhanates) d'europium et de praséodyme pour lesquels l'indice de coordination s'accroît par complexation sur le site basique.

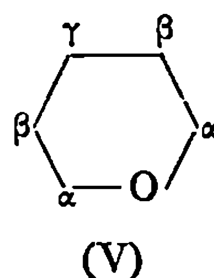
Cet effet a été notamment observé avec des molécules basiques telles que les alcools (1), les cétones (2), les éthers (3), les amines (4), les oximes (5) et les sulfoxydes (6). Le tri-(dipivalométhanate) d'europium [$(DPM)_3$ Eu] induit, d'une manière générale, des variations des déplacements chimiques vers les champs faibles, dont l'amplitude croît avec le rapport molaire $(DPM)_3$ Eu/soluté. Le déplacement des signaux est, de plus, d'autant plus important que les protons considérés sont plus proches de l'ion métallique complexant.

Il nous a semblé intéressant d'examiner, par la même méthode, les spectres RMN de molécules organiques portant une fonction acétal, en présence de $(DPM)_3$ Eu. Cette fonction possédant un pouvoir donneur d'électrons plus faible que celui de la fonction éther (7), il était, dès lors, utile de savoir si sa basicité était suffisante pour donner lieu à des déplacements chimiques induits par le $(DPM)_3$ Eu.

2. Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié les spectres RMN de quatre acétals intra-extracycliques de la série alcoxy-2 tétrahydropyranne :



Ces acétals ont été synthétisés par action du dihydropyranne, en milieu acide, sur l'alcool correspondant [7]. Nous y avons adjoint le tétrahydropyranne, dans un but comparatif :



(V)

Les spectres RMN de ces différents produits ont été enregistrés à 60 MHz, à partir de solutions 0,4-0,5 M dans le tétrachlorure de carbone, en augmentant progressivement la concentration de $(DPM)_3$ Eu. Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs ΔEu des variations des déplacements chimiques des différents protons ou groupes de protons, extrapolées pour des rapports molaires $(DPM)_3$ Eu/soluté égaux à 1.

3. Interprétation et conclusion. — Les spectres RMN des alcoxy-2 tétrahydropyrannes, où seul le proton anomère donne lieu, dans chaque cas, à un signal séparé vers les champs faibles en l'absence de $(DPM)_3$ Eu, sont considérablement simplifiés par addition progressive de complexe. Les déplacements chimiques importants, induits par le $(DPM)_3$ Eu, permettent l'attribution de certains protons ou groupes de protons (*voir* tableau).

Il est ainsi possible d'observer des signaux séparés pour les protons axial et équatorial portés par le carbone C_α des alcoxy-2 tétrahydropyrannes ainsi que leur couplage géminal. La variation de déplacement chimique est plus importante pour le proton équatorial que pour le proton axial, ce qui donne lieu, à partir d'un rapport molaire $(DPM)_3$ Eu/soluté donné, à une disposition inversée des signaux vers les champs faibles.

La grandeur ΔEu, dont les valeurs les plus fortes correspondent aux protons du tétrahydropyranne, présente des valeurs appréciables dans le cas des acétals. Pour ces derniers, les valeurs de ΔEu sont tout à fait comparables à celles des protons correspondants du tétrahydrofuranne [3] H_α (ΔEu = 28,0); H_β (ΔEu = 12,7). La valeurs ΔEu des protons H_α est, de plus, nettement supérieure à celle observée pour les protons du dioxanne-1.4 (ΔEu = 17,7) et de l'acétone (ΔEu = 11,1) [3]. Ces considérations montrent que la fonction acétal, bien que nettement moins basique que la fonction éther [7], possède effectivement un pouvoir donneur d'électrons suffisant pour former un complexe avec le $(DPM)_3$ Eu.

En ce qui concerne le site de complexation de l'ion europium sur la fonction acétal, les données que nous avons obtenues semblent indiquer que le $(DPM)_3$ Eu se fixe préférentiellement sur l'atome d'oxygène intracyclique plutôt que sur l'atome d'oxygène extracyclique. Les valeurs ΔEu des protons H_1 du groupement alcoxy, en position axiale [8], sont, en effet, trop faibles, comparées à celles des protons H_α, pour supposer une activité de l'atome d'oxygène extracyclique. Cette conclusion est en très bon accord avec les

TABLEAU I.

	ΔEu (*)						
	Protons du cycle tétrahydropyrannique					Protons du radical R	
		H_α					
Composé	H anomère	équat.	axial	H_β	H_γ	H_1	H_2
(I).....	31 (1)	28 (1)	22,5 (1)	12 (3) 14 (1)	8,5 (2)	9,5 (3)	–
(II).....	31 (1)	31 (1)	24 (1)	13 (3) 10 (1)	8,5 (2)	12,5 (1)	5 (3) 2,5 (3)
(III).....	31 (1)	29 (1)	24 (1)	11,5 (3) 9,5 (1)	8 (2)	13 (1)	6,5 (2) 3,5 (2)
(IV).....	30 (1)	29 (1)	22 (1)	11 (3) 9 (1)	7 (2)	–	6 (9)
(V).....	–	34 (4)		15 (4)	12,5 (2)	–	–

(*) ΔEu représente les différences observées entre les déplacements chimiques mesurés en présence de $(DPM)_3$ Eu et dans le tétrachlorure de carbone pur, extrapolées pour des rapports molaires $(DPM)_3$ Eu/soluté égaux à 1. Les chiffres entre parenthèses précisent les nombres de protons des signaux considérés.

pouvoirs donneurs d'électrons respectifs que nous avons déterminés par spectroscopie infrarouge [7].

Une étude analogue sur d'autres acétals et sur des acétal-alcools est en cours et nous envisageons de poursuivre ce travail dans le cas de modèles simplifiés d'oligosaccharides.

(*) Séance du 7 juin 1971.

[1] C. C. HINCKLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5160; J. BRIGGS, F. A. HART et G. P. MOSS, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1506; D. R. CRUMP, J. K. M. SANDERS et D. H. WILLIAMS, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4419.
[2] J. K. M. SANDERS et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 641.
[3] H. HART et G. M. LOVE, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 625.
[4] L. LACOMBE, F. KHUONG-HUU, A. PANCRAZI, Q. KHUONG-HUU et G. LUKACS, *Comptes rendus*, série 272, C, 1971, p. 668.
[5] Z. W. WOLKOWSKI, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 825.
[6] K. K. ANDERSEN et J. J. UEBEL, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5253.
[7] C. QUIVORON et J. NÉEL, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1199.
[8] G. DESCOTES, D. SINOU et J. C. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3730.

Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université Paris VI,
École Supérieure
de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de gem-disulfones.* Note (*) de MM. **Claude Pigenet**, **Georges Jeminet** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques des tétroxydes de dithia-1.3 cyclobutane, dithia-1.3 cyclopentane et dithia-1.3 cyclohexane a permis de préciser la configuration de ces molécules. Des conformations différentes sont proposées pour expliquer les moments dipolaires des *bis*(méthylsulfonyl)méthane et *bis*(tertiobutylsulfonyl) méthane.

Les moments électriques de la méthyl (tertiobutyl) sulfone, de trois gem-disulfones cycliques et de deux gem-disulfones acycliques, déterminés au cours du présent travail, et de diverses sulfones et gem-disulfones empruntés à la bibliographie, ont été réunis dans le tableau.

Tableau

Composé	S ([c])	μ (debye) ([d])	Bibl.
$Me_2\,SO_2$	*b*	4,25	([4])
$R_2\,SO_2$ ($R \neq Me$)	*b*	4,46 ([e])	([4])
$Me\,SO_2$ (*t*-Bu) ([a])	*b*	4,40	([f])
$\overline{CH_2\,(CH_2)_n\,SO_2}$ (n = 2, 3 ou 4)	*b*	4,49; 4,81 et 4,82	([5])
$(Me\,SO_2)_2\,CH_2$	*b*, *d*	2,01 et 2,04	([f])
(*t*-Bu $SO_2)_2\,CH_2$	*b*, *d*	4,61 et 5,07	([f])
$(Ph\,SO_2)_2\,CH_2$	*b*, *d*	4,53 et 4,26	([6])
$(Et\,SO_2)_2\,CHPh$	*b*	3,43	([7])
$(Et\,SO_2)_2\,CMe_2$	*b*	1,17	([7])
$\overline{CH_2\,(CH_2)_n\,SO_2\,CH_2\,SO_2}$ (n = 0, 1 ou 2) ([b])	*d*	1,57; 2,91 et 5,74	([f])
$\overline{CH_2\,CH_2\,SO_2\,C\,(Ph)\,H\,SO_2}$	*b*	3,61	([7])

([a]) Produit (F : 72°) fourni par B. Lamm et B. Samuelsson ([1]).

([b]) Le premier terme a été préparé selon Opitz et Möhl ([2]), les autres d'après les indications données dans la littérature chimique ([3]).

([c]) Solvant (*b* : benzène; *d* : dioxanne).

([d]) Pour $P_E + P_A = R_D$ (1 D = 10^{-18} C. G. S. *é. s.*)

([e]) Valeur moyenne entre nombres très peu différents.

([f]) Ce travail.

1. Le moment électrique (1,57 D) du dithia-1.3 cyclobutane tétroxyde suggère pour la molécule un modèle non plan en diptyque, réalisable à partir du modèle plan par pliage suivant la droite C(2)...C(4) ou la droite S(1)...S(3). Les angles dièdres ayant pour arêtes les segments C(2) — C(4) et S(1) — S(3) ont pour valeurs respectives (si l'on admet

que CSC = SCS ± 10°) : 160° et 160 ± 2°, obtenues à partir du moment (4,25 D) de la diméthylsulfone [ou de celui (4,49 D) du thiacyclobutane dioxyde]. Les angles dièdres caractérisant les molécules de cyclobutane et de thiétane sont, respectivement, de 160 et 140° [(8), (9)].

On peut, à partir du moment (4,81 D) du dithia-1.3 cyclopentane tétroxyde, calculer l'angle (2 α) entre les bissectrices des angles CS(1)C et CS(3)C, en supposant : $\mu = 2 \times M \cos \alpha$, où M désigne le moment (4,81 D) du thiacyclopentane-dioxyde. On trouve ainsi un angle 2 α de 145° compatible avec celui, égal à 150° (10), caractérisant la molécule pratiquement plane de tétrahydrothiophène.

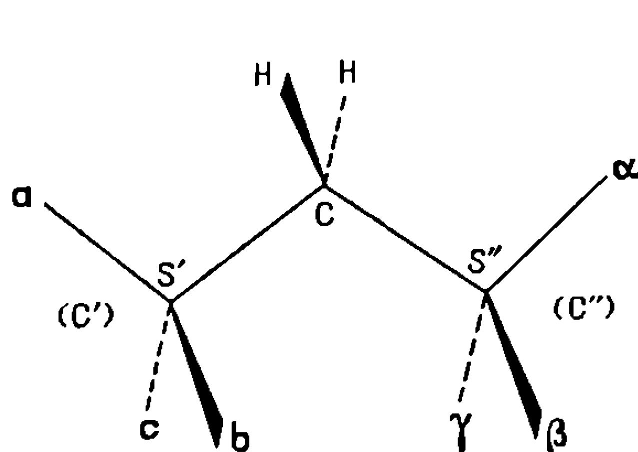


Fig. 1

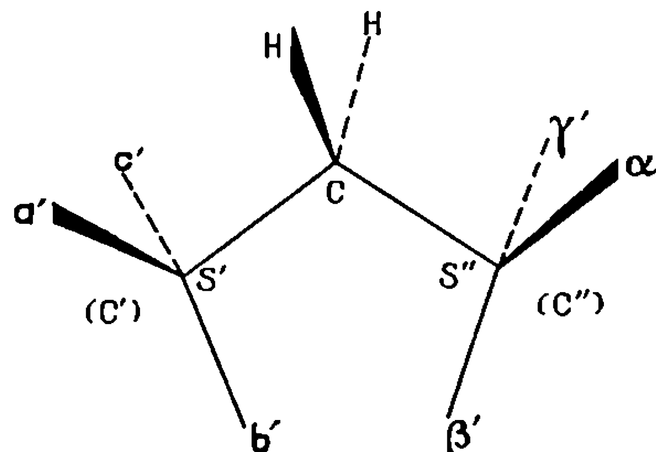


Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Emplacements possibles occupés par les carbones C' et C'' de gem-disulfones acycliques $R_3C'SO_2CH_2SO_2C''R_3$ et $Ph'SO_2CH_2SO_2Ph''$

Un calcul similaire effectué, à partir du moment (4,82 D) du thiacyclohexane-dioxyde, indique un angle 2 α = 106° entre les bissectrices des angles CS(1)C et CS(3)C pour la molécule de dithia-1.3 cyclohexane tétroxyde, de moment 5,74 D. Ce résultat suggère que le dithia-1.3 cyclohexane tétroxyde possède, comme le dithiane-1.3 (11), une conformation chaise déformée du fait que les angles intervalentiels du soufre (100°) y sont sensiblement inférieurs à l'angle tétraédrique : prenant, en effet, CSC = 100° on calcule 2 α = 98°, alors que supposant CSC = 109,5° on déduit un angle de 90° seulement.

2. Les conformations [que nous retiendrons (6)] pour les gem-disulfones non cycliques peuvent être désignées par les sites occupés par les carbones C' et C'' (*fig.* 1 et 2). Pour des raisons électrostatiques (contact répulsif entre oxygènes ou méthyles trop proches) ou stériques [dans le cas de la gem-disulfone encombrée $(t\text{-}BuSO_2)_2CH_2$], la plupart des conformations sont à écarter et on est en droit de penser que les gem-disulfones existent surtout sous une seule conformation, que nous nous proposons de préciser par examen des moments électriques.

Berthou et coll. [12] ont, après examen aux rayons X du cristal, montré que la molécule de *bis*(*p*-bromophénylsulfonyl)méthane possède la conformation **aα**, Il est tout à fait improbable que ce modèle qui a deux paires d'oxygènes en contact (et un poids statistique *g* de un seulement) se conserve en solution, et soit observée pour les gem-disulfones non cycliques en général. Les écarts entre les moments calculés pour cette forme de $(p\text{-}XC_6H_4SO_2)_2CH_2$ et $(C_6H_5SO_2)_2CH_2$ sont, respectivement de — 1,7; — 1,8 et + 0,3 D, selon que X = F, Cl ou NO_2, alors qu'entre les moments expérimentaux on note les différences (3,25 — 4,26) = — 1,01 D, (3,28 — 4,26) = — 0,98 D et (3,14 — 4,26) = — 1,01 D [6].

Les moments des conformations des gem-disulfones aliphatiques $(RSO_2)_2CH_2$ (où R = Me ou *t*-Bu) peuvent être calculés à partir de l'angle CSC, pris égal à $MeS(O_2)Me = 104^o{,}8$ [13], et des moments (4,25 et 4,40 D) de Me_2SO_2 et $MeSO_2(t\text{-}Bu)$. Le moment trouvé pour le *bis*(méthylsulfonyl)méthane (2,01 ou 2,04 D, selon le solvant) est compatible avec celui calculé pour la conformation **bγ** ($g = 2$), peu encombrée et qui bénéficie de deux contacts attractifs (Me, O) [le propionaldéhyde possède une conformation *cis* où le méthyle éclipse l'oxygène [14]]. Exner, Jehlicka et Firl [7] ont également proposé un modèle **bγ** pour le *bis*(éthylsulfonyl)-2.2 propane, de moment 1,17 D. Ce modèle ne peut convenir au *bis*(tertiobutylsulfonyl) méthane, dont le moment atteint 4,61 ou 5,07 D, sans doute à cause du grand volume du tertiobutyle. Pour cette gem-disulfone la forme **aβ'** ($g = 2$) a un moment calculé de 5,0 D (dans le benzène) qui serait notablement accru en solution dioxannique si l'on admet la formation d'un monocomplexe (soluté...dioxanne) par liaison hydrogène, polarisée (par suite de la contribution du schéma ionique $\overset{+}{O}(d) — H \quad \overline{C}$) dans le sens allant de l'hydrogène vers le carbone central.

Les moments des gem-disulfones aromatiques $(p\text{-}XC_6H_4SO_2)_2CH_2$ (où X = H, F ou Cl) suggèrent un modèle (préférentiel) **a'β'** ($g = 4$) [6]. Exner et ses collaborateurs [7], par une méthode originale d'analyse des moments des molécules possédant deux groupes polaires tournants, et utilisant des éléments de calculs (moments et angle CSC) qui diffèrent des nôtres, ont suggéré le modèle **bγ** pour les gem-disulfones $ArCH(SO_2Et)_2$ et pour les gem-disulfones $(p\text{-}XC_6H_4SO_2)_2CH_2$, sans pouvoir exclure dans ce dernier cas notre solution **a'β'**.

Les modèles **aβ'** et **a'β'** auraient l'avantage de posséder *deux* ou *trois* oxygènes qui éclipsent les hydrogènes du méthylène central et ont l'inconvénient d'avoir la liaison C″—S″ éclipsant la liaison C—S'. L'acétaldéhyde possède une conformation (I) où *une* liaison C—H éclipse la liaison C=O [15], sans doute parce que, entre un hydrogène et un oxygène, il existe une attraction, et que la conformation gauche (II) est rendue instable par une éclipse (C—H, C—H). Une structure éclipsée serait donc moins défavorable

pour le groupe ($O_2S''CH_2S'C'$) que pour la conformation (II) de l'acétaldéhyde.

M. le Professeur O. Exner nous a communiqué, avant publication, une copie du manuscrit de son article (7), et MM. B. Lamm et Samuelsson (1) nous ont fait don d'un échantillon de méthyl(tertiobutyl)sulfone.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) B. Lamm et B. Samuelsson, *Acta Chem. scand.*, 24, 1970, p. 561.
(2) G. Opitz et H. R. Möhl, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 8, 1969, p. 73.
(3) Houben-Weyl, *Methoden der organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9, 1955, p. 225.
(4) C. W. N. Cumper et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3521.
(5) H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1179.
(6) G. Jeminet, C. Pigenet et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3631.
(7) O. Exner, V. Jehlicka et J. Firl, *Coll. czech. chem. Commun.*, 38, 1971 (sous presse).
(8) J. D. Dunitz et V. Schomaker, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1703.
(9) M. S. White et B. L. Beeson Jr, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1839.
(10) Z. Nahlovska, B. Nahlovsky et H. M. Seip, *Acta chem. scand.*, 23, 1969, p. 3534.
(11) T. Kalff et C. Romers, *Acta crystallogr.*, 20, 1966, p. 490.
(12) J. Berthou, G. Jeminet, A. Laurent, Mme B. Rérat, C. Rérat et T. Uesu, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1056.
(13) D. M. Langs, J. V. Silverton et W. M. Brigt, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 1653.
(14) R. J. Abraham et J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 606.
(15) R. W. Kilb, C. C. Lin et E. B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1695.

Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique* 3,
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du flux limite de diffusion turbulente sur une surface rugueuse. La surface rugueuse est un disque tournant et la surface réactionnelle est une microélectrode située sur un pic.* Note (*) de MM. **M'Hamed Meklati** et **Michel Daguenet**, présentée par M. René Lucas.

Les auteurs proposent une expression empirique pour le flux limite de diffusion sur la surface de la microélectrode.

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré, à partir de la valeur v_0 de la vitesse de frottement calculée par Dorfman [2], que la densité du flux limite de diffusion sur un petit élément de surface circulaire (microélectrode de diamètre d_0) situé au carrefour de deux vallées perpendiculaires (donc au fond de ces vallées) était proportionnelle à la vitesse angulaire de rotation ω du disque élevée à la puissance 2/3.

Afin de voir si nous pouvions encore utiliser la même valeur de v_0 sur les pics, nous avons placé des microélectrodes de platine, de 0,4 mm de diamètre, sur le sommet des pyramides [1] et mesuré le courant limite i de réduction de l'ion I_3^-. Nous avons alors constaté que le courant est proportionnel à $\omega^{4/9}$. Puisque le flux limite de diffusion sur le petit élément de surface circulaire est proportionnel à $v_0^{2/3}$ [[3], [4]], cela signifie que v_0 est proportionnel à $\omega^{2/3}$. Or, $v_0 = v_0(\nu, \omega, r, h/r)$ où ν est la viscosité cinématique de la solution, r le rayon vecteur mesuré à partir du centre O du disque, h la hauteur de la rugosité supposée grande devant l'épaisseur de la couche de viscosité. La seule combinaison de ces quantités qui soit homogène à une vitesse et contenant $\omega^{2/3}$ est $\omega^{2/3}(r\nu)^{2/3}(h/r)^{\beta}$ (β est une constante numérique inconnue). Nous poserons donc par analogie avec l'expression calculée par Dorfman [[1], [2]] :

$$(1) \qquad v_0 \sim \omega^{\frac{2}{3}} (r\nu)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{h}{r}\right) (1+\alpha^2)^{\frac{1}{2}},$$

où $1/\alpha$ désigne la tangente de l'angle que fait, au point r, la vitesse radiale avec la tangente à la ligne de mouvement. C'est une fonction de $(h/r)^{\beta}$.

Nous en déduisons, en posant $r \simeq r_0$ sur le microélectrode (r_0 est la distance du centre O_1 de la microélectrode au centre O du disque), et d'après [[1], [3]] :

$$(2) \qquad \mathrm{Sh}_{(x)} = \frac{j x^{\frac{1}{3}} h^{\frac{4}{9}} r_0^{\frac{2}{9}}}{\mathrm{D}\, c_\infty} \sim (1+\alpha^2)^{\frac{1}{3}} \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}} \mathrm{Re}_{(r_0)}^{\frac{4}{9}} \left(\frac{h}{r_0}\right)^{\frac{2\beta}{3}},$$

$\mathrm{Sh}_{(x)}$ est un nombre de Sherwood local ; $\mathrm{Re}_{(r_0)} = r_0\, \omega\, h/\nu$ est un nombre

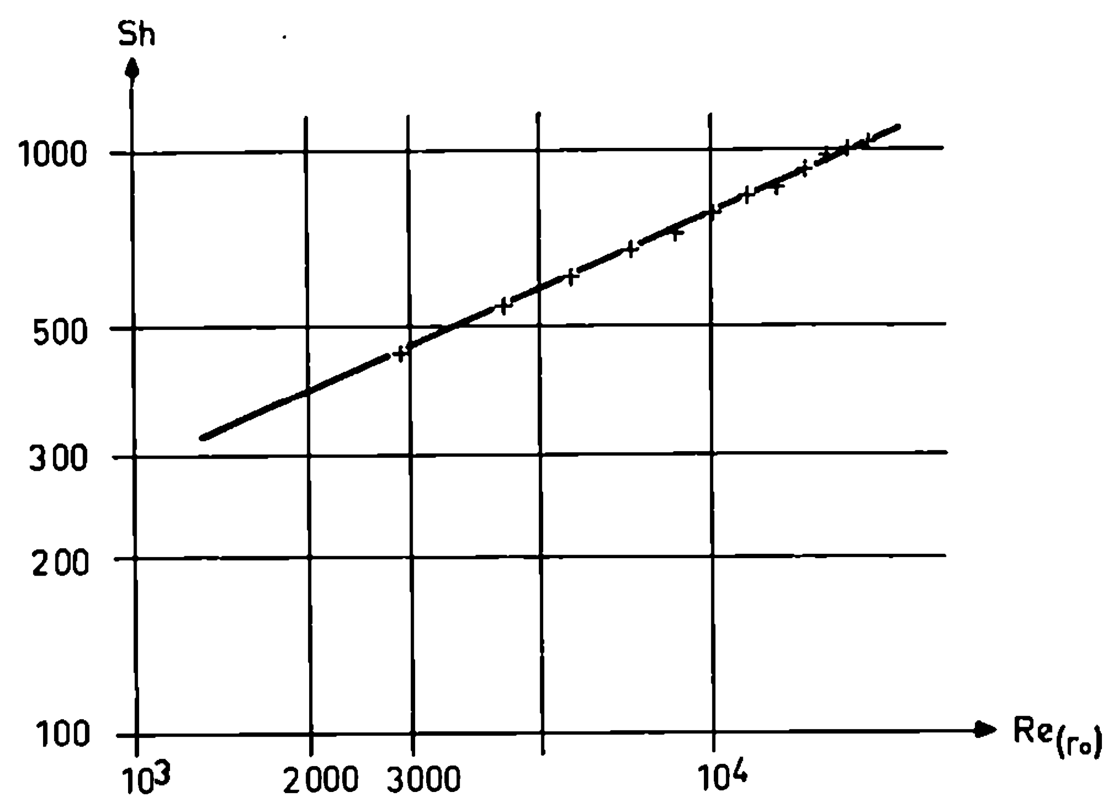


Fig. 1. — $c_\infty = 3{,}53.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 4$ cm.

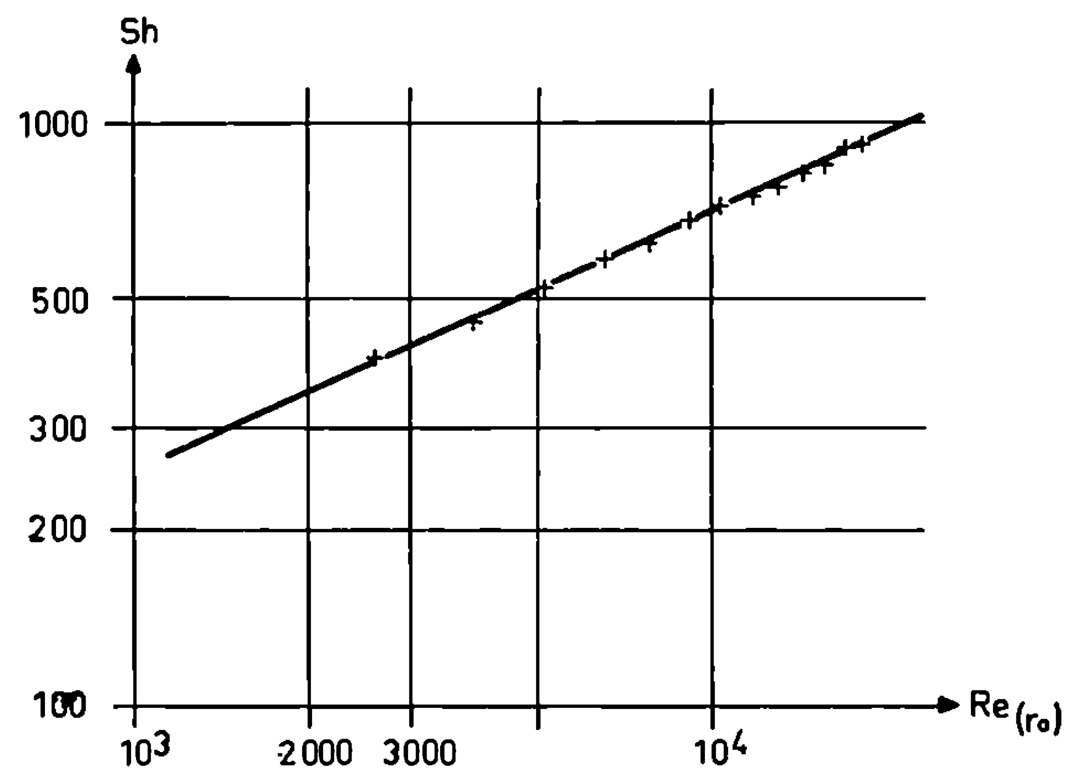


Fig. 2. — $c_\infty = 3{,}27.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 3{,}6$ cm.

de Reynolds; $\mathrm{Sc} = \nu/\mathrm{D}$ est le nombre de Schmidt; j est la densité du flux limite de diffusion sur la microélectrode; c_∞ est la concentration (supposée constante et faible) du réactif au sein de la solution; x est une coordonnée, définie dans [3] et mesurée dans la direction de la tangente à la ligne de mouvement passant par O_1.

Par intégration sur la microélectrode de surface S et en négligeant la variation de surface due à la non planéité de cet élément de surface, il vient d'après [[1], [3]] :

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{Sh} = \frac{\mathrm{I}\mathrm{L}^{\frac{1}{3}}\, h^{\frac{4}{9}}\, r_0^{\frac{2}{9}}}{\mathrm{SD}\, c_\infty} \sim (1+\alpha^2)^{\frac{1}{3}}\, \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}}\, \mathrm{Re}_{(r_0)}^{\frac{4}{9}} \left(\frac{h}{r_0}\right)^{\frac{2\beta}{3}},$$

avec

$$\mathrm{I} = 1\int_0^{\mathrm{L}} j\, dx; \qquad \mathrm{L} = 0{,}82\, d_0; \qquad \mathrm{S} = \frac{\pi\, d_0^2}{4}.$$

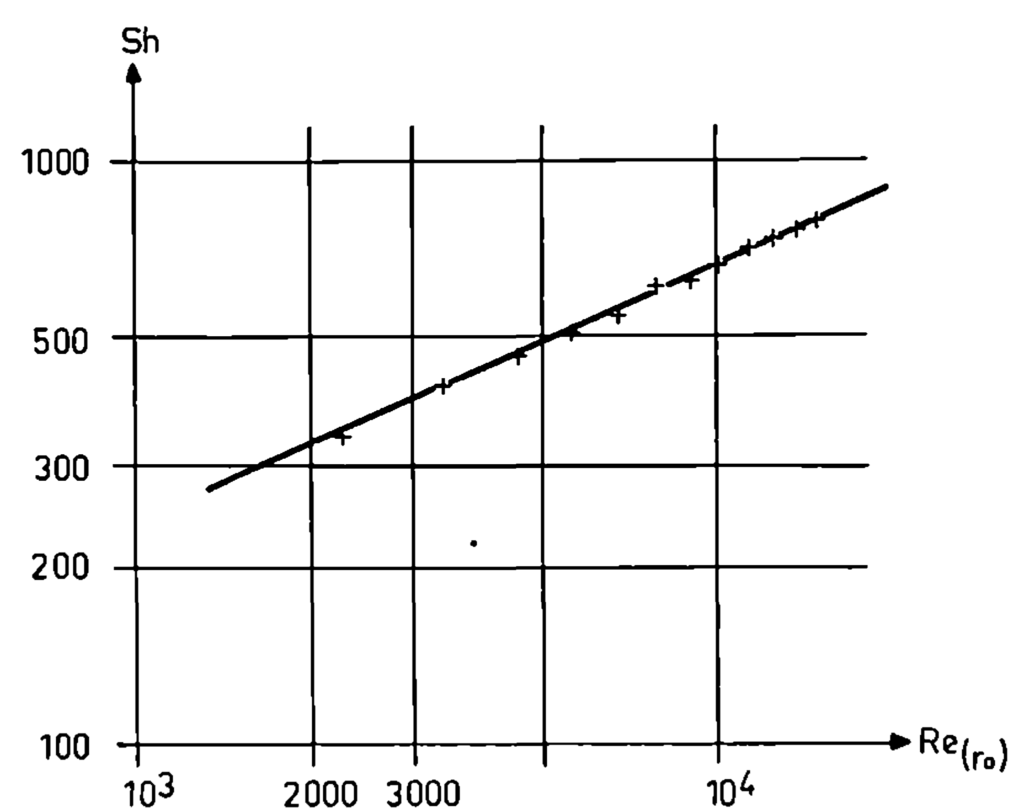


Fig. 3. — $c_\infty = 3{,}52.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 3{,}15$ cm.

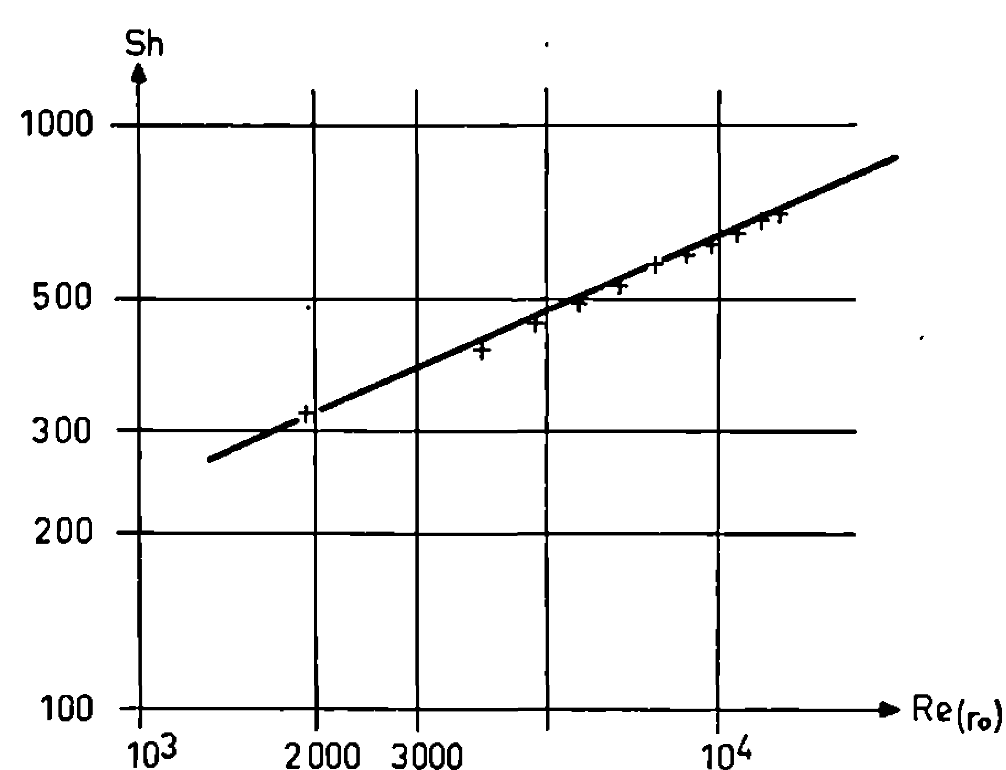


Fig. 4. — $c_\infty = 3{,}17.10^{-6}$ mole.cm^{-3}; $h = 0{,}3$ cm; $r_0 = 2{,}67$ cm.

Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent en coordonnées logarithmiques les variations de Sh en fonction de $Re_{(r_0)}$ pour différentes valeurs de h/r_0. On constate que Sh est bien proportionnel à $Re_{(r_0)}^{4/9}$. Le tableau rassemble

TABLEAU

($h = 0{,}3$ cm)

h/r_0........	0,069	0,075	0,083	0,095	0,112
Sh..........	691	720	660	710	606

quelques valeurs de Sh, en fonction de h/r_0, pour un nombre de Reynolds égal à 8 650. A la précision de nos mesures il n'est pas possible de mettre en évidence une variation de Sh en fonction de h/r_0. On peut en conclure

que l'exposant β doit être faible. Finalement, en comparant (3) avec les valeurs expérimentales, il vient

$$\text{Sh} \simeq 1{,}2\,\text{Sc}^{\frac{1}{3}}\,\text{Re}_{(r_0)}^{\frac{4}{9}}\left(\frac{h}{r_0}\right)^{\frac{2\beta}{3}}(1+\alpha^2)^{\frac{1}{3}}, \qquad (4)$$

avec α et β très petits.

(*) Séance du 17 mai 1971.

[1] M. Daguenet, M'H. Meklati et G. Cognet, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1355.

[2] L. A. Dorfman, *Zh. tekh. Fiz.*, 28, 1958, p. 380-386.

[3] M. Daguenet, F. Aouanouk et G. Cognet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 328.

[4] F. Aouanouk et M. Daguenet, *Electrochimica Acta* (sous presse).

Faculté des Sciences d'Alger,
Laboratoire d'Électrochimie,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude chronopotentiométrique du dépôt électrolytique du nickel.* Note (*) de MM. **Bernard Le Gorrec** et **Jacques Guitton**, présentée par M. Georges Champetier.

En chronopotentiométrie, la transition correspondant au dépôt cathodique du nickel n'est bien définie que lorsque l'on a préalablement déchargé de l'hydrogène sur la cathode. On montre que seules les formes adsorbées de l'hydrogène participent ensuite à la réduction des ions Ni^{2+} et que ces ions sont les seules espèces ioniques du nickel arrivant par diffusion à l'interface.

Dans une Note précédente [1], nous avons été amenés à envisager, pour le dépôt électrolytique du nickel, un bilan réactionnel qui comporte un processus de réduction chimique de l'ion Ni^{2+}. Celle-ci a lieu à l'interface, à partir d'hydrogène produit à l'électrode par décharge cathodique de l'ion H^+.

Nous nous proposons ici de préciser, par une étude chronopotentiométrique, les différentes étapes de ce bilan réactionnel. L'électrolyte est une solution chlorhydrique de chlorure de potassium (1 M), contenant l'ion Ni^{2+} aux concentrations $|Ni^{2+}|_0 = 0$, $0{,}5.10^{-2}$, 10^{-2}, 2.10^{-2}, 3.10^{-2} mole.l^{-1}. Nous opérons sur électrode de nickel massif de 0,51 cm^2 de surface active. Cette valeur est déterminée par réduction chronopotentiométrique de l'ion H^+. En milieu KCl, le coefficient de diffusion de cet ion est en effet bien connu : $D_{H^+} = 7{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [(2) à (5)].

Nous avons successivement étudié la courbe de réduction de l'ion H^+ seul en solution, puis celles correspondant à la réduction des deux ions. Les temps de transition τ sont déterminés sur les courbes $e = f(t)$ par extrapolation de Reinmunth [6].

Nos expériences conduisent aux résultats suivants :

— Lorsque l'ion H^+ est seul présent en solution, les courbes $e = f(t)$ obtenues correspondent à l'évolution du pH au niveau de l'électrode. Elles présentent une transition unique (durée τ_1) et, pour des concentrations $|H^+|_0$ en solution comprises entre 3.10^{-2} et $0{,}5.10^{-2}$ ion.g.l^{-1}, la quantité $i\sqrt{\tau_1}/|H^+|_0$ est une constante (tableau). Par conséquent, la formation d'hydrogène à la cathode n'entraîne aucune diminution de la surface active de l'électrode.

Tableau

$\lvert H^+\rvert_0 \times 10^2$ (ion.g.l^{-1})	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$\frac{i\sqrt{\tau_1}}{\lvert H^+\rvert_0}$ [mA.$cm^2.t^{1/2}$ (ion.g.l^{-1})$^{-1}$]	360	373	365	370	367	370

— La présence d'ions Ni^{2+} en solution ne modifie pas cette transition. Après τ_1, la courbe $e = f(t)$ dépend de $| Ni^{2+} |_0$ mais ne donne lieu à aucune transition exploitable (*fig.* 1).

— Ces dernières expériences reprises après une charge potentiostatique (durée : 20 s; $e = -1\,100$ mV/ECS), effectuée avec agitation, conduisent à des courbes $e = f(t)$ qui présentent alors une deuxième transition

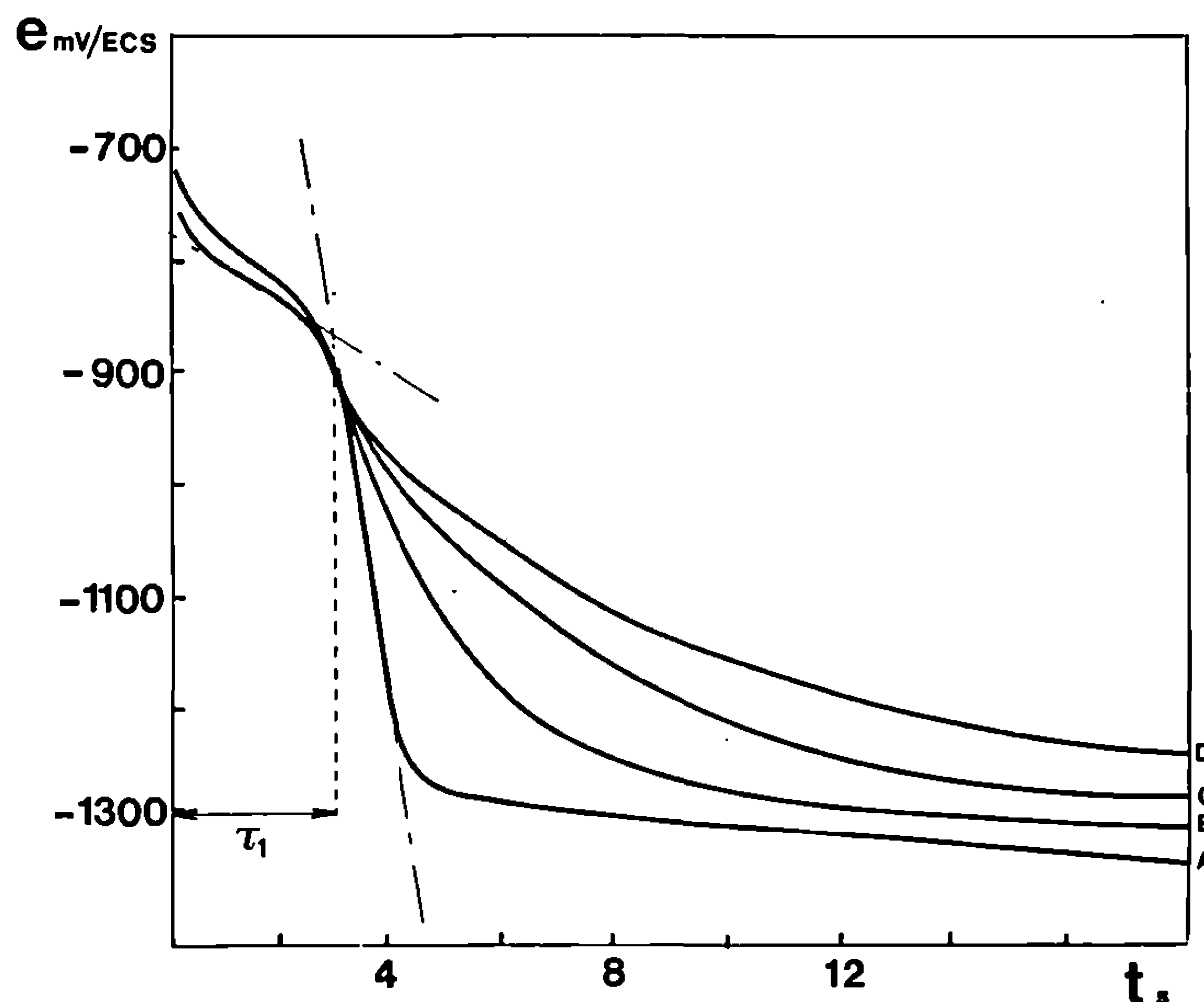
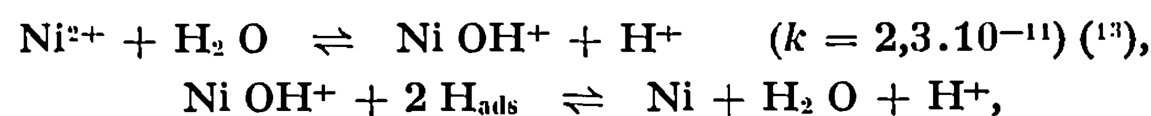


Fig. 1. — Sans charge préalable

marquée (durée τ_2) (*fig.* 2). La quantité $i[\sqrt{\tau_1 + \tau_2} - \sqrt{\tau_1}]$ est une fonction linéaire de la concentration $| Ni^{2+} |_0$ (*fig.* 3).

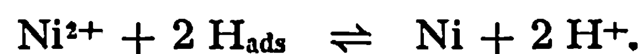
L'ensemble de ces observations confirme nos précédents résultats [1]. Ils montrent cependant que les différentes formes d'hydrogène produites à l'électrode lors de la décharge cathodique de l'ion H^+, ne participent pas toutes à la réduction de l'ion nickel. En effet, une charge potentiostatique préalable est nécessaire pour obtenir une deuxième transition exploitable mais, comme cette charge est effectuée avec agitation, celle-ci chasse l'hydrogène moléculaire produit à la cathode [7]. Par conséquent, seules les formes adsorbées de ce gaz doivent conduire à la réduction chimique de l'ion Ni^{2+}. La faible quantité d'hydrogène produite en chronopotentiométrie, au cours de la première transition, n'est toutefois pas suffisante pour conduire à une deuxième transition marquée lors de cette réduction.

La réaction de dépôt du nickel peut avoir lieu, soit à partir de l'ion $Ni\,OH^+$ préalablement formé en solution [[8] à [12]] :



$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ni\,OH^+ + H^+ \quad (k = 2{,}3.10^{-11})\ [13],$$
$$Ni\,OH^+ + 2\,H_{ads} \rightleftharpoons Ni + H_2O + H^+,$$

soit directement à partir de l'ion Ni^{2+} :



$$Ni^{2+} + 2\,H_{ads} \rightleftharpoons Ni + 2\,H^{+}.$$

Les étapes ci-dessus conduisent toutes deux à la formation de deux ions H^{+}. Le pH est donc stabilisé à l'interface et cela, tant que la concentration des ions nickel n'y est pas négligeable. La deuxième transition

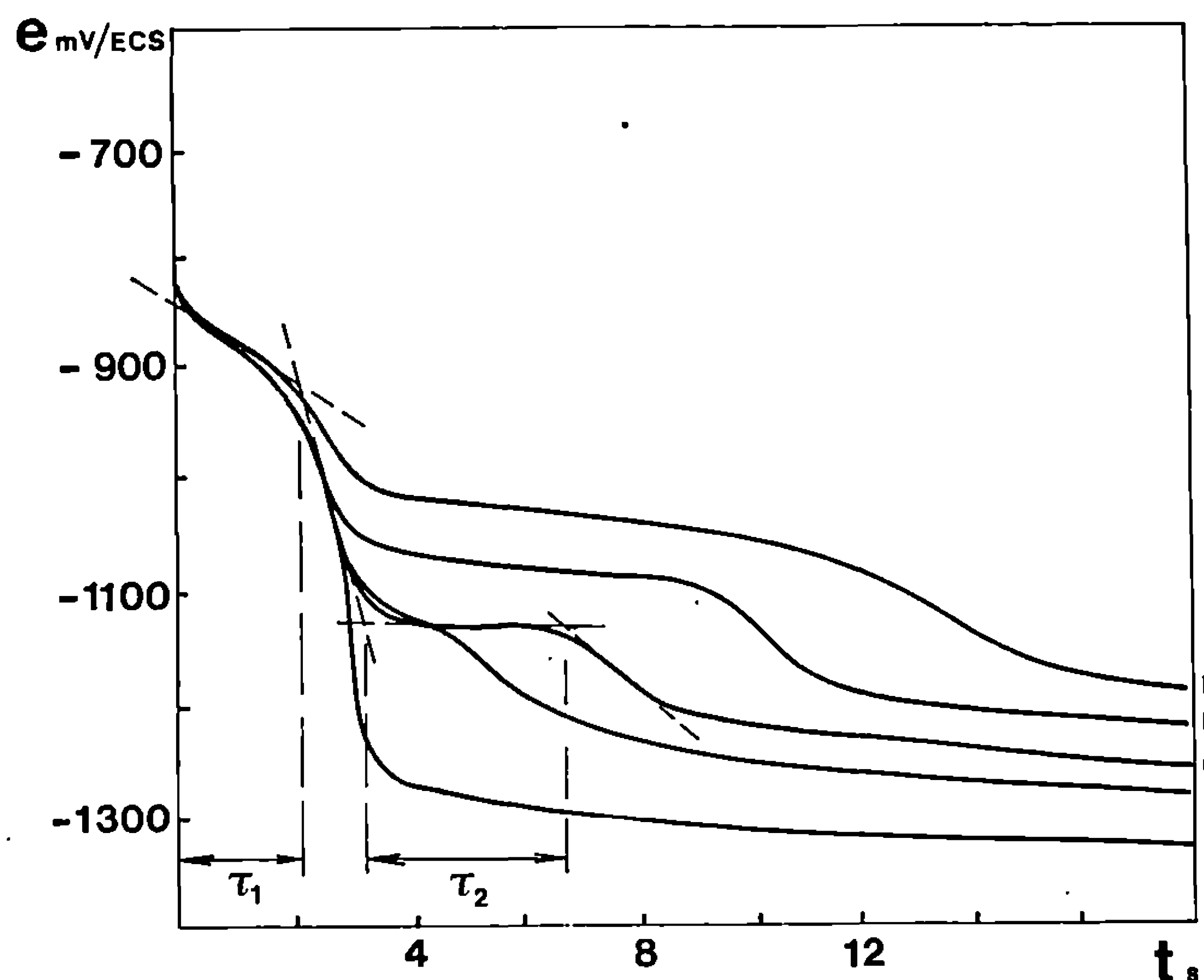
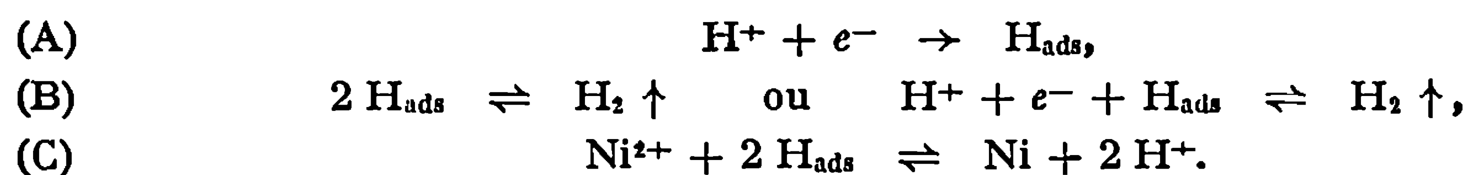


Fig. 2. — Charge préalable (durée : 20 s; $e = -1100$ mV/ECS)
KCl = 1 mole.l^{-1}; $|H^{+}|_0 = 10^{-2}$ mole.l^{-1}

A : $|Ni^{2+}|_0 = 0$
B : $|Ni^{2+}|_0 = 0{,}5.10^{-2}$ mole.l^{-1}
C : $|Ni^{2+}|_0 = 1$ »
D : $|Ni^{2+}|_0 = 1{,}5$ »
E : $|Ni^{2+}|_0 = 2$ »

correspond donc, comme la première, à la réduction des ions H^{+}. Le calcul du coefficient de diffusion qui correspond à cette deuxième transition conduit à la valeur $D = 0{,}82.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$. Cette valeur étant très proche de celle de l'ion Ni^{2+} ($D_{Ni^{2+}} = 0{,}79.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$) [14], il ne peut donc s'agir que de la seule diffusion de cet ion et la réaction chimique qui conduit à la formation de l'ion Ni OH^{+} n'a pas lieu au sein de la solution.

En résumé, le schéma cinétique qui correspond à de telles hypothèses peut s'écrire :



(A) $$H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{ads},$$

(B) $$2\,H_{ads} \rightleftharpoons H_2 \uparrow \quad \text{ou} \quad H^{+} + e^{-} + H_{ads} \rightleftharpoons H_2 \uparrow,$$

(C) $$Ni^{2+} + 2\,H_{ads} \rightleftharpoons Ni + 2\,H^{+}.$$

Les réactions parallèles B et C sont concurrentes. En milieu acide, le dégagement d'hydrogène est important et le rendement en nickel faible.

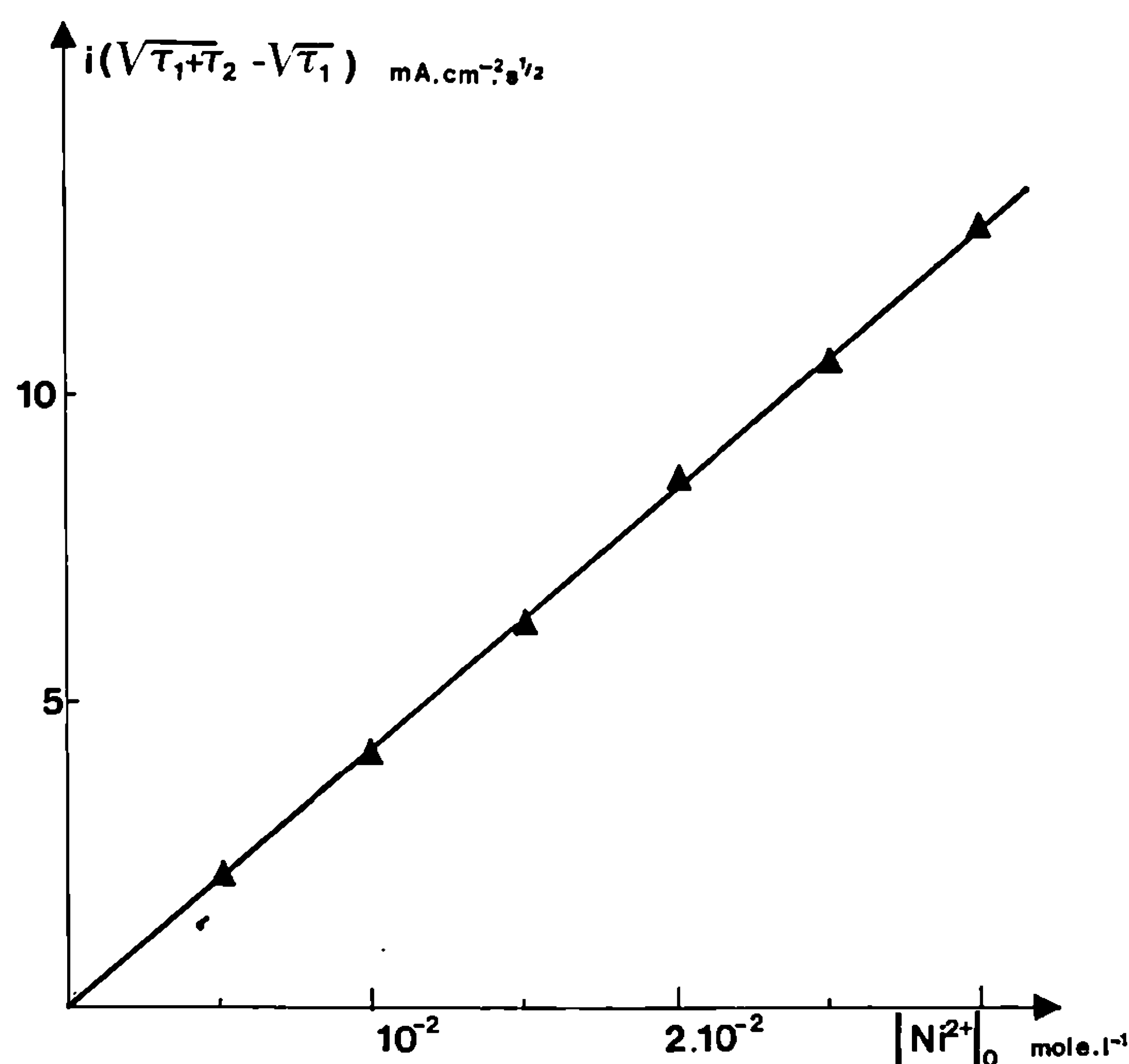


Fig. 3

Pour des pH plus élevés, la réaction C de dépôt du nickel devient prépondérante mais le faible dégagement d'hydrogène conduit à une augmentation du pH interfacial et à une précipitation d'hydroxyde. Ceci peut être évité par la présence dans le bain d'une acidité potentielle élevée (H_3BO_3 ou NH_4Cl par exemple).

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) B. Le Gorrec et J. Guitton, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1784.
(2) V. Bagotzky, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 1466.
(3) M. A. Woolf, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 481.
(4) M. von Stackelberg et M. Pilgram, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25, 1960, p. 2979.
(5) R. Landsberg, M. Geissler et S. Muller, *Z. Chem.*, 1961, p. 169.
(6) W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 36, 1961, p. 322.
(7) J. Guitton, B. Le Gorrec et J. Besson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 461.
(8) J. Matulis et R. Slizys, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1177.
(9) K. E. Heusler et L. Gaiser, *Electrochim. Acta*, 13, nº 1, 1968, p. 59.
(10) R. Wiart, *Thèse*, 1968.
(11) R. C. V. Piatti, A. J. Arvia et J. J. Podesta, *Electrochim. Acta*, 14, 1969, p. 541.
(12) R. K. Dorsch, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 195.
(13) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 17, 1963.
(14) R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworth, London, 1959.

École Nationale Supérieure d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
39-41, boulevard Gambetta,
38-Grenoble, Isère.

ÉLECTROCHIMIE. — *Visualisation, par interférométrie holographique, de l'amorce des mouvements de convection naturelle et de leurs effets, au cours de l'électrolyse du sulfate de cuivre.* Note (*) de MM. **Christian Durou** et **Jean Mahenc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'interférométrie holographique a permis de mettre directement en évidence l'apparition des courants de *convection naturelle* au début de l'électrolyse du sulfate de cuivre, les électrodes étant planes et verticales. Un courant laminaire ascendant du côté de la cathode et un courant descendant le long de l'anode, provoquent une véritable *décantation* de la solution qui s'enrichit en sulfate de cuivre au fond de la cellule et s'appauvrit en surface. En outre, ils modifient fortement le profil des couches de diffusion cathodique et anodique.

Les courants de convection naturelle apparaissant au sein d'un électrolyte sont dus à des différences de masse volumique liées à des variations locales de température ou de concentration des solutions. Dans une cellule électrolytique maintenue à température constante, les forces d'Archimède donnant naissance à ces courants sont uniquement imputables aux modifications de concentration qui accompagnent la migration des ions et les réactions d'électrode. Ce phénomène de convection provoque le brassage de l'électrolyte et perturbe l'établissement des couches de diffusion.

Ces courants, observés par plusieurs auteurs, ont été matérialisés par Ibl et Müller [1] au moyen de fines particules de colophane en suspension dans l'électrolyte et observées en fond noir.

L'interférométrie holographique nous a permis de *visualiser* les effets de ces courants naturels grâce aux modifications de concentration qu'ils provoquent dans la cellule. Ces variations de concentration se traduisent en effet, du point de vue optique, par des variations proportionnelles de l'indice de réfraction de la solution.

La technique expérimentale. — 1° *La cellule électrolytique.* — La cuve électrolytique est en verre, les faces traversées par le faisceau lumineux étant très sensiblement planes et parallèles. La figure 1 précise la forme et les dimensions (en millimètres) de la cellule utilisée.

Les électrodes planes, parallèles et verticales sont en cuivre très pur (99,99 %), microcristallin. Elles sont recouvertes d'un vernis protecteur, sauf dans la partie hachurée de la figure 1 où le métal a été soigneusement poli.

L'électrolyte est une solution acide de sulfate de cuivre :



$$\mathrm{Cu\,SO_4\,5.10^{-3}\,M + H_2\,SO_4\,5.10^{-2}\,N.}$$

Un potentiostat permet de maintenir une différence de potentiel constante, égale à 500 mV, aux bornes de la cellule, à partir de l'instant $t = 0$. La

densité de courant, variable au cours du temps, est de l'ordre de 1 mA/cm². La température est égale à 20°C.

2° *L'interféromètre.* — La figure 2 schématise le montage optique. Il s'agit d'un *interféromètre holographique par transmission,* désormais classique ([2]), dont les éléments sont précisés dans la légende.

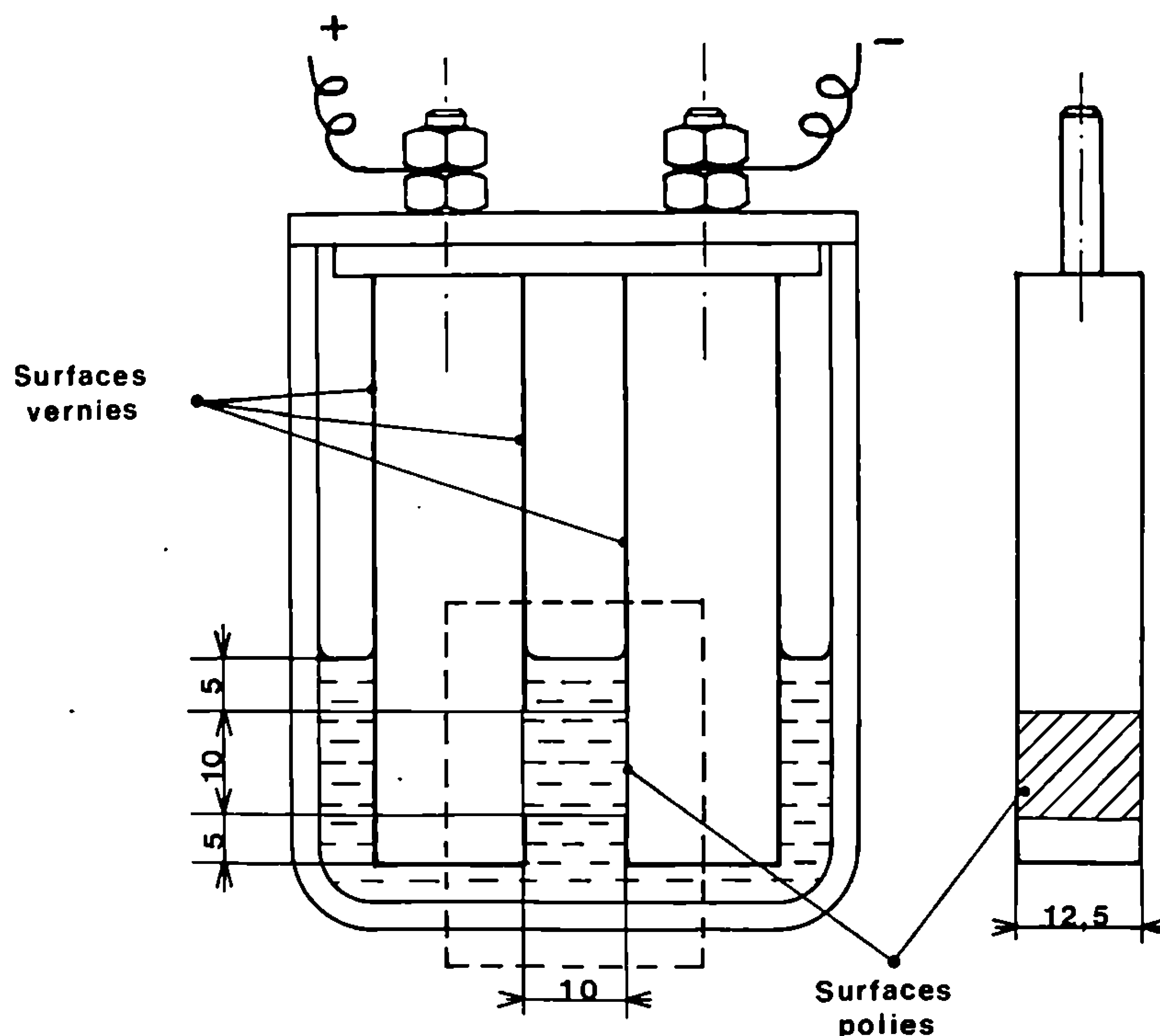


Fig. 1. — La cellule électrolytique

La lame séparatrice S permet d'obtenir le faisceau objet O et le faisceau de référence R, nécessaires à l'enregistrement d'un hologramme. L'objectif L forme l'image de la cellule électrolytique C dans un plan P situé à l'arrière de l'hologramme H. Ce dernier est enregistré alors que la cellule n'est pas en fonctionnement et que l'électrolyte est parfaitement homogène. Après traitement photographique, cet hologramme H est remis exactement dans la position où il a été enregistré, grâce à un support de précision. Si l'holo-

Explication des Planches

Fig. 3. — Interférogramme de la cuve à l'instant $t =$ 15 s

Fig. 4. — Interférogramme de la cuve à l'instant $t =$ 30 s

Fig. 5. — Interférogramme de la cuve à l'instant $t =$ 180 s

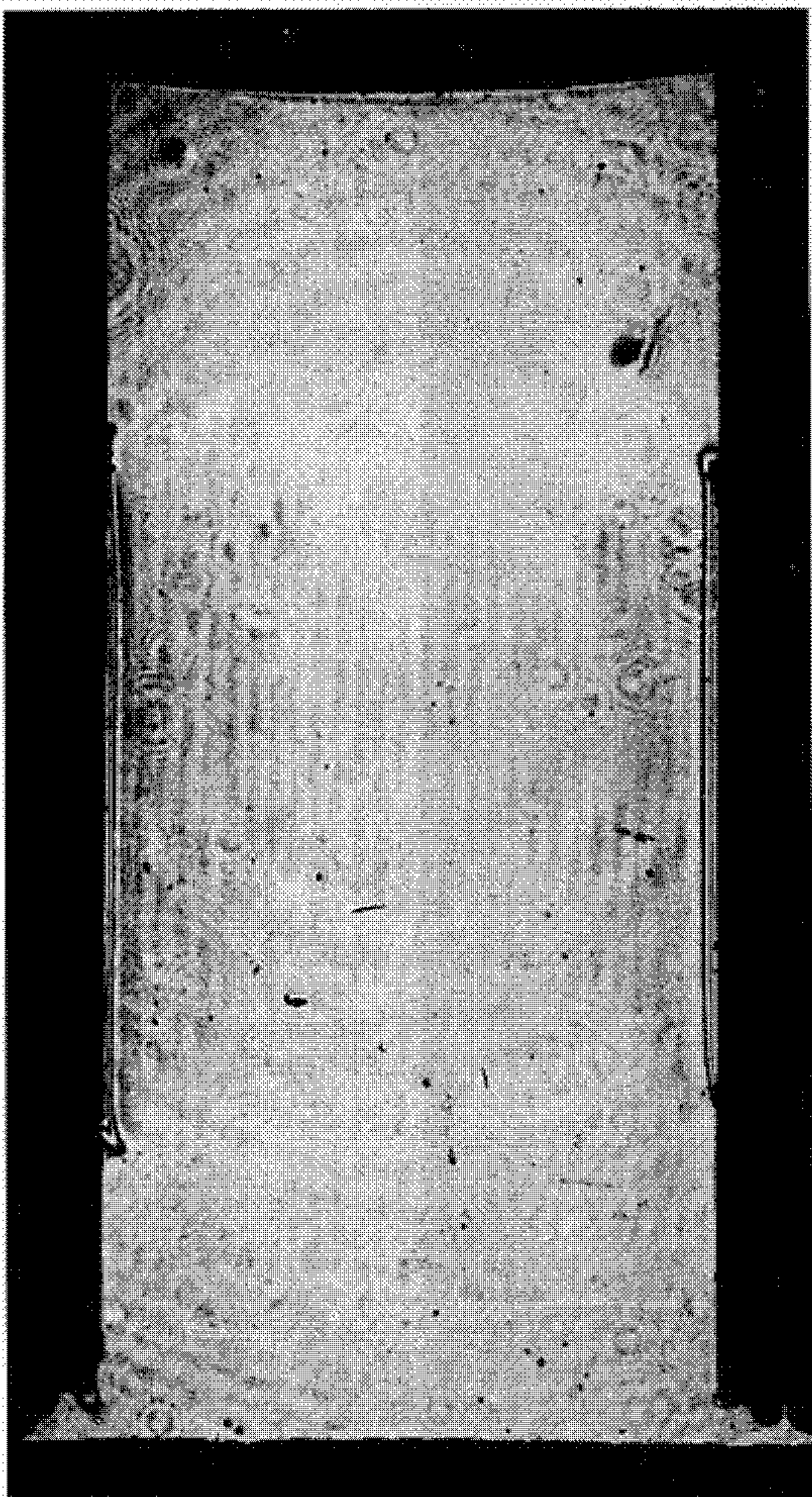


Fig. 3

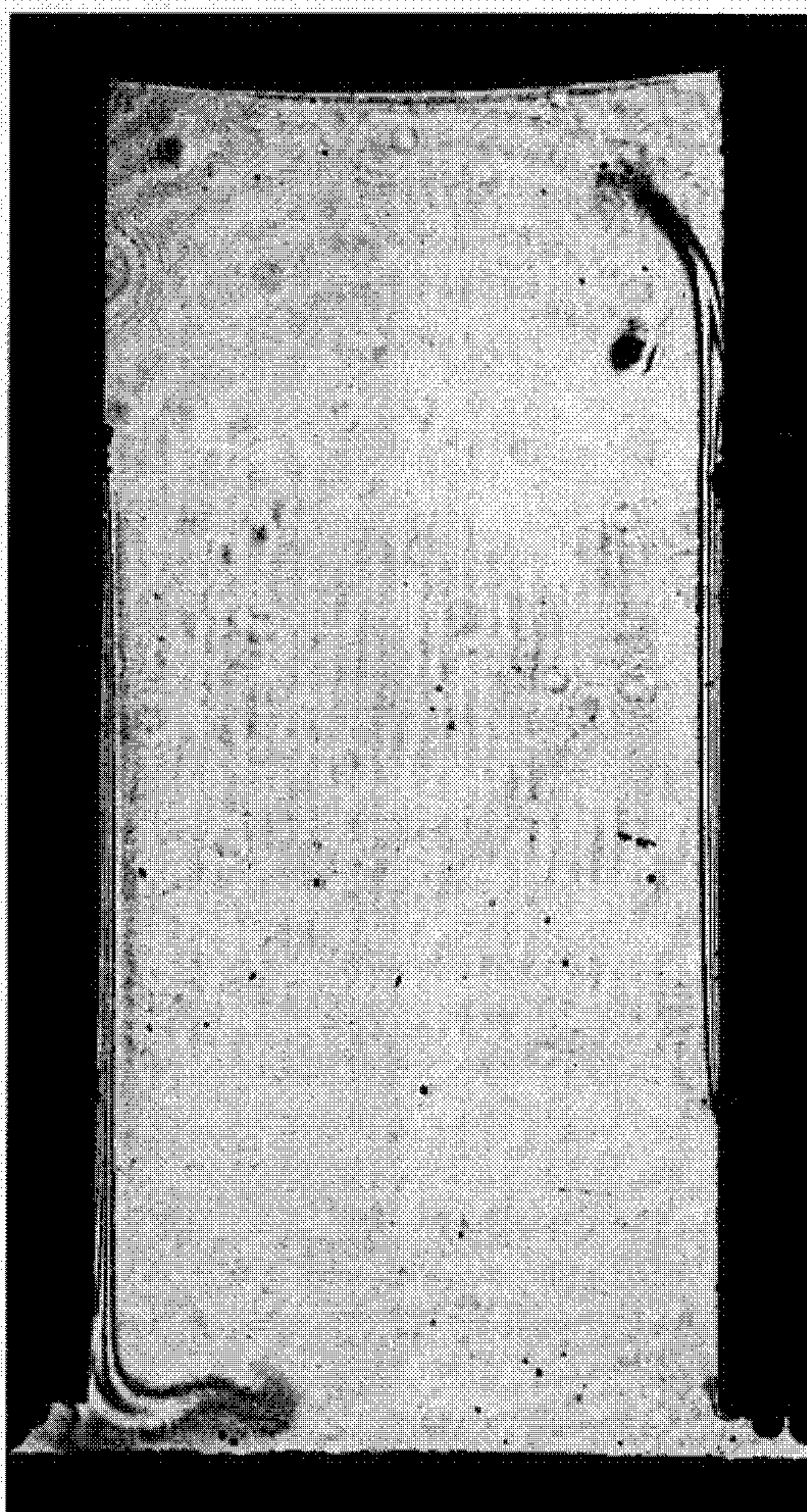


Fig. 4

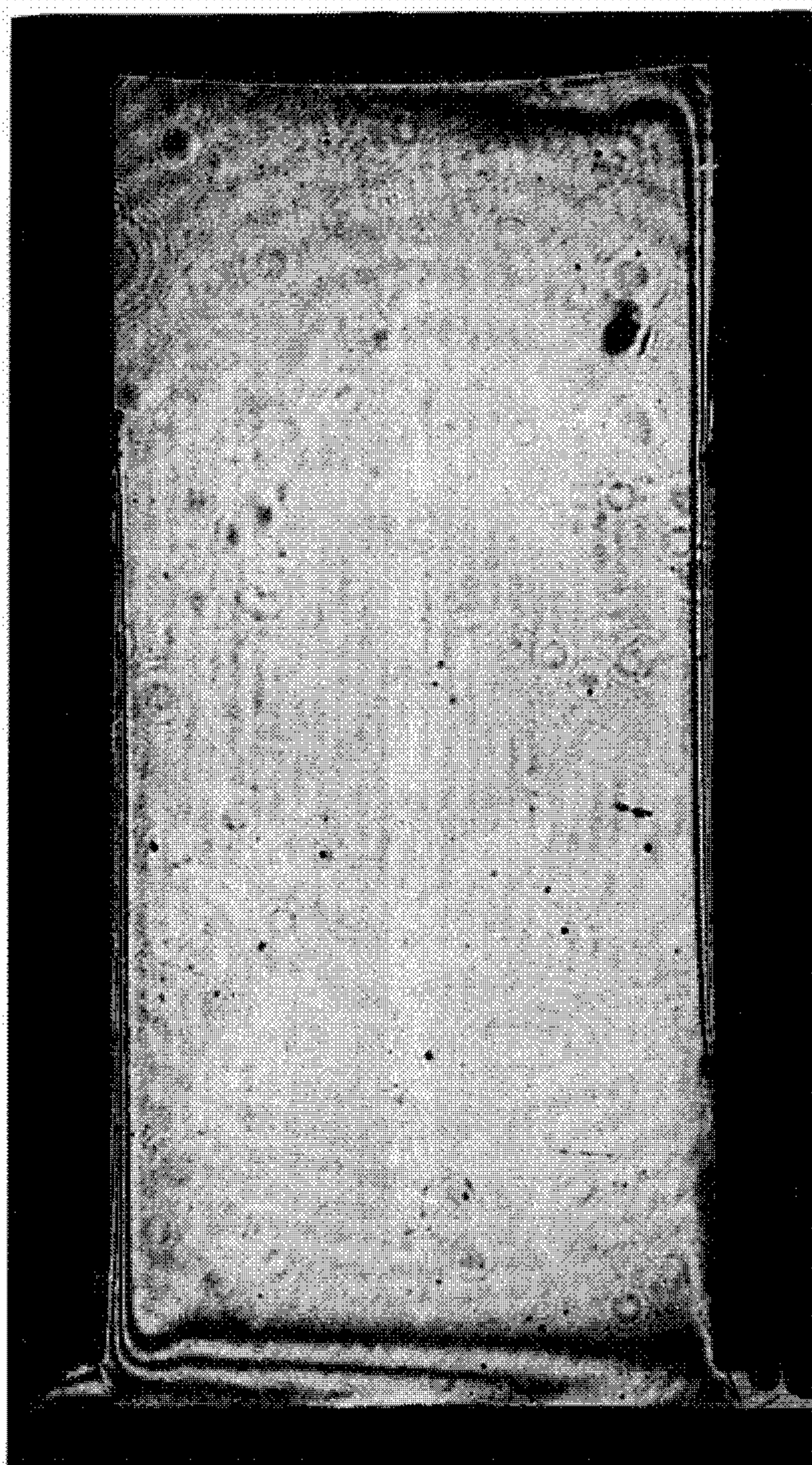


Fig. 5

gramme est éclairé par le faisceau R, le faisceau O étant supprimé, il apparaît, dans le plan P, l'image (C_0) de la cellule « au repos », mise en mémoire dans H. Si le faisceau O est rétabli, une seconde image (C_1) de la cellule vient se superposer à (C_0) dans P et, comme elles sont cohérentes, c'est-à-dire formées simultanément à l'aide du même laser, elles donnent naissance à un interférogramme.

Si (C_0) et (C_1) coïncident exactement et si l'état de l'électrolyte est inchangé depuis la prise de l'hologramme, l'état d'interférence est le même en tout point de P et on obtient un interférogramme « à teinte plate »

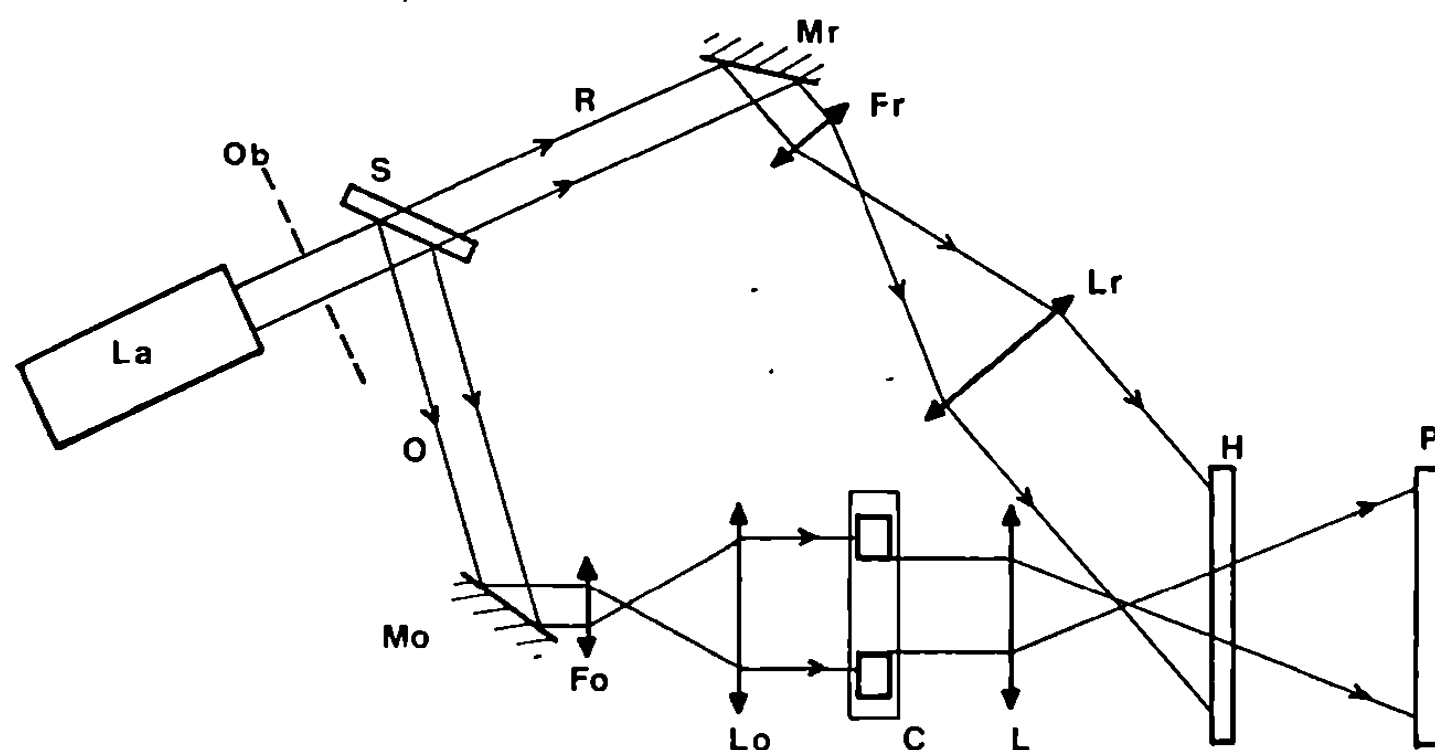


Fig. 2. — L'interféromètre holographique

La : laser He-Ne (5 mW, émission continue, λ = 6 328 Å); Ob : obturateur; S : séparatrice variable; M_r et M_0 : miroirs plans; $F_r + L_r$ et $F_0 + L_0$: systèmes afocaux destinés à augmenter le diamètre des faisceaux R et O; C : cuve électrolytique; L : objectif formant l'image de C dans le plan P; H : hologramme.

dont l'éclairement est uniforme (absence de franges). La mise en fonctionnement de la cellule se traduit par l'apparition de franges dans toute région où la concentration en sulfate de cuivre est modifiée par l'électrolyse ou par les courants de convection.

L'interférogramme est enregistré directement en plaçant une plaque photographique dans le plan P, ou en y disposant une caméra de cinéma dépourvue d'objectif. Dans ce cas on peut suivre l'évolution des phénomènes au cours du temps ([3]).

Les résultats. — Ils sont illustrés par les photographies de la planche I qui représentent la partie de la cellule encadrée en pointillé sur la figure 1. L'anode est à gauche, la cathode à droite.

La figure 3 montre l'état de la cellule à l'instant t = 15 s. Durant cette première période les couches de diffusion anodique et cathodique se sont formées régulièrement, leur épaisseur moyenne étant égale à 0,2 mm.

On note cependant une tendance de la couche anodique à descendre le long de l'électrode, alors que la couche cathodique tend à se déplacer vers le haut de la cuve.

Cette amorce de mouvement convectif se confirme nettement sur la figure 4 qui représente l'interférogramme à l'instant $t = 30$ s. La couche dense anodique a « coulé » le long de l'anode et s'est épanouie en atteignant le fond de la cuve. A la cathode, le courant ascendant s'est détaché de l'électrode, au voisinage de la surface de l'électrolyte.

La figure 5, enfin, montre l'effet de ces courants naturels de convection après 3 mn de fonctionnement : le sulfate de cuivre s'est accumulé au fond de la cuve, alors qu'en surface la solution s'est appauvrie.

Dans les conditions où nous avons opéré, les courants de convection naturelle prennent naissance après une vingtaine de secondes de fonctionnement seulement. Cette rapidité peut surprendre étant donné la faible concentration de l'électrolyte et la faible densité de courant utilisées.

Ces courants convectifs opèrent une véritable *décantation* de l'électrolyte, si bien que l'expression « concentration au sein de la solution » perd vite tout son sens. La forme même de la couche de diffusion est affectée par le phénomène, puisqu'elle présente sur l'anode la forme d'un « coin » dont la pointe est dirigée vers le haut et, sur la cathode, la forme d'un « coin » dont la pointe est dirigée vers le bas.

Conclusion. — L'interférométrie holographique permet de suivre aisément l'apparition, puis l'effet des mouvements convectifs naturels. Elle peut également s'appliquer au cas de la convection « forcée » ainsi que nous le montrerons dans une prochaine Note. Les problèmes d'agitation ou de mélange intéressant le Génie chimique pourront ainsi être étudiés sur des cuves à échelle réduite.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) N. Ibl et R. Müller, *Z. Elektrochem.*, 59, nº 7-8, 1955, p. 671.
(2) M. Françon, *Holographie*, Masson, Paris, 1970.
(3) C. Durou et R. Lefèvre, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 259.

Laboratoire d'Optoélectronique
et Laboratoire de Chimie physique
et Électrochimie,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,* 04,
Haute-Garonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Les applications de la méthode potentiocinétique à la mise en évidence de transformations dans les alliages fer-nickel au niveau des interfaces.* Note (*) de Mme **Louisette Priester**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de polarisation anodique des alliages de fer en milieu sulfurique ont déjà montré que des modifications importantes interviennent notamment dans la forme et la position du pic d'activité eu fonction des diverses phases présentes dans l'alliage. Par attaque sous potentiel contrôlé défini par la courbe potentiocinétique on peut ainsi distinguer des phases à l'échelle du microscope optique et, aussi, extraire des précipités révélés seulement à l'échelle du microscope électronique.

Nous tenterons de montrer dans cette Note que la méthode potentiocinétique peut aller au-delà en permettant de détecter des modifications de composition localisées au niveau des interfaces, sans que, pour autant, l'apparition d'une nouvelle phase ne soit détectable par d'autres méthodes, ces modifications de composition pouvant être liées à l'intervention de processus de diffusion. Les alliages fer-nickel, à teneur inférieure à 26 % en poids de nickel se prêtent particulièrement bien à une telle étude car on obtient, quelles que soient les conditions de refroidissement depuis le domaine austénitique, des structures complexes métastables signalées par Massalski ([1]) puis par Owen et Gilbert ([2]) sous le terme général de « structures massives ». Pour ces mêmes alliages, d'après le diagramme de Jones et Pumphrey ([3]), la structure à température ambiante devrait être monophasée et homogène en composition alors que les limites de phase du diagramme d'équilibre définies par Owen et Liu ([4]) ou par Ogilvie ([5]) prévoient pour certains de ces alliages une structure biphasée.

1° Le présent travail consiste en l'étude des variations du potentiel critique correspondant au maximum du pic d'activité de la courbe potentiocinétique, en fonction des différents *traitements thermiques de refroidissement* depuis la phase γ subis par des alliages fer-nickel à teneur variable.

En premier lieu pour un alliage à 4 % en poids de nickel présentant une structure « ferritique massive », soit par refroidissement lent, soit par trempe à — 60°C après austénitisation à 1150°, on obtient le même potentiel critique ($E_c = -150$ mV/ECS) que pour cet alliage recristallisé par écrouissage de 50 % à 20°C suivi d'un recuit en α à 650°. Ce traitement donne une microstructure à faciès comparable à celui du fer pur α ([7]). Ainsi le potentiel critique est insensible au seul faciès microscopique.

— *Pour les alliages de* 8 *à* 18 % *en nickel*, nous constatons, par contre, des différences de potentiel E_c en fonction de la vitesse de refroidissement (*fig.* 1). Les attaques à potentiel contrôlé effectuées sur des échantil-

lons trempés ou refroidis lentement mettent en évidence le fait que la modification des interfaces de la structure ferritique due aux traitements précédents est responsable du déplacement du maximum du pic d'activité (*fig.* 2 *a*, *b*, *c*, *d*). Notons que par attaque au potentiel E_c, les anciens joints γ peuvent apparaître, mais de façon moins prononcée que la structure ferritique (*fig.* 2 *c*); par contre, ils sont très nettement révélés par une attaque à un potentiel supérieur à E_c (*fig.* 2 *d*).

— *Au-delà de* 18 % *en nickel* les microstructures diffèrent peu avec la vitesse de refroidissement et les potentiels critiques sont identiques, par exemple E_c = — 55 mV/ECS pour l'alliage à 25 % de nickel, valeur déjà signalée dans les études précédentes ([6]).

— *A partir de* 26 % *en nickel*, l'apparition de la phase γ, détectable par rayons X, provoque à nouveau des différences bien supérieures à celles observées dans le cas des alliages de 8 à 18 % en nickel.

2° D'autre part, dans des travaux antérieurs, nous avions signalé la sensibilité du potentiel critique à l'évolution des structures métastables *au chauffage* pour des alliages de teneur en nickel voisine de 21 % [([6]), ([7]), ([8])].

— Rappelons que pour les alliages binaires fer-nickel et ternaires Fe-Ni-Co, la température de revenu à partir de laquelle se produit un déplacement du potentiel critique est bien inférieure à la température de « réversion » décelée par les méthodes macroscopiques telles que la dilatométrie ou l'analyse thermique différentielle. Les attaques au potentiel E_c effectuées sur ces alliages dès le début d'évolution de ce potentiel, conduisent à une mise en évidence de joints qui apparaissent « élargis » par rapport à ceux de la structure initiale. Notons enfin que, pour le même ordre de température, les études de diffusion préférentielle d'un radioisotope révèlent une évolution des interfaces des structures métastables fer-nickel ([9]).

— Dans les alliages Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo (acier Maraging) le potentiel E_c évolue en plusieurs étapes liées aux différents stades de la transformation au chauffage. Nous avons mis en évidence le fait que la première étape succédant à la précipitation correspond également à un phénomène localisé aux interfaces comme le révèlent les attaques à potentiel contrôlé ([8]).

Explication de la Planche

Fig. 1. — Courbes de polarisation anodique des alliages fer-nickel à 8 % en poids de nickel austénitisés à 1150°

- - - - - échantillon refroidi à 150°/h ——— échantillon trempé à — 60°

Fig. 2. — Micrographies de l'alliage à 8 % en poids de nickel après attaques de 5 s à potentiel contrôlé :

(*a*) et (*c*) : Échantillon refroidi lentement; $E_{attaque}$ = — 145 mV/ECS (*a* : G × 200; *c* : G × 320)

(*b*) : Échantillon trempé; $E_{attaque}$ = — 125 mV/ECS (G × 200)

(*d*) : Échantillon refroidi lentement; $E_{attaque}$ = — 125 mV/ECS (G × 200)

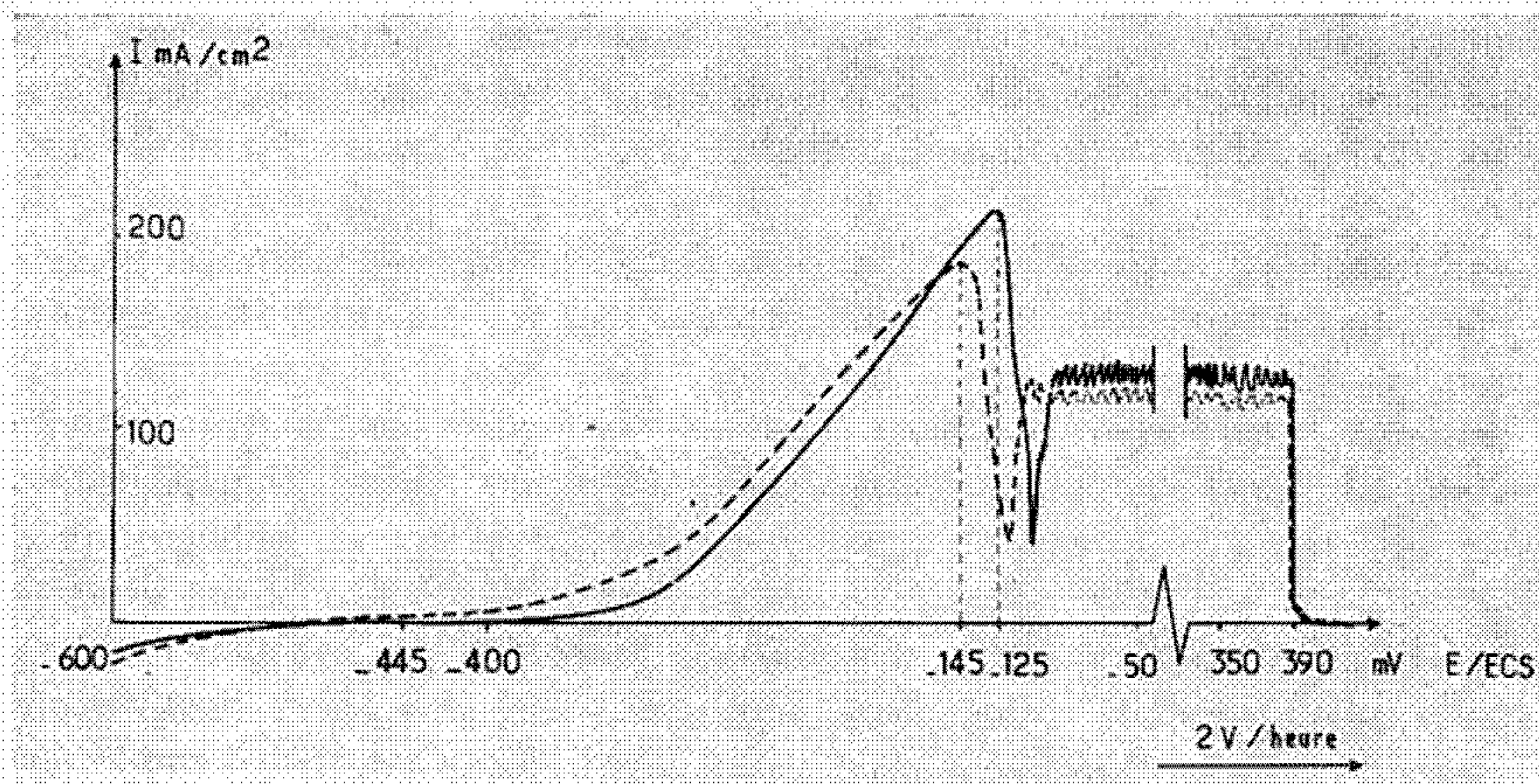
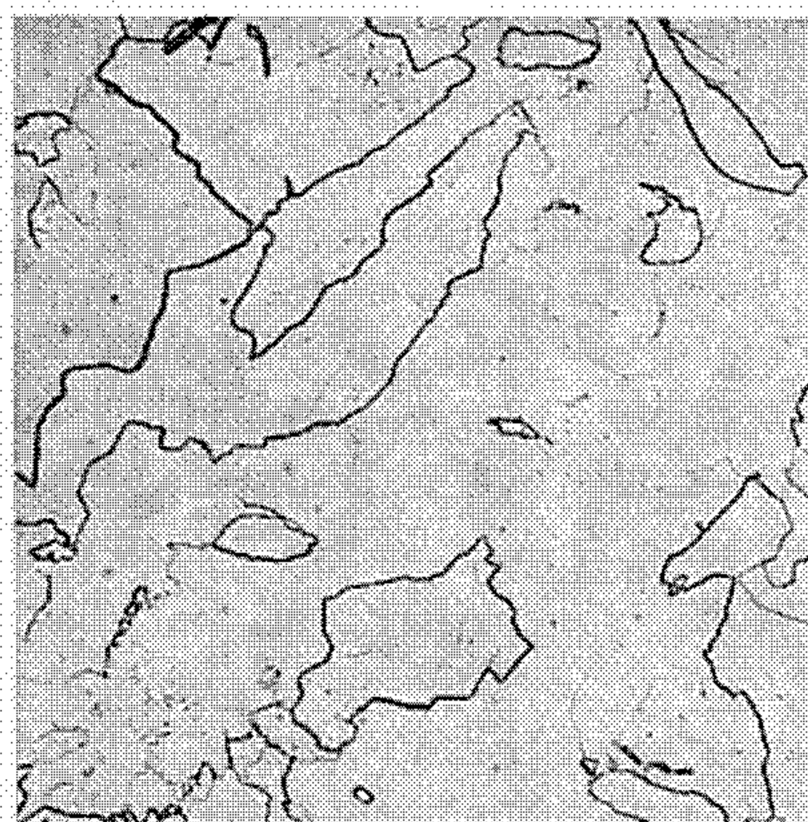
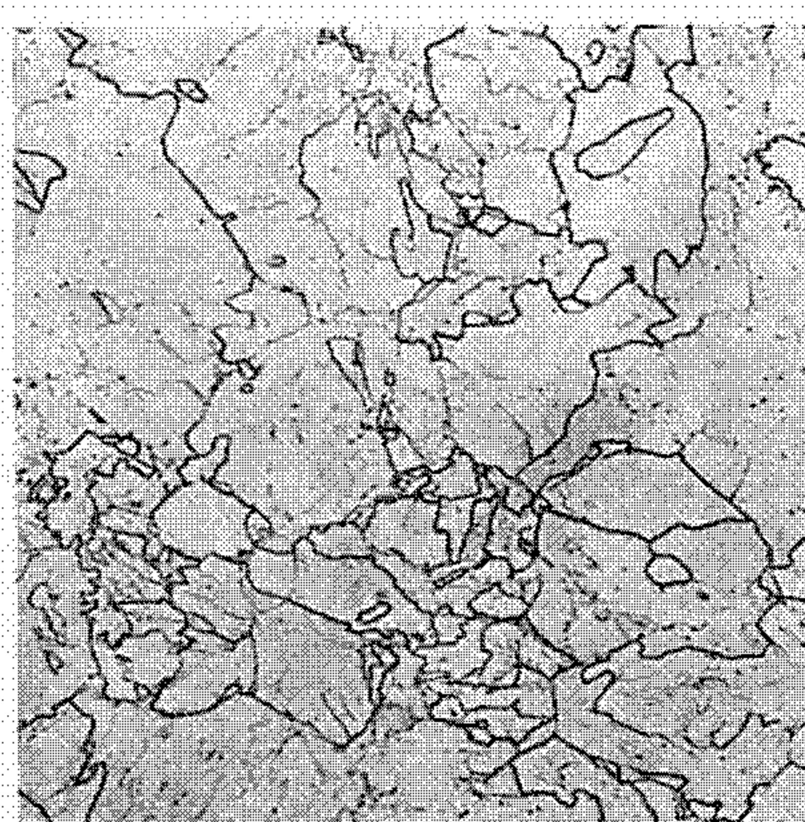


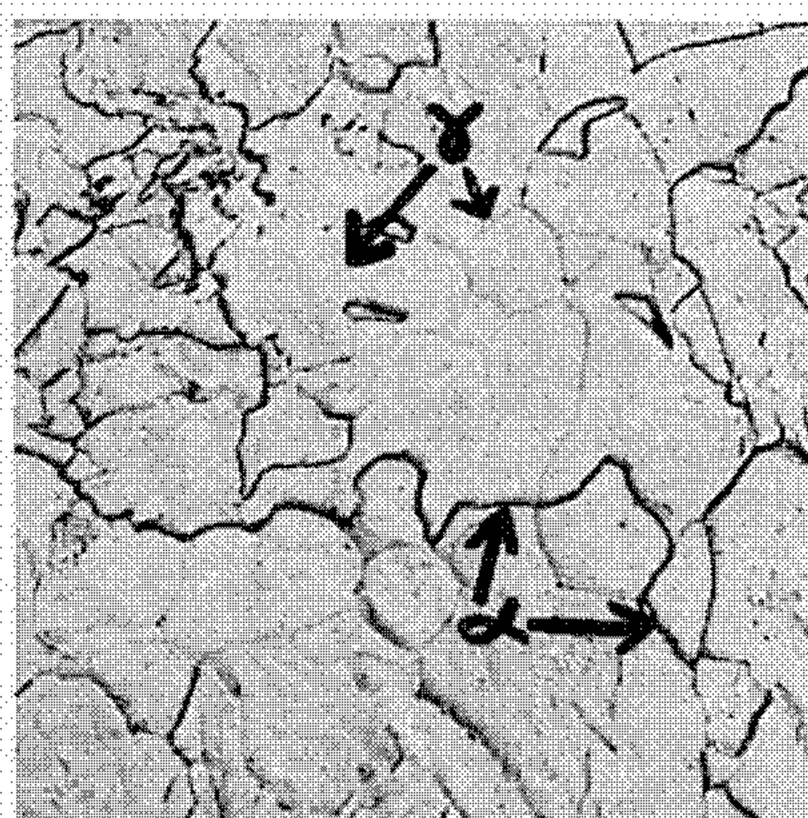
Fig. 1



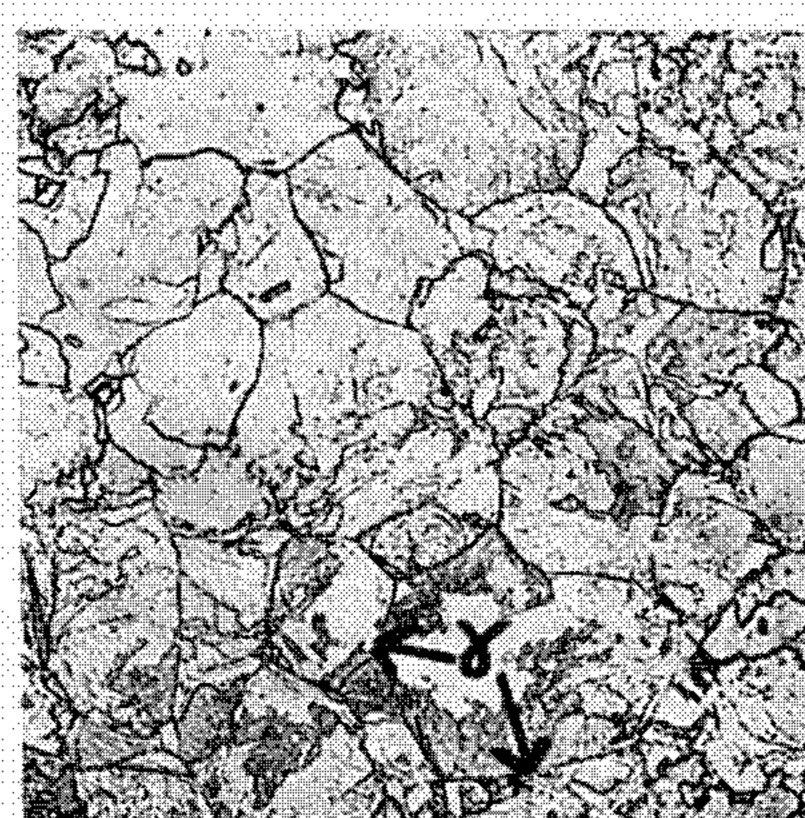
(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

Fig. 2

3° Tous ces résultats concernant les transformations au refroidissement et au chauffage des structures « massives » des alliages fer-nickel, avec ou sans additions, mettent en évidence l'intervention dans certaines conditions d'un processus de diffusion limité aux interfaces.

— *Au refroidissement*, ce mécanisme semble intervenir si les conditions suivantes sont remplies : d'une part, l'alliage doit avoir une teneur telle qu'il se situe dans le domaine biphasé défini à température ambiante par les diagrammes d'équilibre; d'autre part, la température de transformation au refroidissement doit être suffisamment élevée pour que cette diffusion soit appréciable (la vitesse de refroidissement ne joue plus sur les microstructures au-delà de 16/18 % en nickel).

— *Au chauffage*, les processus de diffusion aux interfaces apparaissent comme étroitement liés aux évolutions structurales, telles qu'elles sont révélées par les études de diffusion. Deux faits importants sont à souligner :

D'une part, l'évolution des microstructures se manifeste après des temps de maintien prolongé aux températures relativement basses contrairement au déplacement du potentiel qui se produit pour ces mêmes températures, par chauffage anisotherme.

D'autre part, la microstructure d'un alliage à 4 % en poids de nickel ne se modifie pratiquement pas tant que n'est pas atteinte une température voisine de la limite inférieure du domaine biphasé défini par les diagrammes d'équilibre.

Ces deux remarques nous permettent d'avancer l'hypothèse que tout changement continu de l'énergie interfaciale nécessite l'intervention d'un processus diffusionnel aux interfaces.

En conclusion, cette étude montre que la méthode potentiocinétique permet, non seulement de mettre en évidence des phases par attaque à potentiel contrôlé, mais de suivre quantitativement l'évolution de microstructures dans des systèmes où les premières étapes de leurs transformations au niveau des interfaces font toujours l'objet de controverses.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) T. B. Massalski, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 243-253.
(2) W. S. Owen et A. G. Gilbert, *J. I. S. I.*, 196, 1960, p. 141-149.
(3) F. W. Jones et W. I. Pumphrey, *J. Iron and Steel Inst.*, 163, 1949, p. 121-131.
(4) W. S. Owen et Y. H. Liu, *J. Iron and Steel Inst.*, 163, 1949, p. 132.
(5) J. I. Goldstein et R. E. Ogilvie, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1963, p. 1083.
(6) E. Jolles, Mme L. Priester, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mem. scient. Rev. Met.*, 67, n° 4, 1970, p. 261-276.
(7) E. Jolles, M. Aucouturier et P. Lacombe (à paraître).
(8) Mme L. Priester, *Mem. scient. Rev. Met.*, 67, n° 11, 1970, p. 707-716.

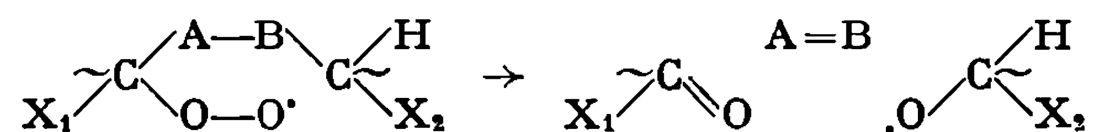
Laboratoire de Métallurgie,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 410-415,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mécanisme d'isomérisation des radicaux peroxyle intervenant dans la dégradation oxydante des composés organiques à température ordinaire.* Note (*) de MM. **Jean Marchal** et **Ladislav Valko**, présentée par M. Georges Champetier.

Un mécanisme en trois étapes, débutant par une réaction d'isomérisation des radicaux peroxyle, est proposé pour expliquer des coupures observées lors de la dégradation oxydante de polymères et petites molécules à température ordinaire.

Grâce à l'emploi de la technique d'amorçage par irradiation γ, J. Marchal et coll. [(1) à (9)] ont trouvé que les réactions de peroxydation de divers composés organiques, polymères et molécules modèles, comprennent, dès 25°C, des coupures inexplicables par la décomposition de radicaux alcoxyle qui proviendraient de réactions bimoléculaires de radicaux peroxyle secondaires et tertiaires ou de la décomposition d'hydroperoxydes et diperoxydes.

Dans tous les cas, le bilan de ces coupures peut être décrit par un schéma global fondé sur la décomposition monomoléculaire de radicaux peroxyle, selon un mécanisme homolytique restant à élucider (1) :



Ce schéma s'applique aux résultats d'expériences réalisées, jusqu'à présent, sur les solutions aqueuses de polyoxyéthylène (2), di- et triéthylèneglycol (3), sur les solutions chloroformiques de polyoxyéthylène (4), dioxanne (5), polyoxypropylène (6), polytétrahydrofuranne, polypropylène et 1.3.5-triméthylcyclohexane (7), polystyrène (8), et finalement, sur le polyoxyéthylène (9) et le dioxanne (5) sans solvant. Dans ces exemples :

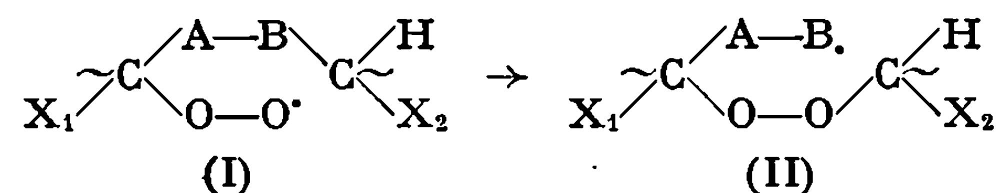
X_1 et (ou) $X_2 = H, CH_3, C_6H_5$,
A et (ou) B $= CH_2, CH(CH_3), O, CH(C_6H_5)$.

Le fait essentiel, mis en évidence par ces expériences, est que la décomposition des radicaux peroxyle avec rupture du squelette moléculaire est déjà compétitive à 25°C par rapport à la réaction d'arrachement d'atome d'hydrogène, alors que l'on admet généralement que cette compétition ne peut devenir importante qu'à des températures nettement plus élevées (flamme froide notamment).

Le but de la présente Note est d'expliquer la décomposition des radicaux peroxyle à température ordinaire par un mécanisme en trois étapes dont la première, qui est déterminante, est une réaction d'isomérisation.

Première étape. — L'attaque de la liaison B—C par l'électron célibataire occupant l'orbitale $2p\pi$ de l'oxygène du radical peroxyle entraîne la rupture de cette liaison et l'établissement d'une liaison O—C par trans-

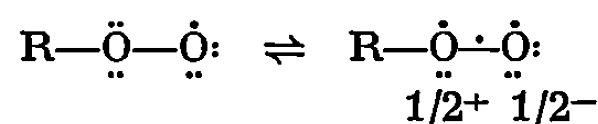
fert du fragment moléculaire. L'incorporation d'un pont peroxydique dans le squelette moléculaire est donc le résultat de la réaction d'isomérisation proposée :



Plus précisément, cette première étape peut être décrite comme étant du type interaction par transfert de charge ([10]) entre la plus haute orbitale moléculaire occupée du radical peroxyle et l'orbitale antiliante $2p\sigma^*$ correspondant à la liaison B—C.

On sait qu'en général la réactivité des radicaux peroxyle dans les réactions de recombinaison ([11]) et d'arrachement d'hydrogène ([12]) est beaucoup plus petite que celle des radicaux alcoxyle. A première vue, cette différence n'est pas mise en évidence par les représentations conventionnelles R—Ö—Ȯ: et R—Ȯ: des structures électroniques de ces deux types de radicaux selon le modèle de Lewis de répartition des électrons par paires. Ces représentations montrent en effet des répartitions électroniques équivalentes, avec localisation de l'électron libre sur l'atome d'oxygène terminal.

La représentation des radicaux peroxyle sous la forme résonnante :



construite en fonction de la répartition des électrons selon le modèle du double quartet de Linnett ([13]) est plus conforme aux propriétés observées. C'est pourquoi, nous l'avons adoptée pour calculer ([14]) l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation, décrite ci-dessus, par les méthodes empiriques fondées sur l'analyse des énergies de liaison.

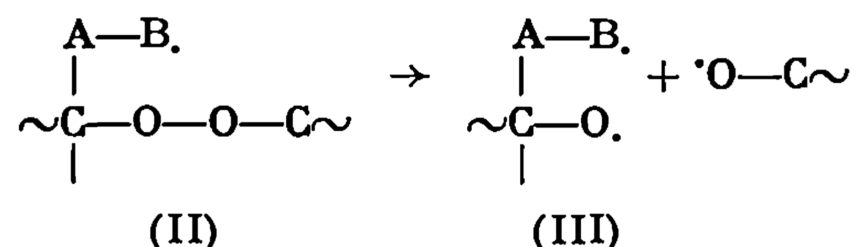
Par rapport à la représentation des radicaux peroxyle selon Lewis dans laquelle il n'y a qu'un seul électron célibataire ou valence libre, la représentation selon Linnett est caractérisée par un électron libre sur chaque oxygène et par une liaison par trois électrons entre ces atomes. Les conséquences de cette distribution sont :

1° plus grande énergie de liaison entre les atomes d'oxygène et liaison plus courte entre ces atomes;

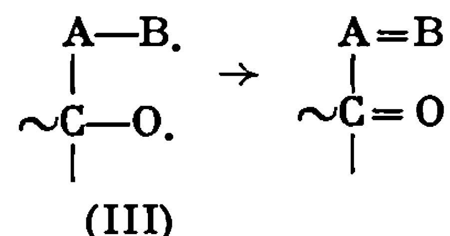
2° plus faible densité de charge électronique, correspondant à l'électron non apparié, sur l'oxygène terminal : d'où réactivité moindre. Une représentation du même type étant impossible pour les radicaux alcoxyle car l'oxygène porteur de la valence libre n'est pas relié à un atome porteur de doublet libre d'électrons, on comprend alors l'origine des différences observées entre les réactivités des deux espèces de radicaux. Au sens de Linnett, les radicaux peroxyle sont « saturés » tandis que les autres sont « insaturés »;

3° plus grande délocalisation des charges, conduisant à des charges formelles de signes opposés sur les atomes d'oxygène. Cette répartition favorisée par la polarité du milieu doit se traduire par un moment dipolaire relativement élevé des radicaux peroxyle, conclusion conforme aux résultats expérimentaux ([15]) inexplicables à partir de la représentation de Lewis. L'interaction de ce moment dipolaire avec celui de la liaison B—C est importante dans la réaction d'isomérisation décrite ci-dessus.

Deuxième étape. — Rupture de la liaison peroxydique, induite par interaction par transfert de charge entre la valence libre de l'atome B et cette liaison ([16]), selon un mécanisme du même type que dans la première étape :



Troisième étape. — Décomposition homolytique de la liaison A—C du biradical (III) avec formation d'une liaison π dans chaque fragment :



La durée de vie du biradical (III) doit être courte ([17]) par suite de l'énergie de résonance élevée associée à chacun des produits de la réaction et déjà présente partiellement dans l'état de transition de la rupture.

(*) Séance du 7 juin 1971.

([1]) (a) J. Marchal, *Radiation Research*, p. 327, édité par G. Selini, North Holland, 1967 : *Proceedings of the 3rd International Congress of Radiation Research*, Cortina d'Ampezzo, 1966; (b) J. Marchal, *The mechanisms of Pyrolysis, Oxidation and Burning of Organic Materials* (sous presse) : *Proceedings of the NBS 4th Materials Research Symposium*, Gaithersburg, U. S. A., 1970.

([2]) (a) C. Crouzet, *D. Sc.*, Strasbourg, 1966; (b) C. Decker, *D. Sc.*, Strasbourg, 1967; (c) C. Decker et J. Marchal, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 5, 1969, p. 231; (d) C. Decker et J. Marchal, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 990.

([3]) *Voir* ([2b]).

([4]) (a) F. Gugumus, *D. Sc.*, Strasbourg, 1965; (b) F. Gugumus et J. Marchal, *J. Polym. Sc.*, 16, Part C, 1968, p. 3963; (c) J.-C. Gondet, C. Crouzet et J. Marchal, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 5, 1969, p. 249.

([5]) C. Decker et J. Marchal, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1102.

([6]) (a) J.-C. Gondet, *D. Ing.*, Strasbourg, 1969; (b) J.-C. Gondet et J. Marchal, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 5, 1969, p. 255.

([7]) C. Thomassin et J. Marchal, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 5, 1969, p. 245.

([8]) (*a*) M. Abadie et J. Marchal, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 520; (*b*) M. Abadie et J. Marchal, *Makromol. Chemie*, 141, 1971, p. 299.

([9]) G. Philis, *D.* 3e *cycle*, Strasbourg, 1966.

([10]) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 811.

([11]) P. D. Bartlett et G. Guaraldi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4799.

([12]) C. Walling et V. P. Kurkov, *Ibid.*, 89, 1967, p. 4895.

([13]) (*a*) J. W. Linnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2643; (*b*) J. W. Linnett, *The Electronic Structure of Molecules*, Methuen Co. Ltd., London, 1964.

([14]) L. Valko, J. Marchal et V. Laurinc (à paraître).

([15]) G. E. Zaikov et Z. K. Majzus, *Doklady Akad. Nauk.*, 150, 1963, p. 116.

([16]) K. Tokumaru et O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 333.

([17]) S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 34; 1961, p. 521.

J. M. :
C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin;
L. V. :
Institut de Physicochimie de l'Université Technique de Slovaquie, Bratislava, Tchécoslovaquie.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Pentacoordination : Préparation et étude du dinitrotris (triméthylphosphine) nickel (II).* Note (*) de Mmes **Arlette Merle**, **Michèle Dartiguenave** et M. **Yves Dartiguenave**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau complexe pentacoordiné du nickel (II) et de la triméthylphosphine, le dinitrotris (triméthylphosphine) nickel (II) est préparé. Sa caractérisation et son étude sont faites en parallèle avec celles du complexe tétracoordiné correspondant le dinitrobis (triméthylphosphine) nickel (II).

Le nickel (II) donne facilement avec les phosphines tertiaires de nombreux complexes pentacoordinés, diamagnétiques de formule $Ni(PR_3)_3X_2$ lorsque X = CN, Cl, Br, I. Par contre, Meek et coll. ([1]), Jensen et coll. [([2]), ([3])] ont conclu de leurs travaux que ces complexes n'existaient pas lorsque X = NCS et NO_2.

Or nous avons signalé très récemment ([4]) pour la première fois, la préparation et la caractérisation du complexe pentacoordiné $Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$.

Ceci nous a donc amenés à essayer de préparer le complexe analogue $Ni[P(CH_3)_3]_3(NO_2)_2$, dont nous exposerons ici la synthèse et la caractérisation. Comme dans le cas du coordinat NCS, nous comparerons les propriétés de ce complexe avec celles du composé tétracoordiné correspondant $Ni[P(CH_3)_3]_2(NO_2)_2$, dont l'existence a été signalée par Dahl ([2]).

Mode d'obtention et dosage. — 1° $Ni[P(CH_3)_3]_2(NO_2)_2$: le dinitrobis (triméthylphosphine) nickel (II) est préparé suivant la méthode proposée par Jensen et Dahl ([2]). On obtient une poudre jaune, stable. Le dosage effectué par les mêmes méthodes que précédemment ([4]) donne le résultat suivant :

Théorique (%) : C 23,80; H 5,99; N 9,24; Ni 19,47.
Expérim. (%) : C 24,08; H 6,06; N 9,05; Ni 19,25.

2° $Ni[P(CH_3)_3]_3(NO_2)_2$: le dinitrotris(triméthylphosphine) nickel (II). A 10^{-2} mole de nitrite de nickel dissous dans 10 ml de dichlorométhane, on ajoute en agitant sous atmosphère inerte 6.10^{-2} mole de triméthylphosphine. On laisse refluer 1 h sous azote. La solution, marron-rouge, laisse précipiter un composé brun rouge, instable, qui est séché sur du chlorure de calcium à l'abri de la lumière. En effet, laissé à l'air, ce complexe perd immédiatement sa phosphine et vire au jaune en donnant le complexe tétracoordiné. Cette grande instabilité explique la difficulté que nous avons rencontrée pour obtenir un dosage correct. Les résultats obtenus sont les suivants :

Théorique (%) : C 28,49; H 7,12; N 7,38; Ni 15,56.
Expérim. (%) : C 26,95; H 6,99; N 7,41; Ni 15,20.

TABLEAU

Composé	$Ni[P(CH_3)_3]_2(NO_2)_2$	$Ni[P(CH_3)_3]_3(NO_2)_2$
Stabilité	Stable	Instable à 25°C Stable à froid
Couleur	Jaune	Marron-rouge
Fusion (°C)	165-170	Décomposé
Masse molaire (g)	325 (théor. 303)	390 (théor. 379)
$\mu_{eff\,25°C}$ (MB)	0,38	0,65
Moment dipolaire (debye)	3,8	Décomposé
Conductibilité ($\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$).	$0,9.10^{-6}$	Décomposé
Infrarouge	$\nu_s(NO_2) = 1140\ cm^{-1}$ $\delta(NO_2) = 820$ » $\nu(Ni—N) = 415$ » $\nu(Ni—P) = 377$ »	Décomposé

CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS. — Le tableau rend compte des résultats obtenus. Les spectres électroniques sont reproduits sur la figure.

Ce tableau met en évidence la très faible stabilité du complexe pentacoordiné. Il est beaucoup plus instable que le complexe correspondant obtenu avec le sulfocyanure. De ce fait, son étude est plus délicate et doit toujours être effectuée en présence d'un excès de phosphine.

Les deux complexes préparés sont monomères et diamagnétiques. Leur analyse est en accord raisonnable avec les formules proposées.

La spectroscopie infrarouge, en montrant la présence de la liaison Ni—N prouve que le complexe tétracoordiné $Ni[P(CH_3)_3]_2(NO_2)_2$ est du type nitro (N atome donneur) et non nitrito (O atome donneur). L'étude du complexe pentacoordiné n'a pas donné, jusqu'à présent, de résultats satisfaisants car il se décompose. Cette étude sera reprise à basse température.

Comme le montre la figure, les spectres électroniques, enregistrés à l'état solide et en présence de phosphine en excès dans le cas du complexe pentacoordiné sont différents et, de ce fait, peuvent servir à caractériser les deux complexes. Cependant, contrairement à $Ni[P(CH_3)_3]_3(CN)_2$ et $Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$, la spectroscopie électronique ne permet pas d'estimer la pureté du complexe, c'est-à-dire de se rendre compte si le composé est partiellement décomposé suivant la réaction

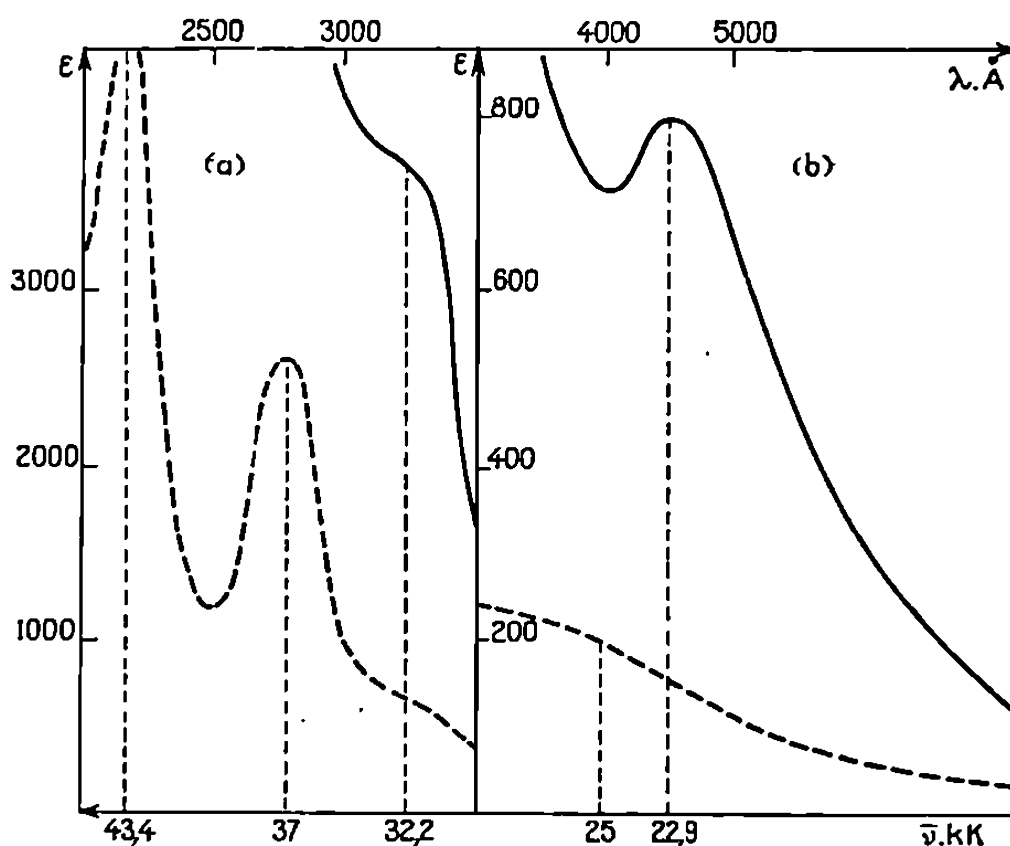


$$Ni[P(CH_3)_3]_3X_2 \rightleftharpoons Ni[P(CH_3)_3]_2X_2 + P(CH_3)_3.$$

Ceci est dû à l'existence d'une intense bande de transfert de charge, située aux environs de 32 000 cm^{-1}, propre au coordinat NO_2, qui est donc présente quel que soit le type de coordination du complexe.

La transition de type champ des coordinats, relevée à 22 900 cm^{-1} dans le complexe pentacoordiné possède une énergie plus voisine de celle observée dans le cas de $Ni[P(CH_3)_3]_3(CN)_2$ (25 700 cm^{-1}) que dans le cas de

$Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$ (18 700 cm^{-1}). Ceci constitue, d'après Goodgame et Hitchman ([5]), un argument en faveur d'une structure de type nitro, car le coordinat nitrito aurait créé un champ de coordinat plus faible et très voisin de celui de NCS.



(*a*) Absorption électronique à 295°K du $Ni[P(CH_3)_3]_2(NO_2)_2$ (- - - -) et du $Ni[P(CH_3)_3]_3(NO_2)_2$ (———) (ε de 0 à 4 000).

(*b*) Id. (ε de 0 à 800).

L'énergie de cette transition nous permet donc de classer le complexe nitré dans la série des complexes pentacoordinés $Ni[P(CH_3)_3]_3X_2$, entre les complexes $Ni[P(CH_3)_3]_3(CN)_2$ et $Ni[P(CH_3)_3]_3(NCS)_2$, c'est-à-dire en parfait accord avec les positions respectives des différents coordinats dans la série spectrochimique : $CN > NO_2 > NCS > P(CH_3)_3 > Cl > Br > I$.

L'étude approfondie de la structure électronique de ces deux complexes est encore en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 26 avril 1971.

([1]) E. C. Alyea et D. W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1970, p. 5761.
([2]) K. A. Jensen et O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1044.
([3]) O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 2342.
([4]) A. Merle, M. F. Obier, M. Dartiguenave et Y. Dartiguenave, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1956; A. Merle, M. Dartiguenave et Y. Dartiguenave, Publications en cours.
([5]) D. M. L. Goodgame et M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1389.

Laboratoire de Chimie Minérale
et Structurale,
associé au C. N. R. S.,
Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence de la macle du chlorure de lanthane heptahydraté.* Note (*) de Mlle **Catherine Brouty** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

La Cl_3, 7 H_2O, groupe de symétrie P 1, présente une macle donnant, à certains clichés de rayons X, l'apparence d'une symétrie monoclinique.

Nous avons abordé cette étude en contrôlant, par analyse chimique, la formule des cristaux obtenus. Nous avons trouvé, conformément aux résultats proposés par Ivanov [1], La Cl_3, 7 H_2O et non La Cl_3, 6 H_2O comme le mentionnaient Iveronova, Tarasova et Umanskij [2].

Ces derniers lui attribuent le groupe de symétrie P $\bar{1}$. Par contre, Ivanov [1] propose les groupes C *m* ou C 2. Une première étude aux rayons X des cristaux a été effectuée sur chambre de Weissenberg avec la radiation K_α du cuivre. Par rotation suivant l'axe $\vec{b}_t$, nous avons obtenu les clichés de cristal tournant et les strates *h0l*, *h1l* et *h2l*, ces dernières étant réalisées en équi-inclinaison. Nous avons ainsi mis en évidence une maille simple triclinique de paramètres :

$$a_t = 8{,}04\ \text{Å},\quad b_t = 8{,}19\ \text{Å},\quad c_t = 9{,}21\ \text{Å},$$
$$\alpha_t = 72^\circ,\quad \beta_t = 71^\circ,\quad \gamma_t = 79^\circ 30',\quad Z = 2.$$

Comme le mentionne Iveronova [2], on peut déduire de cette maille triclinique une maille double pseudomonoclinique définie par la matrice

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_M \\ \vec{b}_M \\ \vec{c}_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_t \\ \vec{b}_t \\ \vec{c}_t \end{pmatrix}.$$

Les paramètres de cette maille, après affinement sur diagramme de Seeman-Bohlin (λ Cu K_α) sont les suivants :

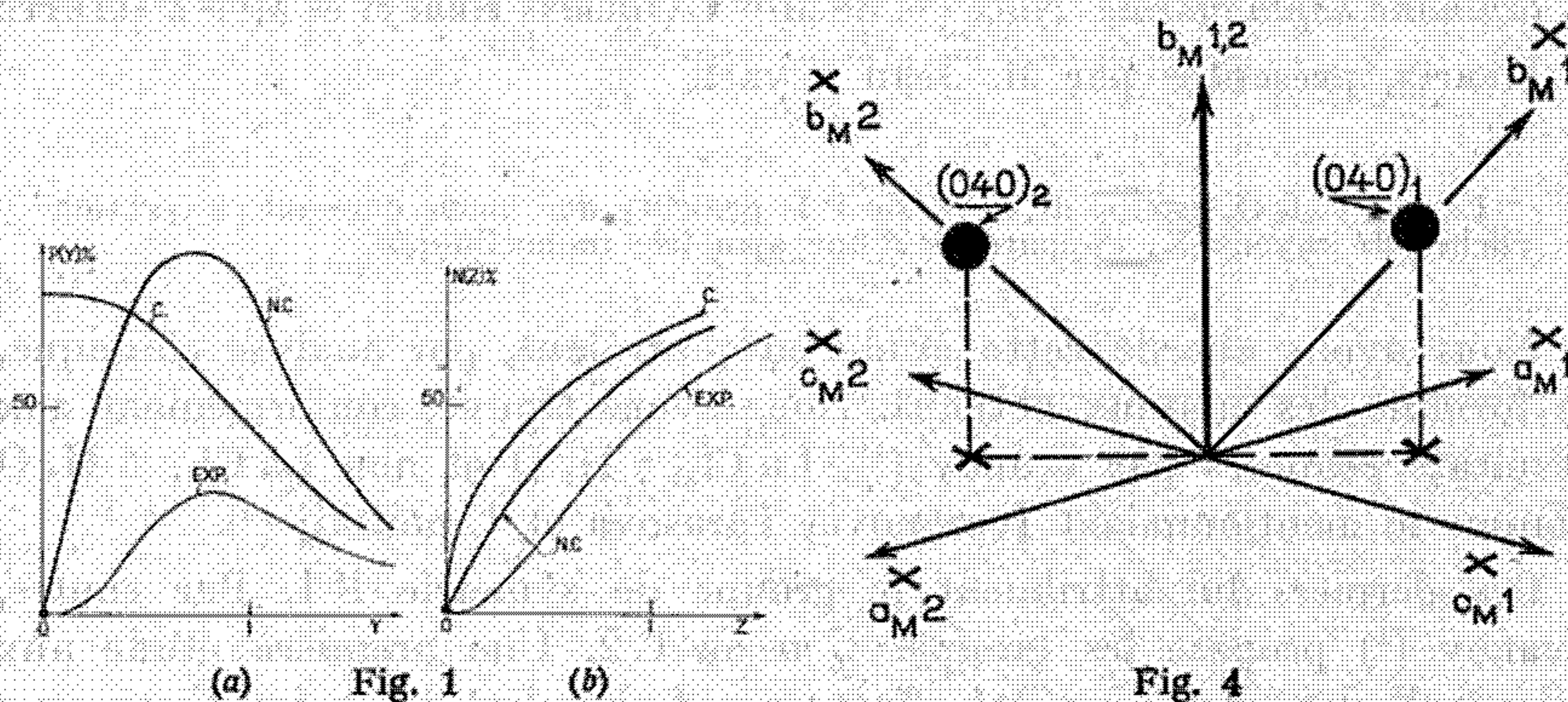
$$a_M = 12{,}17\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad b_M = 10{,}69\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c_M = 9{,}32\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\alpha_M = 95^\circ 55' \pm 10',\quad \beta_M = 113^\circ 35' \pm 10',\quad \gamma_M = 86^\circ 45' \pm 10',\quad Z = 4.$$

La maille ainsi définie, à base centrée, entraîne les extinctions pour

$$h_M + k_M = 2n + 1.$$

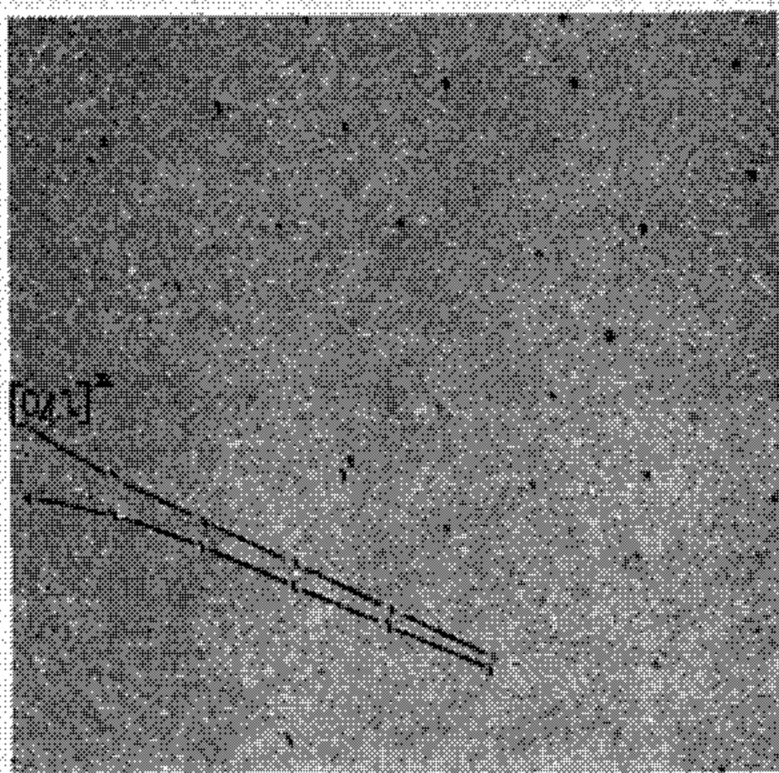
Nous avons utilisé les méthodes statistiques de Ramachandran [3] d'une part, Howells, Philips, Rogers [4] d'autre part, pour la recherche d'un centre de symétrie. Le calcul mené à partir des intensités mesurées et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, des strates $h_M\, 0\, l_M$ et

$h_M\,k_M\,0\,(\lambda_{Mo})$, soit 300 réflexions, permet de conclure, sans ambiguïté au groupe non centré P 1 (*fig.* 1). Ceci est en désaccord avec les résultats de Iveronova [2], mais confirme les observations de Ivanov [1], qui signale un effet piézoélectrique. Par contre, les paramètres ci-dessus montrent



(*a*) Fig. 1 (*b*) Fig. 4

Fig. 1. — (*a*) Courbe de Ramachandran; (*b*) Courbe de Philips et Howells



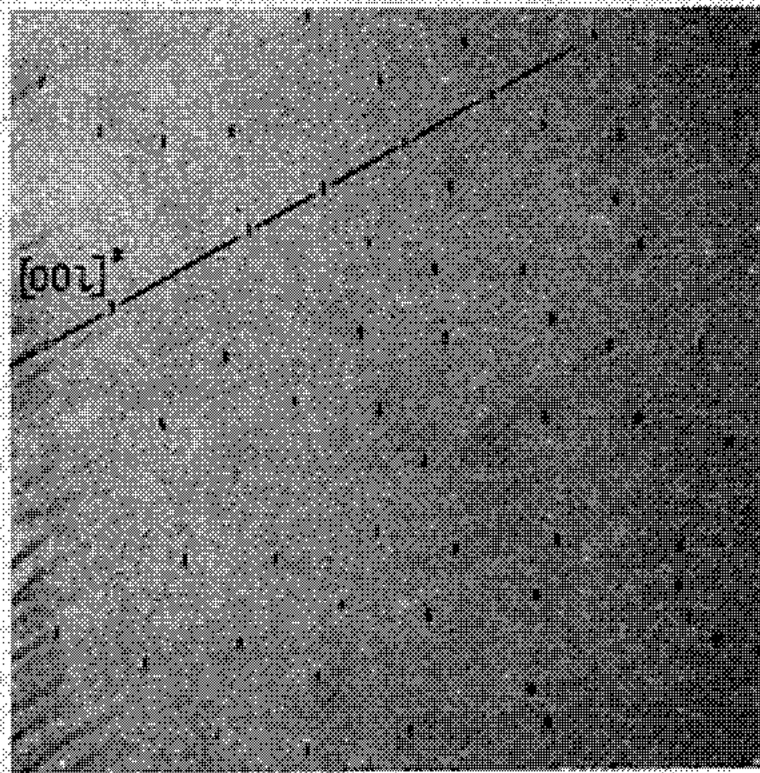


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Cliché de Weissenberg ($h_M\,4\,l_M$)

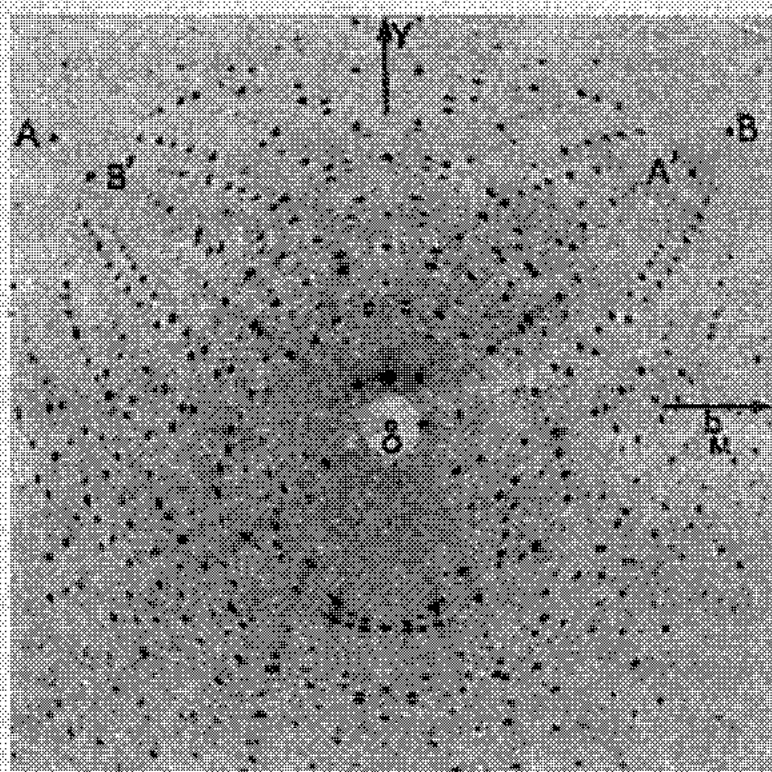
Fig. 3. — Cliché de Weissenberg ($h_M\,0\,l_M$)

qu'il est impossible d'admettre les groupes monocliniques proposés par ce dernier.

Discussion. Existence d'une macle. — Sur les clichés de Weissenberg de strates élevées (rotation suivant l'axe $\vec{b}_M$) la rangée $[0k_M\,l_M]^*$ (k constant) s'incurve. Ceci confirme bien que l'axe $\vec{b}_M^*$ n'est pas orthogonal au plan $(\vec{a}_M^*, \vec{c}_M^*)$, puisque la maille n'est que pseudomonoclinique. D'autre part,

nous observons sur ces strates (*fig.* 2), des dédoublements de taches, alors que la strate $h_M\,0\,l_M$ (*fig.* 3) ne présente pas ce phénomène. Ceci nous a permis d'établir l'existence d'une macle.

Nous sommes en présence d'une macle par pseudomériédrie réticulaire construite sur la maille double pseudomonoclinique. L'axe $\vec{b}_M$, commun aux deux individus est l'élément binaire de macle. L'obliquité est égale à 6°. Il n'a pas été possible d'établir si l'accolement des deux individus se produit le long d'un plan de section rhombique ou par pénétration pure,



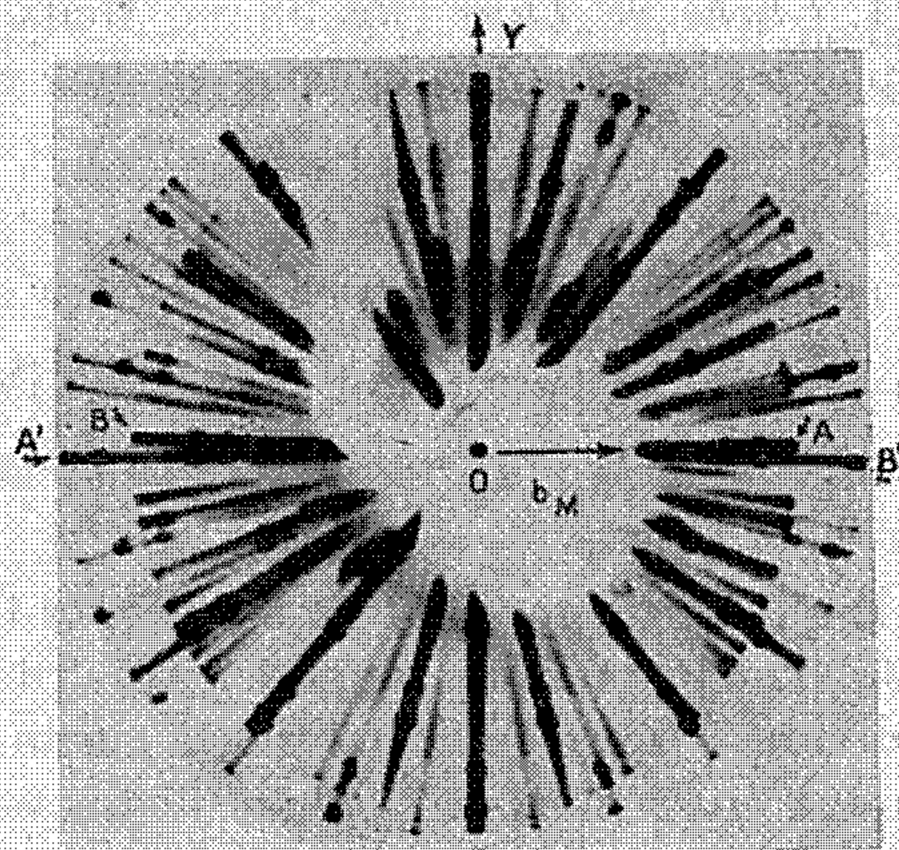


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — Cliché de Laüe

Fig. 6. — Cliché de Précession

faute de pouvoir aborder une étude goniométrique, les cristaux étant déliquescents à l'air, à température ambiante.

Dans ces conditions, tous les nœuds des plans $(\vec{a}^*_M, \vec{c}^*_M)$ des deux individus de macle sont rigoureusement superposables, ce qui justifie les taches uniques observées en strate $h_M\,0\,l_M$ (*fig.* 3). Par contre, pour k constant, les nœuds $h_M\,k_M\,l_M$, tout en demeurant situés dans un même plan pour les deux cristaux, subissent un déplacement les uns par rapport aux autres, par le fait que les axes $\vec{b}^*_M$ respectifs de chaque individu sont obliques et distincts (*fig.* 4). Ceci explique les dédoublements de taches observés sur les strates $h_M\,k_M\,l_M$ (k constant) (*fig.* 2).

D'autre part, deux autres observations montrent que les plans en zone avec $\vec{b}_M$ sont communs aux deux individus :

1. *Cliché de Laüe* (*fig.* 5). — Les faisceaux de taches sont dédoublés mais convergent en une seule tache suivant l'axe OY. Les différentes

taches de diffraction correspondant aux plans en zone avec $\vec{b}_M$, s'alignent suivant cet axe OY.

2. *Cliché de Weissenberg : plan réciproque triclinique* ($[011]^*_t$, $[100]^*_{tl}$). — Toutes les taches se dédoublent, sauf celles de l'axe $[111]^*_t$: cette direction correspond dans le repère pseudomonoclinique à l'axe $[20\bar{1}]^*_M$.

Par ailleurs, nous observons que la présence de la macle donne l'aspect d'une symétrie monoclinique, en faisant apparaître un miroir perpendiculaire au plan de la photo :

1. *Cliché de Laüe* (*fig.* 5). — Deux taches A et B, symétriques par rapport à OY, appartiennent en fait respectivement à chacun des deux individus.

2. *Cliché de Précession* (*fig.* 6). — L'axe de rotation étant $\vec{b}_M$, il existe, là encore, un miroir perpendiculaire à cette direction passant par OY, et, de plus, l'axe $\vec{b}^*_M$ est confondu avec l'axe $\vec{b}_M$. Or la maille n'étant que pseudomonoclinique, les directions $\vec{b}^*_M$ et $\vec{b}_M$ sont nécessairement distinctes l'une de l'autre.

Il est alors important de remarquer l'existence de deux cercles de diffusion symétriques par rapport à OY : ils appartiennent à chacun des deux individus. Dans ces conditions, aucun de leurs réseaux respectifs ne se trouve situé dans le plan de la photo. Nous observons en réalité, leurs projections sur un plan moyen passant par $\vec{b}_M$ (plan de la photo). Deux taches A et B, symétriques par rapport à OY, proviennent alors respectivement des deux individus.

Conclusion. — L'étude des conditions de cristallisation en fonction de la température, de la nature du solvant (mélange eau-alcool éthylique), de la vitesse d'évaporation à température constante et de la pureté du produit a révélé l'existence de cristaux toujours maclés.

Il s'agit d'une macle par pseudomériédrie réticulaire construite sur la maille double pseudomonoclinique, pouvant donner un aspect monoclinique à certains clichés de rayons X, alors que le groupe réel est P 1.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) Ivanov, *Soviet Physics Cryst.*, 13, n° 5, 1968, p. 786.
(2) Iveronova, Tarasova et Umanskij, *Structure Reports*, 15, 1951, p. 248.
(3) Ramachandran, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 957.
(4) Howells, Philips et Rogers, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 210.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Minéralogie-Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de la dichloro*-2.6 *tertiobutyl*-4 *cyclohexanone*. Note (*) de MM. **Alain Lectard**, **Franck Metras**, **Jean Petrissans** et **Jacques Gaultier**, présentée par M. Jean Wyart.

Les valeurs des moments dipolaires calculées dans la série des halogéno-cyclohexanones diffèrent fréquemment, de façon significative, des valeurs expérimentales [(1), (2)]. La géométrie de la cyclohexanone, utilisée pour ces calculs, pouvant être perturbée par effets de substituants, il nous a

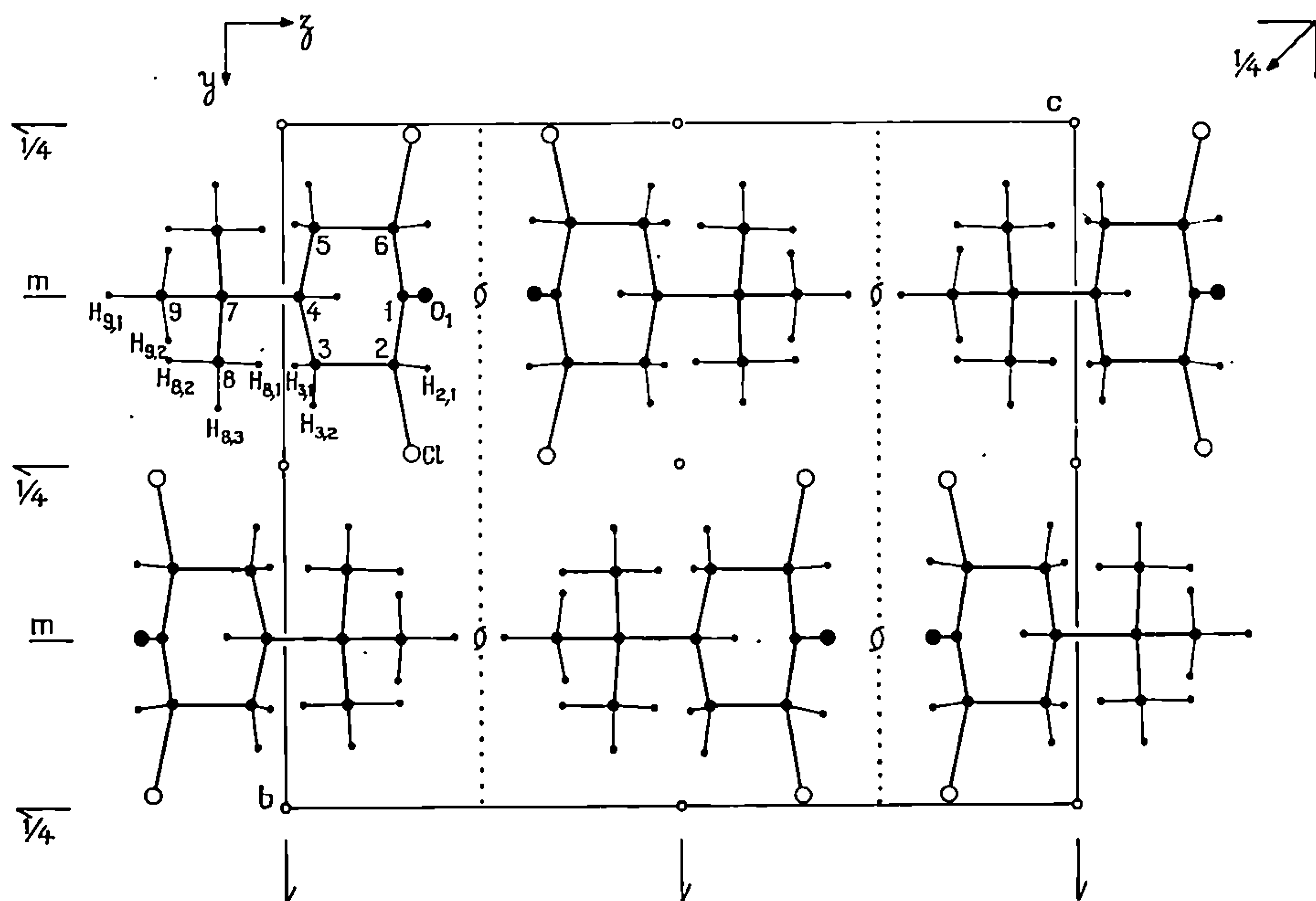


Fig. 1. — Projection (100) de la structure

paru intéressant d'entreprendre une étude structurale par diffraction des rayons X des différents dérivés halogénés de la cyclohexanone et de la tertiobutyl-4 cyclohexanone.

Nous rapportons ici les résultats relatifs à la *cis-cis*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone.

La dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone cristallise en fines aiguilles blanches de symétrie orthorhombique. Les paramètres cristallins déterminés par une méthode de moindres carrés sont :

$a = 6{,}337 \pm 0{,}007$ Å, $b = 12{,}667 \pm 0{,}003$ Å, $c = 14{,}562 \pm 0{,}006$ Å.

Groupe de symétrie : P*nma*; Volume de la maille : 1169 Å^3; Densité mesurée : 1,27 g.cm^{-3}.

La densité implique qu'il y ait quatre molécules seulement dans la maille orthorhombique, c'est-à-dire que les molécules doivent se trouver

en position particulière. Chaque molécule est de fait symétrique par rapport au plan de symétrie présent dans la maille.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées au diffractomètre automatique « Siemens ». Elles ont été traitées dans le dessein de corriger l'effet de sublimation observé au cours des mesures.

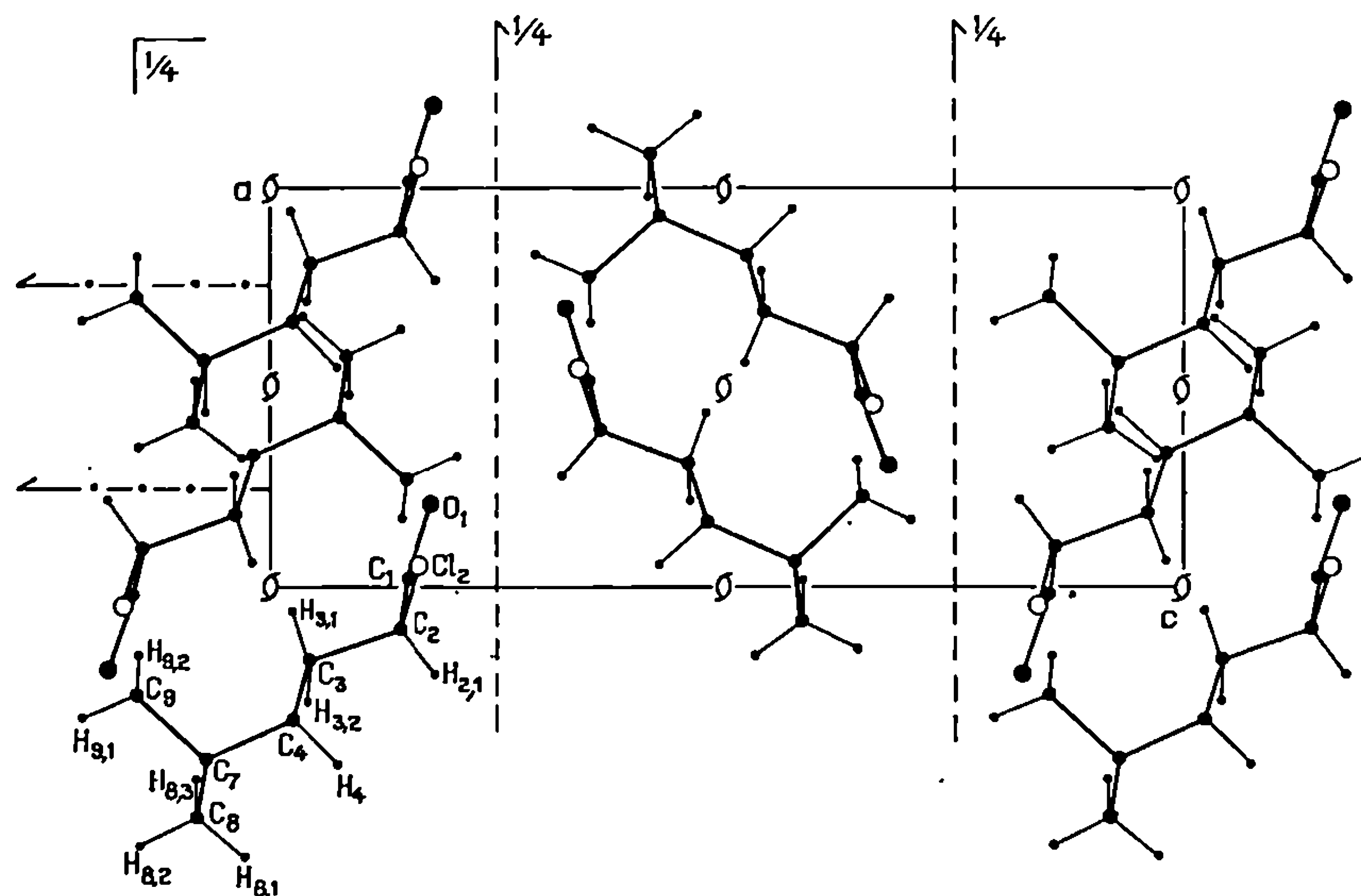


Fig. 2. — Projection (010) de la structure

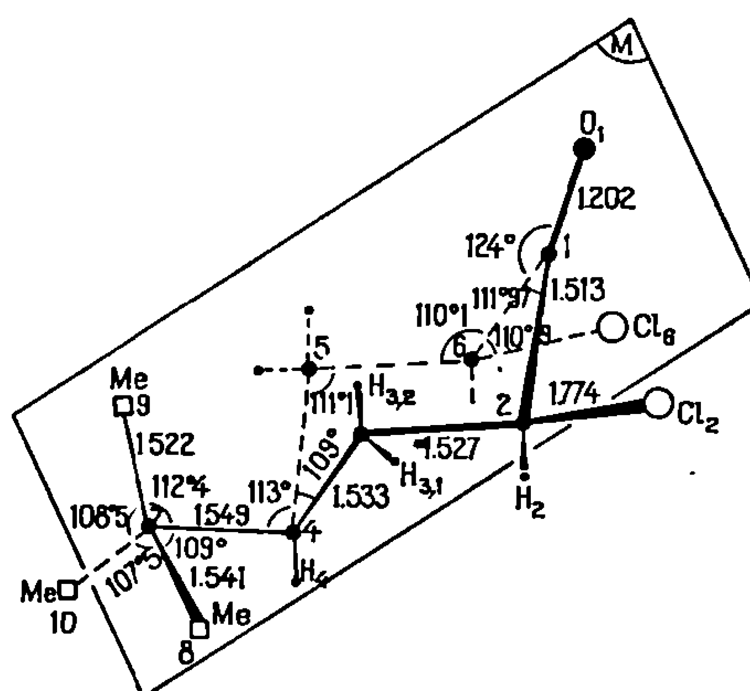


Fig. 3. — Longueurs et angles de liaisons

Les paramètres de position des atomes de chlore, carbone et oxygène ont été déduits de la fonction de Patterson de la structure. Ils ont été affinés, ainsi que les coefficients d'agitation thermique par une méthode des moindres carrés sur ordinateur « IBM » 360-44. Tous les atomes d'hydrogène ont pu être placés sur séries-différences. La dispersion anormale des atomes de chlore a été introduite dans l'affinement. Le facteur de reliabilité est de 0,054; il correspond aux paramètres ci-après.

La présence d'un groupe tertiobutyle en γ du groupement carbonyle de la cyclohexanone ne provoque aucune modification notable de la

géométrie du cycle au voisinage immédiat du substituant alcoyle. Ceci confirme que l'introduction d'un groupe tertiobutyle sur un cycle hexanique constitue une excellente « méthode de blocage » des isomères de rotation.

Tableau

	x	y	z	β_{11}	β_{22}
Cl (2)	0,0481	0,4636	0,1582	0,0693	0,0066
O (1)	0,2058	0,2500	0,1752	0,0475	0,0103
C (1)	0,0228	0,2500	0,1536	0,0373	0,0073
C (2)	—0,1050	0,3489	0,1369	0,0435	0,0051
C (3)	—0,1937	0,3845	0,0394	0,0317	0,0061
C (4)	—0,3283	0,2500	0,0220	0,0252	0,0059
C (7)	—0,4354	0,2500	—0,0735	0,0262	0,0078
C (8)	—0,5778	0,3481	—0,0822	0,0381	0,0123
C (9)	—0,2770	0,2500	—0,1521	0,0384	0,0098
H (2)	—0,231	0,355	0,185	–	–
H (3,1)	—0,064	0,355	0,002	–	–
H (3,2)	—0,284	0,405	0,032	–	–
H (4)	—0,448	0,250	0,075	–	–
H (8,1)	—0,675	0,349	—0,029	–	–
H (8,2)	—0,652	0,345	—0,143	–	–
H (8,3)	—0,484	0,411	—0,080	–	–
H (9,1)	—0,330	0,250	—0,210	–	–
H (9,2)	—0,180	0,187	—0,146	–	–

	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Cl (2)	0,0078	0,0009	—0,0117	—0,0142
O (1)	0,0055	0,0	0,0	—0,0075
C (1)	0,0039	0,0	0,0	0,0008
C (2)	0,0047	0,0000	0,0006	—0,0026
C (3)	0,0055	0,0010	—0,0020	—0,0000
C (4)	0,0050	0,0	0,0	0,0029
C (7)	0,0062	0,0	0,0	—0,0022
C (8)	0,0084	—0,0011	—0,0079	0,0122
C (9)	0,0046	–	–	—0,0033
H (2)	–	–	–	–
H (3,1)	–	–	–	–
H (3,2)	–	–	–	–
H (4)	–	–	–	–
H (8,1)	–	–	–	–
H (8,2)	–	–	–	–
H (8,3)	–	–	–	–
H (9,1)	–	–	–	–
H (9,2)	–	–	–	–

Les déviations standard sur les positions sont :

σ (Cl) $\simeq$ 0,001 Å, σ (O) $\simeq$ 0,004 Å, σ (C) $\simeq$ 0,005 Å.

La valeur 112° de l'angle $\alpha\ {}^{C\diagdown}_{C\diagup}\!\!>C = 0$ diffère sensiblement de celle (117°) trouvée pour la cyclohexanone à l'état gazeux ([6]) et la diphényl-4.4 cyclohexanone à l'état solide ([7]). Ce « pincement » du cycle au niveau du

groupement carbonyle, vraisemblablement lié à la présence des deux atomes de chlore, se traduit par une modification notable de la géométrie généralement adoptée pour les calculs des moments dipolaires des halogéno-cyclohexanones.

Nous avons calculé le moment dipolaire de la *cis-cis*-dichloro-2.6 cyclohexanone avec l'angle α égal à 112° et les moments de liaison C=O et C—Cl supposés respectivement égaux à 2,73 D et 1,91 D [8]. La valeur trouvée (4,92 D) diffère très sensiblement de celle calculée (5,12 D) en supposant la structure moléculaire de la *cis-cis*-dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanone identique à celle de la cyclohexanone. Elle est par contre en bon accord avec la valeur expérimentale (4,84 D) du composé dissous dans le benzène [3].

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) F. Loustalot, M. Loudet, S. Gromb, F. Metras et J. Petrissans, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4195.

(2) J. Cantacuzène, J. Petrissans et Dang Quoc-Quan, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2543.

(3) J. Petrissans, S. Gromb et J. Deschamps, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4381.

(4) P. Bender, D. L. Flowers et H. L. Goering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1965, p. 3463.

(5) N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. Le Bel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.

(6) Y. Ohnishi et K. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 1323.

(7) J. B. Lambert, R. E. Carhart et P. W. R. Corfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3567.

(8) En l'absence d'interaction entre dipôles, les moments des liaisons C=O et C—X sont supposés respectivement égaux à 3,07 D [3] et 2,24 D [4]. Les corrections proposées par Allinger [5] ($\Delta\mu_{C-O}$ = — 0,17 D, $\Delta\mu_{C-X}$ = — 0,33 D) pour rendre compte de l'induction entre un dipôle C=O et un dipôle C—Cl équatorial ont été appliquées en supposant l'additivité de l'influence des dipôles C—Cl sur le dipôle C=O.

Ces corrections sont indépendantes de l'angle α, tout au moins pour des valeurs comprises entre 112 et 117° : le moment mesuré de la *cis* chloro-2 tertiobutyl-4 cyclohexanone (4,29 D) [5] est en effet très voisin des moments calculés (μ = 4,33 D si α = 117°, μ = 4,29 D si α = 112°).

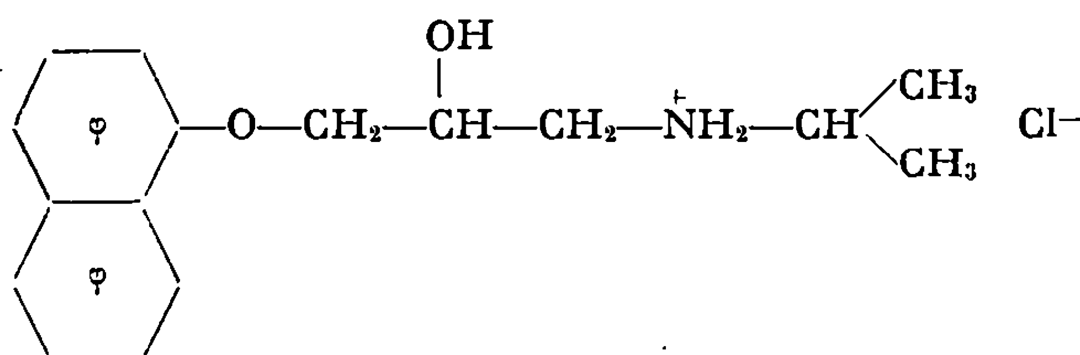
L'interaction entre les deux dipôles C—Cl a été négligée.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Institut de Recherche scientifique
de l'Université
de Pau,
avenue Philippon,
64-*Pau,*
Basses-Pyrénées
et *Laboratoire de Cristallographie*
et de Physique cristalline,
Faculté des Sciences,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de propanolol.* Note (*) de MM. **Michel Cotrait** et **Jacques Dangoumau**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline du propanolol a été entreprise dans le cadre d'une étude de la famille des β-bloquants; ces substances inhibent l'action des catécholamines sur les récepteurs de type β, par un mécanisme compétitif, et elles ont acquis récemment une grande importance thérapeutique. Elles comportent une chaîne latérale éthanol-1-isopropylamine-2, semblable à celle de l'isoprénaline, sympathomimétique-β type. L'étude cristallographique de composés de la même famille tels que le pronéthanol et le practolol doit être entreprise.

Le chlorhydrate de propanolol admet la formule développée suivante :



Il cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial P $2_1/c$ avec 4 molécules par mailles :

$a = 13{,}932$ Å, $b = 8{,}327$ Å, $c = 18{,}240$ Å, $\beta = 130^\circ{,}81$;

densité calculée : 1,224; densité mesurée : 1,23.

Les intensités de 1690 réflexions indépendantes ayant un angle de Bragg limité à 56°, par suite d'une forte agitation thermique, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique à quatre cercles « Siemens ». Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, étant donné la petite taille du cristal utilisé.

Détermination de la structure. — L'étude de la fonction de Patterson ponctualisée a permis de déterminer les coordonnées de l'ion chlore, l'orientation et la position du cycle aromatique ainsi que le début de la chaîne éthanol-1 isopropylamine-2. Le reste de la chaîne a ensuite été obtenu par trois synthèses différence de Fourier successives. L'application de la méthode d'addition symbolique ne s'est, par contre, pas révélée très fructueuse par suite de la présence d'un grand nombre de pics parasites. Elle a toutefois permis de retrouver la position de l'ion chlore et de l'un des cycles du groupe naphtalénique.

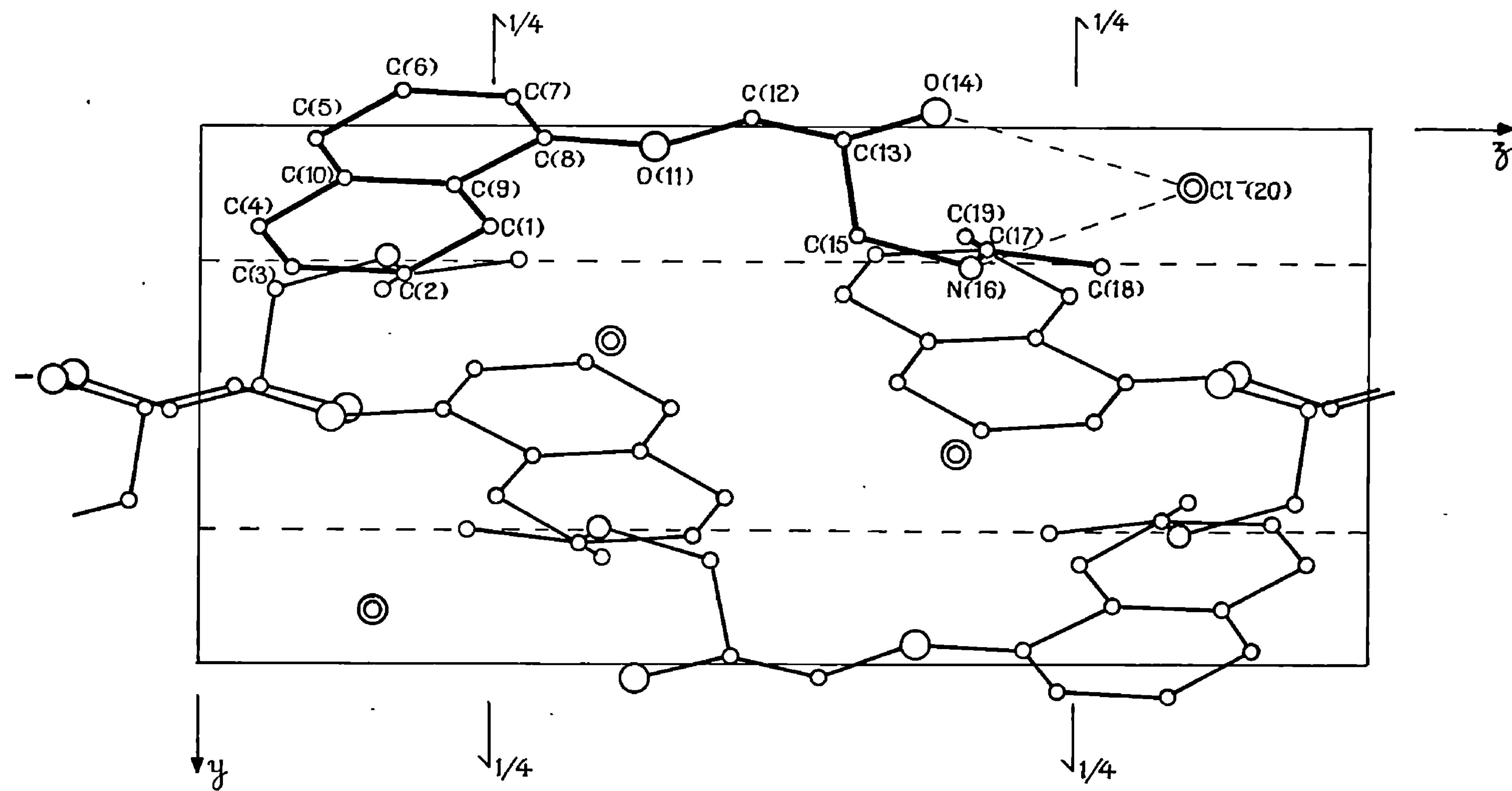

1/4
1/4
C(6)
C(7)
C(5)
C(12)
O(14)
C(8)
O(11)
C(13)
C(10)
C(9)
Cl⁻(20)
C(4)
C(1)
C(19)
C(17)
C(15
C(3)
C(2)
N(16)
C(18)
z
y
1/4
1/4

Fig. 1

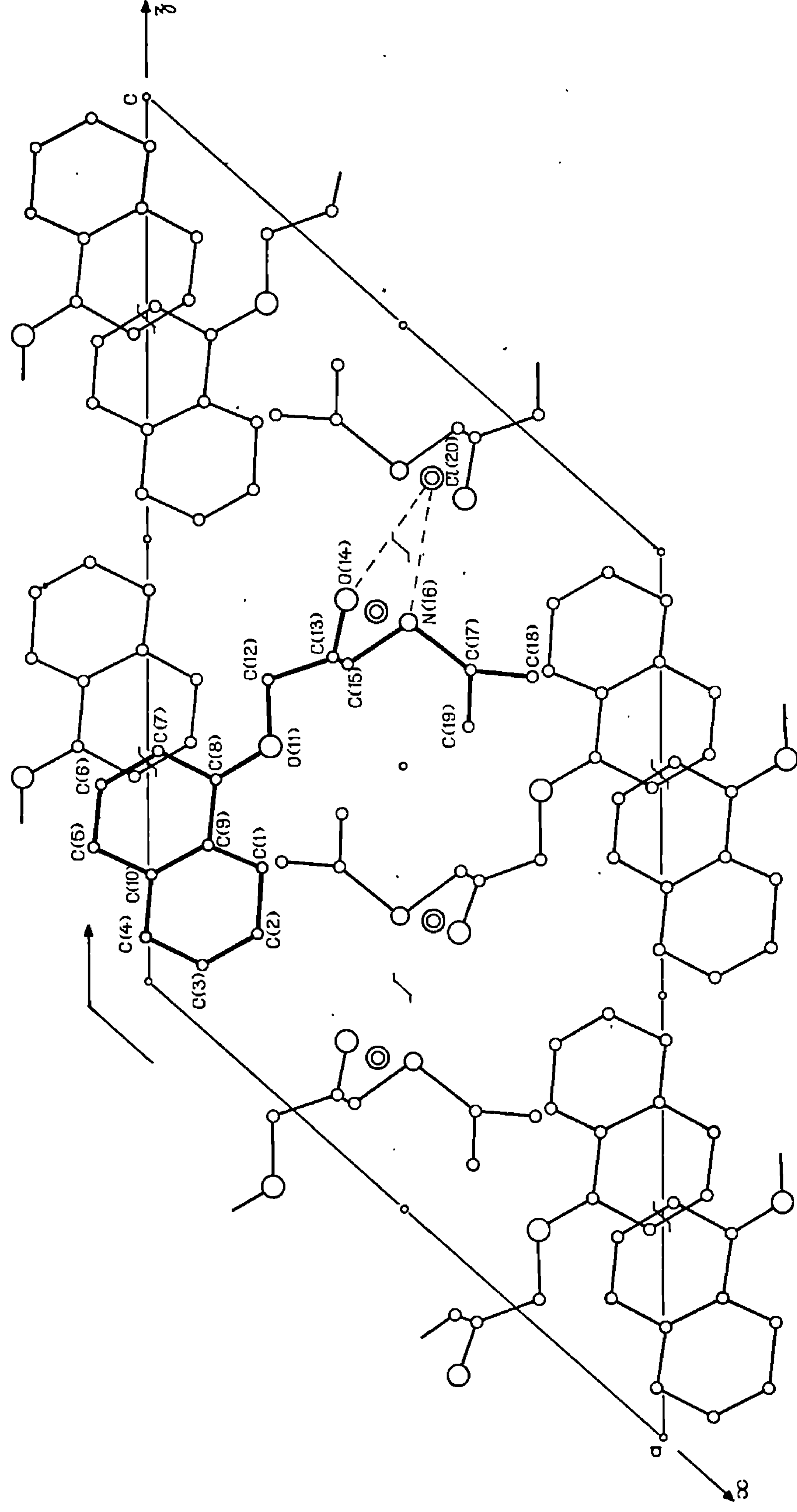

C(1)
C(2)
C(3)
C(4)
C(5)
C(6)
C(7)
C(8)
C(9)
C(10)
O(11)
C(12)
C(13)
O(14)
C(15)
N(16)
C(17)
C(18)
C(19)
Cl(20)
a
c
x
z

Fig. 2

L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés, en utilisant les facteurs d'agitation isotropes, conduit à un facteur de reliabilité R = 0,135. Les paramètres atomiques correspondants sont les suivants :

Atome	x	y	z	Bi ($Å^2$)
C (1).............	0,2267	0,1949	0,2451	4,01
C (2).............	0,2154	0,2734	0,1719	5,50
C (3).............	0,1029	0,2646	0,0746	5,00
C (4).............	0,0002	0,1854	0,0492	5,34
C (5).............	—0,1038	0,0165	0,0945	4,53
C (6).............	—0,0932	—0,0560	0,1665	4,39
C (7).............	0,0191	—0,0523	0,2650	4,03
C (8).............	0,1217	0,0280	0,2894	2,93
C (9).............	0,1169	0,1099	0,2174	3,28
C (10).............	0,0067	0,1025	0,1207	3,95
O (11).............	0,2350	0,0441	0,3819	3,16
C (12).............	0,2387	—0,0181	0,4589	3,96
C (13).............	0,3650	0,0263	0,5512	3,66
O (14).............	0,3782	—0,0438	0,6247	5,80
C (15).............	0,3860	0,2036	0,5611	3,80
N (16).............	0,5131	0,2505	0,6595	3,49
C (17).............	0,6304	0,2310	0,6710	4,79
C (18).............	0,7428	0,2630	0,7769	5,20
C (19).............	0,6265	0,3511	0,6058	5,86
Cl (20).............	0,5605	0,1063	0,8478	4,65

Les projections de la structure parallèlement aux axes Ox et Oy sont représentées sur les figures 1 et 2. L'affinement a ensuite été poursuivi en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les positions de la plupart des atomes d'hydrogène ont pu alors être révélées par des synthèses différence de Fourier. Le facteur de reliabilité final est R = 0,095.

La cohésion de la structure est assurée essentiellement par les liaisons hydrogène $OH \ldots Cl^-$ et $NH_2^+ \ldots Cl^-$, entre les molécules de propanolol et les ions Cl^-; les plus courtes correspondent aux distances O (14)...Cl (20) et N (16)...Cl (20) de 3,32 et 3,27 Å respectivement.

Cette structure, actuellement en cours d'analyse, sera comparée ultérieurement à celles d'autres substances β-bloquantes.

(*) Séance du 24 mai 1971.

Laboratoires de Chimie physique A
et de Cristallographie
associés au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence,
Gironde.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouvel hydrate du carbonate de rubidium :* $Rb_2CO_3.3H_2O$. Note (*) de M. **Francis Raffelini** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une isotherme du système ternaire : eau-hydroxyde de rubidium-carbonate de rubidium tracée à — 20°C révèle l'existence d'un trihydrate stable encore inconnu.

Le diagramme de phase du système binaire : eau-carbonate de rubidium établi par l'un de nous ([1]) a révélé l'existence d'hydrates comportant neuf, huit et une demi-molécule d'eau, et précisé la formule du sesquihydrate stable à la température ambiante. Nous avons entrepris l'étude du système ternaire eau-rubidine-carbonate de rubidium afin de vérifier les degrés d'hydratation du carbonate de rubidium ainsi que ceux de l'hydroxyde pour lequel des hydrates à 4, 3, 2, 1 et 1/3 de molécules d'eau ont été identifiés ([2]).

Le tracé de cinq isothermes entre + 44 et — 9°C a déjà permis de confirmer [([3]), ([4])] par application de la méthode des « ensembles » ou de celle des « restes » [([5]), ([6])] et par la combinaison de ces deux méthodes, les formules de quatre de ces hydrates : $RbOH.H_2O$ et $RbOH.2H_2O$ pour l'hydroxyde, $Rb_2CO_3.1,5H_2O$ et $Rb_2CO_3.8H_2O$ pour le carbonate.

L'objet de cette Note est de signaler un nouvel hydrate du carbonate qui s'est manifesté pour la première fois dans le tracé « laborieux » d'une isotherme à — 20°C. Il s'agit du trihydrate qui avait échappé à l'investigation du système binaire eau-carbonate de rubidium ([1]).

L'isotherme établie par application de méthodes déjà décrites [([3]), ([4])] est reproduite dans son ensemble sur la figure 1. Les compositions sont pondérales. La teneur en carbonate de rubidium est portée en abscisses, celle de la rubidine en ordonnées. Le sommet de l'angle droit est le point figuratif de l'eau.

L'isotherme est formée de deux courbes : l'une FG pratiquement rectiligne constitue la branche de glace. L'autre AE comporte quatre parties : une branche AB le long de laquelle les solutions saturées sont en équilibre avec le dihydrate de la rubidine R_2 comme le montre la convergence des droites (conodales) « solution »-« ensemble » ou « reste ». Les autres portions de courbes sont relatives aux hydrates du carbonate : le sesquihydrate ($C_{3/2}$) branche BC; le trihydrate (C_3) branche CD; l'octohydrate (C_8) branche DE.

A cette température le sesquihydrate se maintient très facilement à l'état métastable. C'est ce qui explique que pendant longtemps il ait précipité seul des solutions saturées. La branche BC et ses prolongements métastables BB′ et CC′ ont été ainsi tracées.

Fig. 1

Plus tard les germes du nouvel hydrate ont spontanément pris naissance et la branche stable CD s'est construite point par point. La figure 2 donne un agrandissement de cette région du plan des compositions. On peut y voir le faisceau de conodales s'appuyant sur la branche CD et convergeant vers l'abscisse 81,03 %, point figuratif de l'hydrate nouveau $Rb_2CO_3.3H_2O$; on y remarque en outre un deuxième faisceau en partie caché par le précédent, s'appuyant sur la branche CC′ métastable, et convergeant vers le point figuratif du sesquihydrate $C_{3/2}$.

La branche DE relative à l'octohydrate à fusion congruente est renseignée par un éventail de conodales issu du point figuratif C_8.

On peut se demander pour quelle raison le trihydrate a échappé à l'investigation des équilibres liquide-solide du système binaire eau-carbonate de rubidium [1].

Deux hypothèses peuvent être avancées dans l'état actuel de l'étude du système ternaire. On peut supposer que le trihydrate est métastable dans le binaire mais présente un domaine de stabilité dans le ternaire.

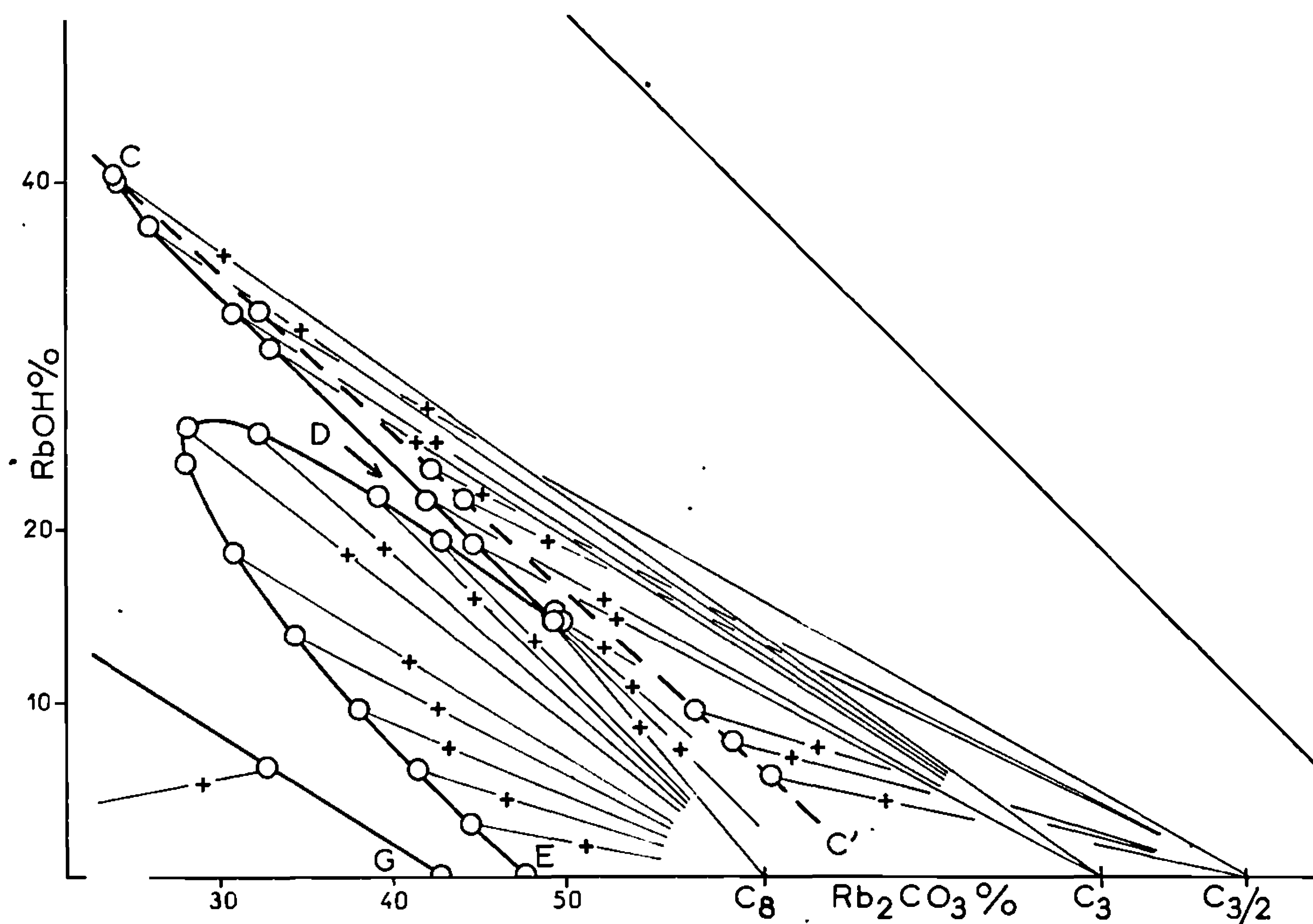


Fig. 2

On peut aussi, en tenant compte de la difficulté à cristalliser en l'absence de germes que présente le trihydrate, penser que celui-ci possède un domaine de stabilité peu étendu en température dans le système binaire (aux environs de — 10°).

TABLEAU

	Rb OH %	Rb_2CO_3 %	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
F	26,6	0	Glace
G	0	42,30	»
A	59,85	0	R_2
B	43,87	20,36	$R_2 + C_{3/2}$
C	40,68	23,60	$C_{3/2} + C_3$
D	14,77	49,35	$C_3 + C_8$
E	0	47,75	C_8

Le tableau rassemble les coordonnées des « invariants isothermes isobares » relevés sur la figure 1.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) CARBONNEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2074.
(2) ROLLET, COHEN-ADAD, MICHAUD et TRANQUARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3249.
(3) CARBONNEL et RAFFELINI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1969, p. 3458.
(4) RAFFELINI, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1970.
(5) A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(6) SHREINMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13-*Marseille,* 9e,
Bouches-du-Rhône.

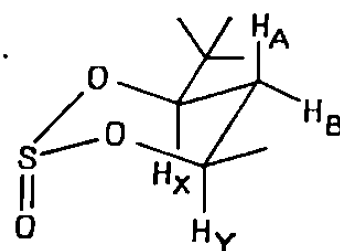
CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle de sulfites cycliques* [2]. *Méthyl-4 tertiobutyl-6 oxo-2 dioxathiannes-*1.3.2 cis *et* trans. Note (*) de MM. **Pierre Maroni** et **Louis Cazaux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des spectres infrarouge et de RMN en solvants C Cl_4 et acétonitrile conduit aux attributions suivantes : forme chaise à SO (*a*) pour l'isomère *cis* 2-*r* 4-*t* 6-*t* (A) « chaise SO (*a*) ⇌ forme croisée SO (*i*) » pour l'isomère *trans* 2-*r* 4-*c* 6-*t* (B_1) et « croisée SO (*i*) ⇌ formes flexibles SO (*a*) » pour l'isomère *trans* 2-*r* 4-*t* 6-*c* (B_2). La position des équilibres est évaluée.

Les sulfites considérés ont été préparés par action du chlorure de thionyle sur le mélange des diméthyl-5.5 hexanediol-2.4 érythro et thréo en proportions 54/46 [1]. On pouvait attendre *a priori* la formation de quatre sulfites diastéréoisomères : deux *cis* (A) et (C) dérivés du diol érythro, deux *trans* (B_1) et (B_2) dérivés du diol thréo. Les trois composés (A), (B_1), (B_2) ont été séparés et purifiés sur une colonne à bande tournante. Mais le sulfite *cis* (C) se trouvant en trop faible quantité nous n'avons pas réussi à l'isoler.

Les mesures de RMN et d'infrarouge ont été effectuées dans des conditions identiques à celles indiquées dans la Note précédente [2]. Elles sont rassemblées dans le tableau ci-joint.

1. Conformation de l'isomère *cis* (A) : chaise a SO (*a*), *t*-Bu (*e*), Me (*e*). — L'égalité deux à deux des constantes de couplage en RMN $J_{AX} \sim J_{AY} \sim 11{,}5$ Hz et $J_{BX} = J_{BY} = 2{,}4$ Hz montre qu'il s'agit d'un composé à substituants aliphatiques en position *cis*. La grande constante est attribuable sans ambiguïté au couplage vicinal entre protons axiaux : J_{aa} et la petite au couplage entre protons équatorial et axial : J_{ea}.

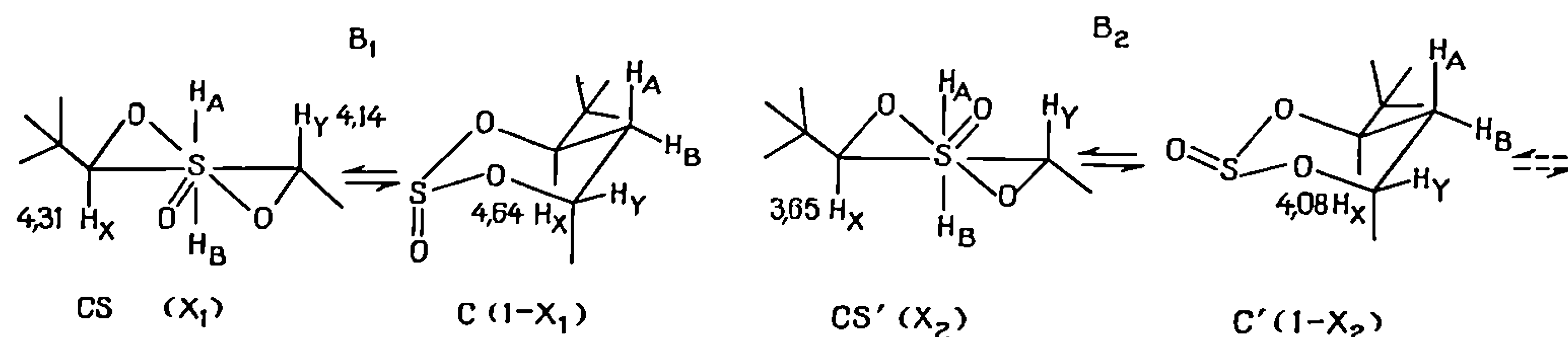


Un équilibre d'inversion ou une forme croisée qui nécessiteraient l'un et l'autre l'existence de deux constantes moyennes sont exclus et la seule conformation possible est celle d'une chaise. L'orientation axiale du S=O sur celle-ci est déduite des fréquences d'élongation $\nu_{S=O}$ en infrarouge [3].

2. Équilibres conformationnels des sulfites *trans* (B_1) et (B_2). — *Analyse des données RMN.* — La séquence des constantes de couplage du système partiel ABXY confirme la configuration *trans* des deux isomères. On remarque toutefois une croissance de toutes les valeurs lorsqu'on passe de B_1 à B_2 et un écart relativement sensible par rapport aux constantes de couplage $J_{aa} = 11{,}0$; $J_{ae} = 6{,}0$: $J_{ea} = 3{,}0$; $J_{ee} = 2{,}5$ extra-

polées pour la forme chaise d'un sulfite *trans* disubstitué en 4 et 6 [2]. Par rapport à ces valeurs, celles trouvées pour B_1 et B_2 sont nettement plus fortes lorsqu'elles mettent en jeu un proton équatorial. Pour expliquer ces différences il semble nécessaire d'envisager des équilibres conformationnels faisant intervenir non plus seulement des formes chaises mais des formes flexibles, croisées ou bateaux, dans lesquelles le groupe tertiobutyle ne serait pas contraint de se trouver axial. Dans cette éventualité le passage rapide d'une forme à l'autre donne un phénomène de résonance caractérisé par des δ et J moyens dont la valeur est liée à la position de l'équilibre.

Calcul de la position des équilibres à partir des δ *et* J. — Les sulfites (B_1) et (B_2) étant intermédiaires des composés diméthylés et ditertiobutylés déjà étudiés [2] nous considérerons en priorité les conformations attribuées à ces derniers et les équilibres :



Les déplacements chimiques des protons H_x et H_y des différents conforméres sont alors déduits de ceux des protons correspondants du ditertiobutyl-4.6 oxo-2 dioxathianne-1.3.2 *trans* essentiellement « croisé » [2] et des triméthyl-4.4.6 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2 « chaise » [4], l'effet de substituant étant compté à partir des valeurs des sulfites diméthylés et ditertiobutylés *cis* de même conformation chaise.

Si la fraction molaire de forme croisée est x_1 dans l'isomère B_1 et x_2 dans l'isomère B_2, les équations suivantes :

$$4,31\,x_1 + 4,64\,(1 - x_1) = 4,51; \qquad 3,65\,x_2 + 4,08\,(1 - x_2) = 3,79$$

ont comme solution $x_1 = 0,39$ et $x_2 = 0,87$.

Pour vérifier la validité de ces équilibres nous avons calculé les constantes de couplages apparentes à l'aide de ces fractions molaires et des jeux de J déjà utilisés en série symétrique [2] : 11,0; 6,0; 3,0; 2,5 (chaises C et C'); 9,5; 5,5; 6,5; 11,5 (croisée CS) et 11,5; 6,5; 5,5; 9,5 (croisée CS'). Les J_{calc} et J_{exp} sont rassemblés dans le tableau.

L'accord est bon pour B_1, par contre un écart anormal $\Delta J_{BY} = 1,6$ Hz est observé pour B_2. La faible importance de la bande $\nu_{SO(e)}$ en infrarouge (< 5 %) indique en effet que la chaise C' participe peu à l'équilibre vraisemblablement en raison de l'orientation très défavorable du groupement SO (*e*) [5]. Un nouvel équilibre doit donc être envisagé pour l'isomère B_2 où la forme croisée CS' se trouverait aux côtés des formes à SO (*a*)

Sulfites	*Cis* (A)	*Trans* (B_1)	*Trans* (B_2)
Constantes :			
É (°C/Torr)...	55/1	83/4	87/4
F (°C)......	64	30	30
n_D^{25}.........	1,4500	1,4519	1,4537

	CCl_4 30° exp.	CCl_4 30° exp.	CCl_4 30° calc.	CD_3CN 30° exp.	⟷ calc.	C_4Cl_6 153° exp.	CCl_4 30° exp.	CD_3CN 30° exp.
RMN :								
J_{AX}.........	11,6	10,3	10,4	10,5	10,2	9,9	11,0	11,3
J_{AY}.........	11,3	5,5	5,8	5,6	5,6	5,4	6,3	6,3
J_{BX}.........	2,4	4,6	4,4	4,9	4,9	4,9	5,0	5,1
J_{BY}.........	2,4	6,3	6,1	7,1	7,0	6,7	7,0	7,4
x...........	–	–	0,40	–	0,50	–	–	–
$10^6.\delta_X$......	4,55	4,51	–	–	–	–	3,79	–
$10^6.\delta_Y$......	4,99	4,32	–	–	–	–	4,79	–

	CCl_5	CH_3CN	CCl_4	CH_3CN	CCl_4	CH_3CN
Infrarouge :						
$\nu_{SO(a)}$.......	1184	1189	1195	1185,5	1199,5	1188,5
	1197,5	1195,5	(62)	(46)	(31)	(17)
$\nu_{SO(i)}$.......	–	–	1222,5	1208	1224	1211,5
			(38)	(51)	(66)	(66)
$\nu_{SO(e)}$.......	–	–		1222	1241	1223
				(3)	(3)	(17)

Pour chaque isomère, les rapports des intensités d'absorption intégrée sont indiqués entre parenthèses.

En RMN, H_4 est noté Y, H_5 : A, B et H_6 : X.

les plus stables : deux bateaux à S et O en proue (BS et BO) et une croisée à O sur l'axe de symétrie C_2 du cycle (CO). Pour vérification nous avons calculé la somme des constantes de couplage $\left(\sum J\right)$ des différentes formes en estimant que ces constantes obéissent à une loi de type Karplus. Le bateau BS et la chaise auront les mêmes constantes, les formes BO et CO respectivement les valeurs approchées : 11; 8; 3; 4,5 et 11; 5; 2; 0. Les $\sum J_{calc}$ confrontés aux $\sum J_{exp}$ de B_2 :

	BS	BO	CO	CS		CCl_4	CD_3CN
$\sum J_{calc}$.....	22,5	26,5	18	33	$\sum J_{exp}$.....	29,3	30,1

montrent que la proportion de forme croisée CS est importante dans CCl_4 comme dans CD_3CN en accord avec les résultats obtenus dans l'infrarouge.

Analyse des données infrarouges. — Les deux sulfites *trans* présentent chacun les trois bandes ν_{SO} ([3]) dans CH_3CN avec les proportions indiquées entre parenthèses dans le tableau ([2]).

Dans CCl_4, en l'absence d'interaction avec le solvant, $\nu_{SO_{(c)}}$ diminue fortement ou même disparaît (B_1). Pour (B_2) la bande à 1199,5 cm^{-1}, déplacée d'environ 5 cm^{-1} vers les hautes fréquences si on la compare aux autres bandes du même type, coïncide avec celle (1200 cm^{-1}) du sulfite de la dihydroxy-3 β, 5 β cholestanone en conformation bateau S-proue unique ([6]). Cette identité de fréquence renforce ainsi notre hypothèse de l'existence de formes bateau à côté de la forme croisée elle-même responsable de la bande à 1 224 cm^{-1}. D'autre part, les fréquences 1 195 et 1 222,5 cm^{-1} confirment l'équilibre postulé pour B_1. Enfin les pourcentages de conformères sont dans tous les cas compatibles avec nos estimations par RMN.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) L. Cazaux, *Thèse Docteur ès sciences*, Toulouse, 1967.
(2) P. Maroni et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1660.
(3) L. Cazaux et P, Maroni, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3667.
(4) S. Sarel et V. Usieli, *Israel J. of chemistry*, 6, 1968, p. 885.
(5) H. F. Van Woerden et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 86, 1967, p. 353.
(6) A. T. Rowland, T. B. Adams, H. W. Atland, W. S. Creasy, S. E. Dressner et T. M. Dyott, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4405.

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Non-équivalence magnétique induite par un noyau aziridinique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre** et **Paul Baret**, présentée par M. Georges Champetier.

La non-équivalence magnétique de protons méthyléniques diastéréotopiques en α d'un groupement aziridine est examinée pour divers types de composés. Le rôle du substituant du méthylène, le paramètre conformationnel et le rôle du solvant sont abordés.

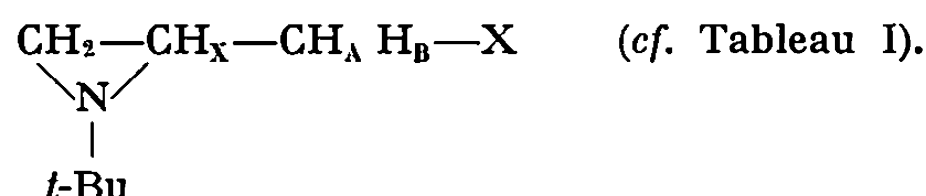
Un des cas les plus généraux de non-équivalence magnétique [(1), (2)] est celui des protons diastéréotopiques (H_A et H_B) :


G*—CH_A H_B—X (G* : groupe chiral).

Ces protons ne sont en général pas isochrones et l'écart $\Delta\delta$ de leurs déplacements chimiques caractérise la non-équivalence considérée (3).

Ce mémoire concerne la non équivalence magnétique induite par un noyau aziridinique, lorsque le groupe CH_2 X est porté par un carbone du cycle. Nos résultats sur l'induction par un groupe époxyde ont déjà été rapportés (4). Nous avons donc en général à examiner la partie AB d'un spectre ABX constitué par les protons diastéréotopiques, H_A et H_B, et le proton en α sur le cycle, H_X.

A. Role du substituant X. — Pour isoler le rôle du substituant X, nous avons examiné la série homogène



(*cf.* Tableau I).

Dans une telle série, l'inversion de l'azote est bloquée et une seule configuration intervient avec CH_2 X et *t*-Bu *trans* (5).

Le substituant X peut intervenir :

— par sa taille (dont dépend la conformation autour de la liaison $C_1—C_2$ qui peut être examinée par l'observation des couplages vicinaux);

— par son anisotropie magnétique qui peut influer sur la valeur numérique des déplacements chimiques, différemment pour H_A et H_B;

— par ses propriétés électroniques (effet inductif, effet de champ électrique et de champ de réaction sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage);

— par les possibilités d'interaction du type liaison hydrogène qu'il peut présenter.

L'examen du tableau I montre que l'écart $\Delta\delta$ dépend fortement de la nature de X, de manière plus rationnelle qu'en série oxirannique : *les*

substituants susceptibles de donner des liaisons hydrogène (NH_2, OH) *induisent une non-équivalence beaucoup plus importante que les autres.* Ceci se justifie aisément par l'analyse conformationnelle de l'alcool et de l'amine. En effet, à ces deux composés correspond également le plus grand écart entre les deux J_{vic} et nous avons facilement montré, dans le cas de l'alcool, qu'une conformation était privilégiée qui permet la chélation [(6), (7)]. L'étude de l'amine peut être abordée de manière analogue, à partir des constantes de couplage vicinales (cf. *fig.*) : l'isomère de rotation (*a*) est trouvé le plus peuplé (6) (environ 50 %) bien qu'impliquant le maximum d'interactions entre atomes non liés. Ceci justifie l'importante non-équivalence $\Delta\delta$ observée : H_A et H_B, bien que symétriquement disposés par rapport aux orbitales des liaisons du cycle aziridinique, sont, dans (*a*), à des distances très inégales du doublet de l'azote qui modifie beaucoup les déplacements chimiques (5).

TABLEAU I (CCl_4-TMS-35°C)

X	$\Delta\delta$ (Hz).	J_{gem} (J_{AB}) (Hz)	J_{vic} (J_{AX} et J_{BX}) (*) (Hz)
Cl	6,3	11,4	6,3 et 6,1
Br	8,6	10,4	6,8 et 5,2
NH_2	21,0	12,6	5,75 et 3,85
OH	16,5	11,8	5,30 et 3,80
O Ts	10,5	10,6	7,0 et 5,2
O Me	0	?	5,8 (doublet)

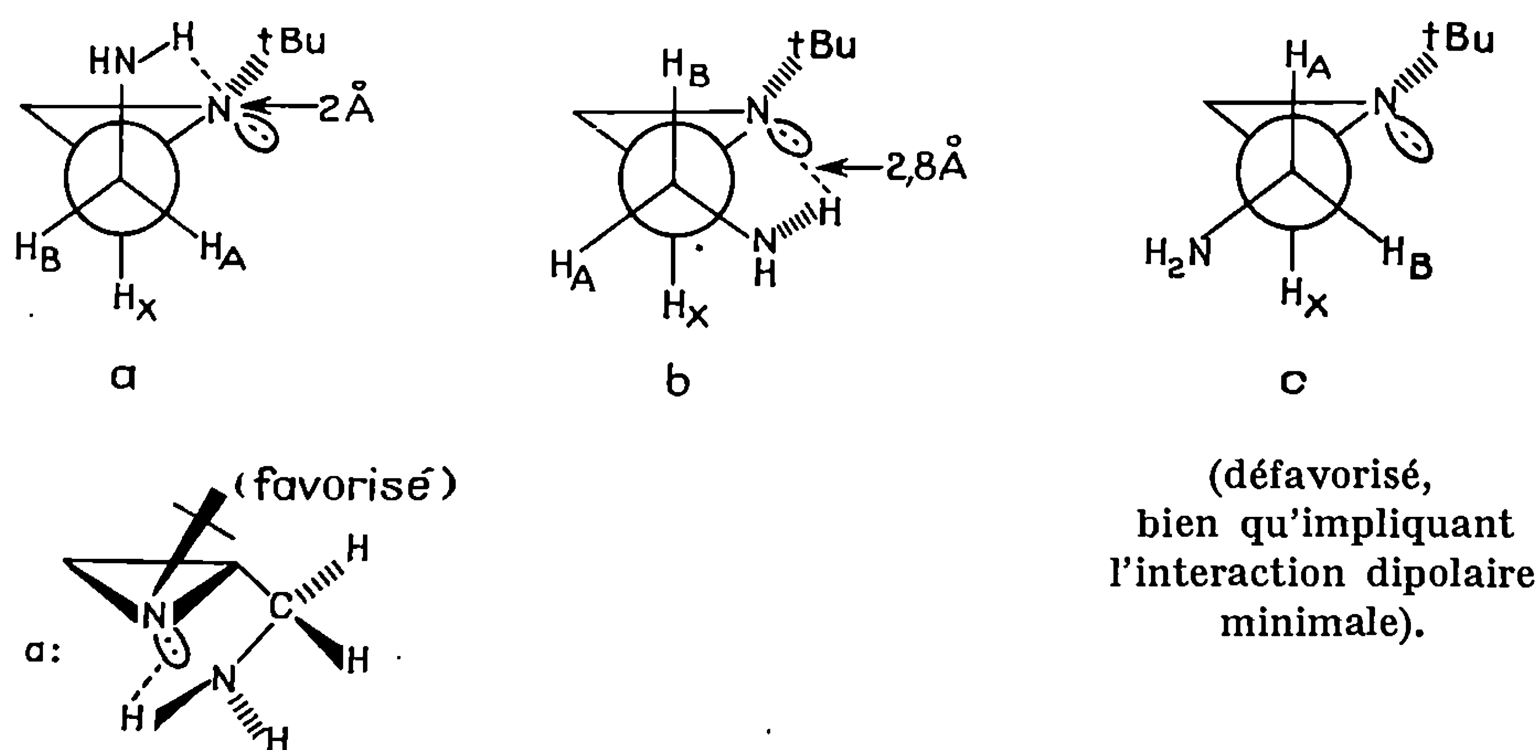
(*) Le plus grand J_{vic} correspond au proton à champ le plus fort.

L'existence de la liaison hydrogène qui induit une préférence conformationnelle marquée avait été mise en évidence par différentes méthodes dans le cas de l'alcool; pour l'amine, elle est confirmée par la modification du spectre en milieu acide ($\Delta\delta = 15{,}5$ Hz; $J_{vic} = 5{,}9$ et 4,7 Hz); la préférence conformationnelle y est moins marquée (l'azote du cycle est au moins partiellement protoné et la chélation empêchée au moins en partie) et la non-équivalence diminue.

Pour les halogénures, on note une non-équivalence plus faible. Les deux J_{vic} sont voisins, ce qui implique au moins que n_b et n_c sont proches (prendre X au lieu de NH_2 dans la figure). On peut estimer que les valeurs de $\Delta\delta$ rapportées sont voisines de la non-équivalence intrinsèque. Le brome, plus gros, accroît ici la non-équivalence.

Le cas du tosylate est intéressant : pour une répartition conformationnelle quasi identique à celle du bromure (quasi-identité des J_{vic}), la non-équivalence observée est supérieure, ce qui n'est justifiable que par l'effet d'anisotropie du groupe tosyle qui influe différemment sur les déplacements chimiques de H_A et H_B.

Dans le cas du dérivé méthoxylé, une équivalence est observée (ce qui implique que la non-équivalence intrinsèque est nulle) et ceci corrobore nos remarques à propos de l'alcool : le simple remplacement de H par Me supprime la chélation et il y a équipartition des isomères de rotation.



(défavorisé, bien qu'impliquant l'interaction dipolaire minimale).

Isomères de rotation de l'amine.

C'est donc essentiellement l'aspect conformationnel qui est déterminant dans la non-équivalence, et il est évidemment directement lié à la nature de X.

B. Role du solvant. — Nous avons étudié ce paramètre sur deux cas typiques, l'alcool pour lequel une liaison hydrogène intramoléculaire est possible et le chlorure pour lequel les modifications conformationnelles avec le solvant sont seulement assujetties à la polarité. Nos résultats sont regroupés dans le tableau II.

Tableau II

Effet de solvant sur la non-équivalence : $\Delta\delta$ (Hz)

Solvant (ε)	Décaline	CCl_4 (2,20)	C_6D_6 (2,26)	Me CO Me (20,7)	Me CN (35,1)	DMSO (46)
$\Delta\delta$: *Alcool*...........	16,3	16,5	16,6	16,0	10 ± 6 (*)	7,7
$\Delta\delta$: *Chlorure*..........	6,3	6,3	6,7	14,3	15,4	15,4

(*) Analyse délicate ($J_{AX} \simeq J_{BX}$).

Pour l'alcool, dans les solvants dipolaires aprotoniques, la chélation est supprimée au profit des associations intermoléculaires et la non-équivalence est beaucoup plus faible que dans les autres solvants. Dans les solvants non associés à l'hydroxyle, la chélation bloque un conformère et la non-équivalence est pratiquement constante quelle que soit la constante diélectrique du solvant. Pour le chlorure, c'est au contraire dans les solvants

dipolaires que l'on observe une non-équivalence exaltée par rapport aux autres solvants. Ceci n'est évidemment pas dû à une association solvant-soluté mais bien aux propriétés électriques du solvant. Plus la constante diélectrique est élevée, plus est peuplé l'isomère de rotation de plus grand moment dipolaire et plus la non-équivalence est importante. L'effet inverse des solvants sur les deux termes est ainsi justifié par leur rôle sur l'équilibre conformationnel.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) M. L. Martin et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 5565.
(2) M. Van-Gorkom et G. E. Hall, *Quart. Rev.*, 1968, p. 14.
(3) H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2196.
(4) J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2868.
(5) J. L. Pierre, P. Baret et P. Arnaud (sous presse).
(6) Pour l'amine comme pour l'alcool, (*a*) est l'isomère de rotation le plus peuplé et, en outre, (*b*) est plus peuplé que (*c*).
(7) J. L. Pierre et P. Baret (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques CXXVI* [12]. *Répartition de la charge dans la fragmentation en spectrométrie de masse de 4.4'-diméthyl-stéroïdes fonctionnalisés en* 3. Note (*) de M. **Pierre Longevialle**, Mmes **Monique Tassel**, **Nicole Zylber** et **Françoise Khuong-Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La présence de deux groupements méthyle en 4 dans un stéroïde comportant en 3 une fonction amine, éther, thioéther ou cétal fait apparaître, en spectrométrie de masse, l'ion M-*a* complémentaire de l'ion *a* classique. La charge est répartie entre les fragments *a* et M-*a* formés au cours du même mécanisme de fragmentation.

La fragmentation, en spectrométrie de masse, des amines ou des éthylène cétals stéroïdiques conduit essentiellement à la formation d'ions azotés [(1) à (4)] (ammonium ou immonium) ou oxygénés [(5), (6), (7)] (oxonium) et il est rare que des ions ne contenant pas les hétéroatomes représentent une partie importante de la somme ionique.

Dickman et Djerassi ont cependant observé la formation importante de l'ion M-*a*, accompagnant l'ion *a*, dans le cas de triméthylsilyl-éthers stéroïdiques (8) comportant une double liaison 5-6.

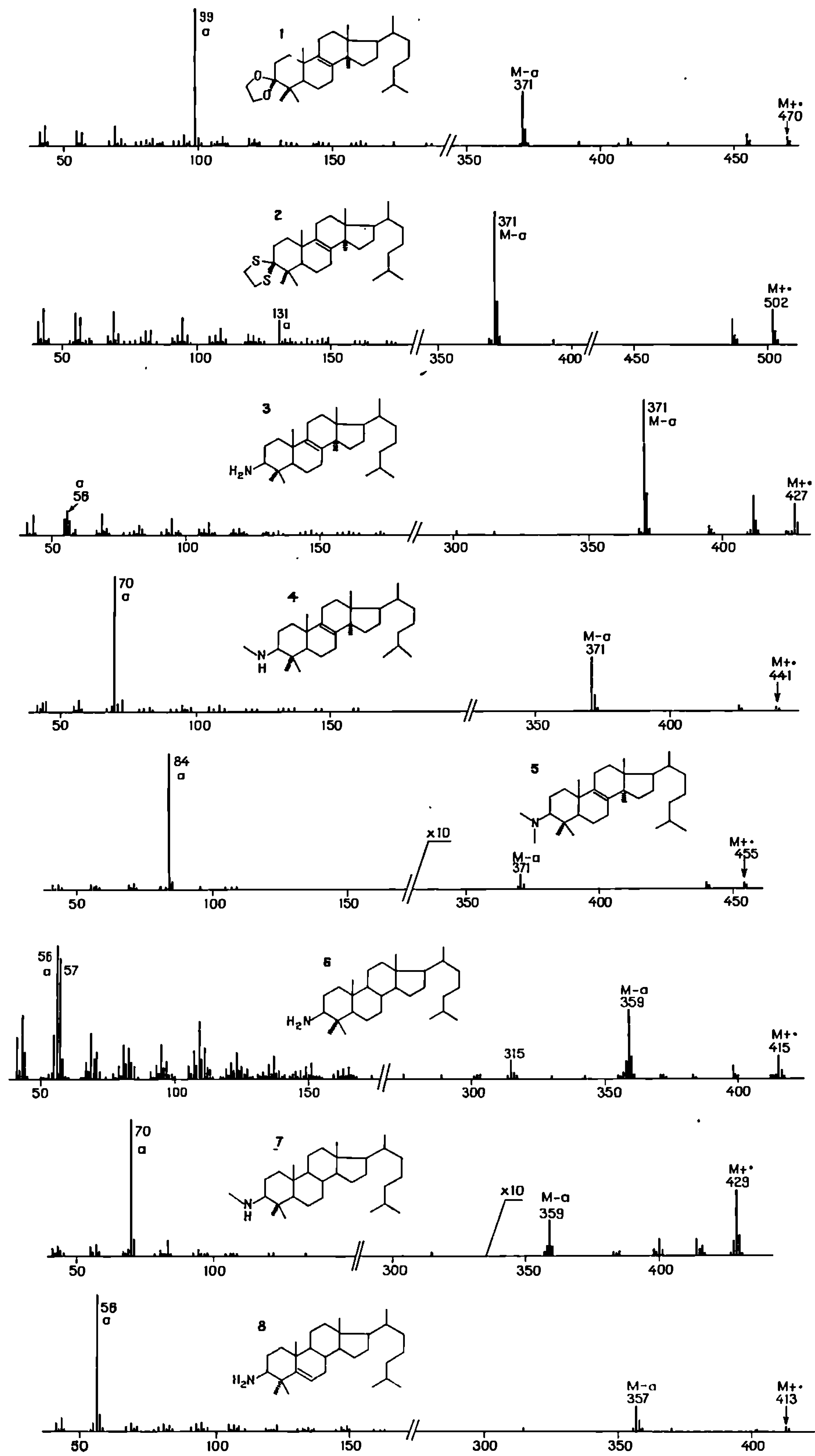
Ces auteurs ont montré que, dans ce cas, la présence de groupes méthyle en 4 n'était pas indispensable à la formation de M-*a* mais très favorisante et ont proposé deux mécanismes différents pour la formation des ions *a* et M-*a* (*fig.* 2) : l'ion *a* est formé de façon classique [(1), (3), (4)] avec réarrangement d'un H de la position 2; l'ion M-*a* serait formé, après rupture de la liaison 3-4 et localisation en 4 de la charge, par réarrangement d'un H de la position 2 sur la double liaison 5-6 et rupture de la liaison 1-10.

L'ion M-*a* a également été signalé dans les spectres d'éthers méthyliques [(9), (10)].

Nous avons retrouvé ce phénomène inhabituel dans le cas de stéroïdes sans double liaison 5-6 et comportant en 3 un groupement amine ou éthylène cétal (ou thiocétal), et rapportons à ce sujet les observations suivantes :

1° L'ion M-*a* n'a pas été observé dans le cas des alcools et des cétones mais seulement, jusqu'à présent, dans celui des éthers, des cétals et des amines.

2° L'importance de l'ion M-*a* est particulièrement grande quand des groupements méthyle sont présents en 4. Elle est très faible dans le cas d'un produit aminé en 3 et comportant un seul groupe méthyle en 4.



1
99
a
M-a
371
M+•
470
2
371
M-a
131
a
M+•
502
3
371
M-a
a
56
M+•
427
4
70
a
M-a
371
M+•
441
5
84
a
x10
M-a
371
M+•
455
6
56
a
57
M-a
359
315
M+•
415
7
70
a
x10
M-a
359
M+•
429
8
56
a
M-a
357
M+•
413

Fig. 1

De même, l'importance de l'ion M-*a* est plus grande dans le cas de la présence d'une double liaison 8-9 (comparer les spectres **3** et **6** ainsi que **4** et **7**). La double liaison 5-6 semble favoriser surtout la formation de l'ion *a* (comparer les spectres **6** et **8**).

3° Les spectres des produits saturés **6** et **7** présentent aussi, bien que de moindre importance, un pic M-*a* très significatif.

4° Le spectre du dérivé dideutérié en position 2 de l'amine **6** montre que la formation de l'ion M-*a*, comme celle de l'ion *a* [(1), (3), (4)] implique

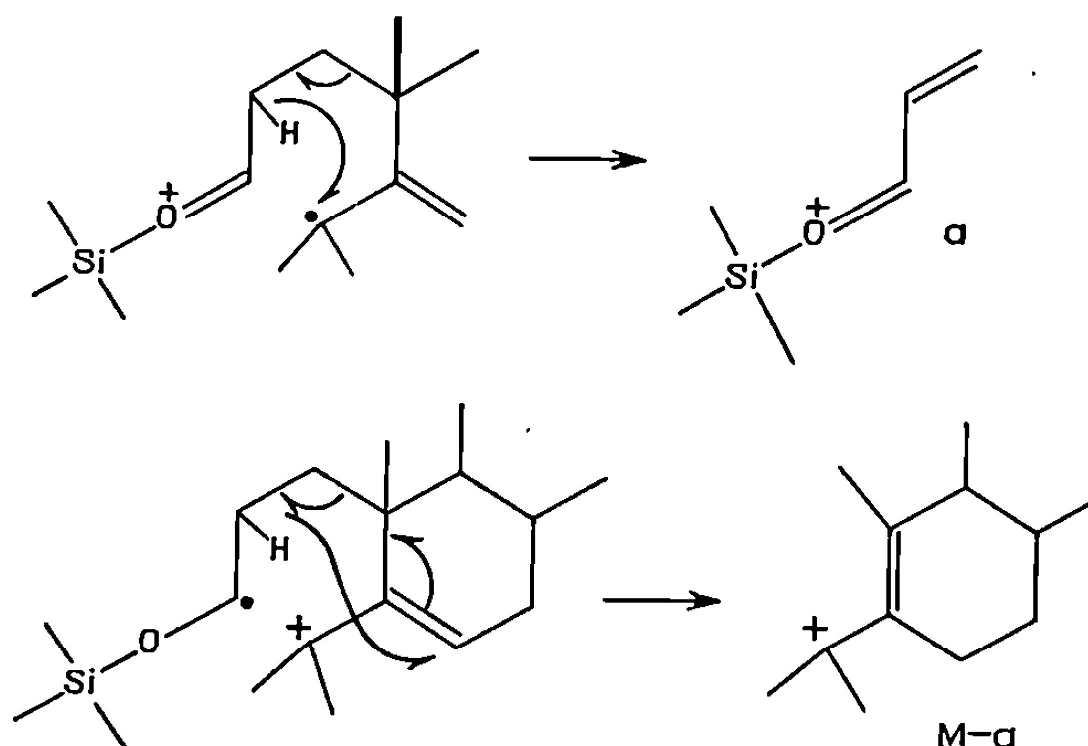


Fig. 2

le réarrangement d'un H de la position 2 (M^+ à *m/e* 417 (2 D)). Le pic M-*a* apparaît à *m/e* 360 (1 D).

5° L'importance de l'ion M-*a* diminue considérablement avec la classe de l'amine (comparer les spectres **3**, **4** et **5** ainsi que **6** et **7**). De même, le pic M-*a* est beaucoup plus faible dans le cas de l'éthylène cétal **1** que dans celui de l'éthylène thiocétal **2**.

On peut conclure de ces observations :

— que l'ion M-*a* n'est formé, comme l'ion *a*, que dans le cas de la présence en 3 de groupements fonctionnels à potentiel d'ionisation suffisamment bas pour localiser la charge de façon nettement préférentielle (1°);

— que la présence de groupements méthyle en 4 et d'une double liaison en 8-9 sont des facteurs très favorables à la formation de l'ion M-*a* (2°);

— que néanmoins une double liaison en 5-6 ou 8-9 ne joue pas de rôle fondamental dans le mécanisme de formation de l'ion M-*a* (3°);

— que *a* et M-*a* sont probablement deux fragments formés selon le même mécanisme classique (4°) [(1), (2), (3)], la répartition de la charge se faisant en fonction de leurs potentiels d'ionisation respectifs (11).

La compétition entre les ions *a* et M-*a* est bien illustrée par les spectres **3**, **4** et **5** (5°) des amines primaire, secondaire et tertiaire de potentiels d'ionisation décroissants.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Lainé, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1324.

(2) Dolejs, V. Hanus, V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1584.

(3) Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2470.

(4) P. Longevialle, A. Picot, L. Diatta et X. Lusinchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4057.

(5) H. Audier, J. Bottin, A. Diara, M. Fétizon, P. Foy, M. Golfier et W. Vetter, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2292.

(6) G. Mutzenbecher, Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Steroids*, 2, 1963, p. 475.

(7) Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3722.

(8) J. Dickman et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1005.

(9) D. R. Idler, L. M. Safe et S. H. Safe, *Steorids*, 16, 1970, p. 251.

(10) D. R. Idler, P. M. Wiseman et L. M. Safe, *Steroids*, 16, 1970, p. 451.

(11) D. P. Stevenson, *Disc. Faraday Soc.*, 10, 1951, p. 35; H. E. Audier, *Organic Mass Spectrometry*, 2, 1969, p. 283.

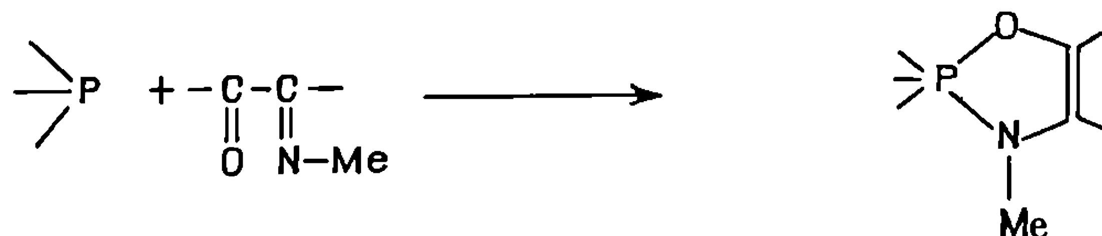
(12) *Alcaloïdes Stéroïdiques*, CXXV : G. Lukacs, A. Picot, X. Lusinchi, H. J. Koch et A. S. Perlin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, (à paraître).

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.

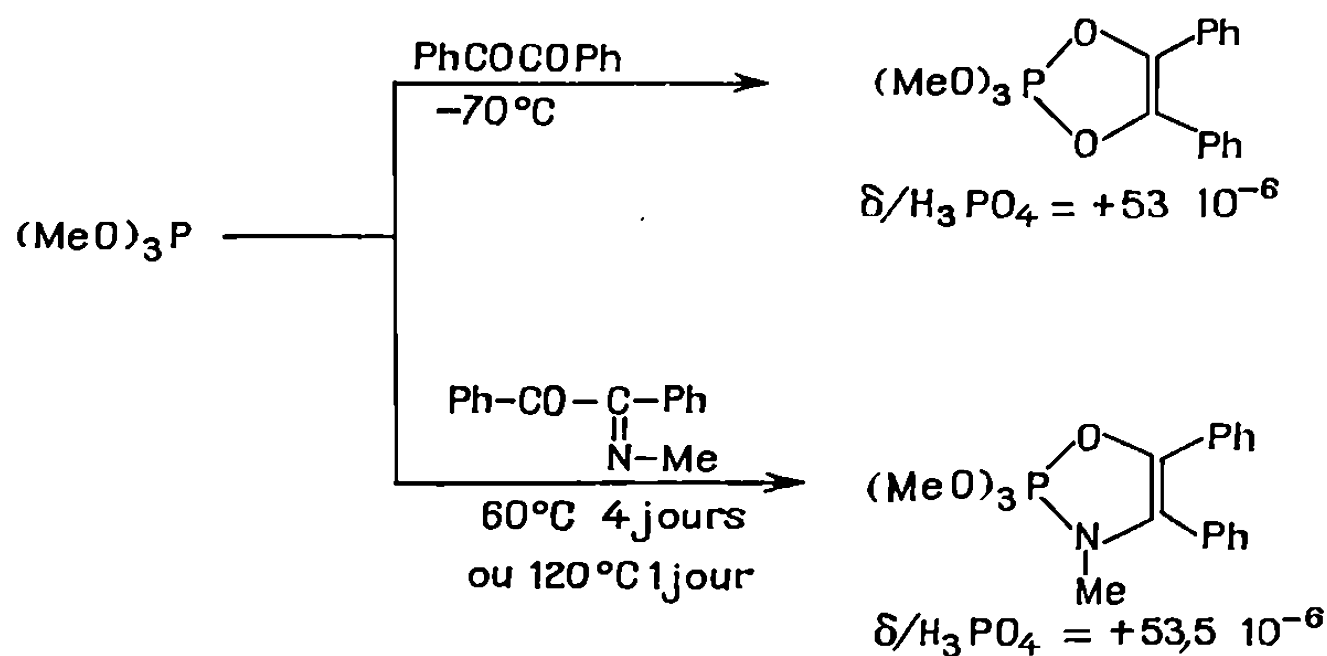
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition 1-4 des dérivés trivalents du phosphore sur les α-cétones imines : synthèse de spirophosphorannes à cycle oxazaphospholène.* Note (*) de MM. **Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

L'extension aux cétones imines de la réaction d'addition 1-4 des composés du phosphore trivalent sur les systèmes comportant une double insaturation conjuguée conduit à des phosphorannes et à des spirophosphorannes possédant un cycle oxazaphospholène. Les phénomènes de stéréomutation paraissent bloqués à la température ordinaire pour certains d'entre eux. Cette réaction permet d'obtenir un spirophosphoranne comportant quatre atomes d'azote.

Poursuivant notre étude dans le domaine des spirophosphorannes ([1]) nous avons appliqué au cas des cétones imines la réaction d'addition 1-4 des composés du phosphore trivalent déjà décrite dans le cas des α-diènes, α-dicétones et cétones α-éthyléniques.



Cette réaction permet l'obtention de nouveaux spirophosphorannes comportant un cycle oxazaphospholène. La réactivité des cétones imines est inférieure à celle des α-dicétones. Les deux réactions suivantes permettent de chiffrer cette différence.



De telle sorte que lorsque le caractère nucléophile de l'aminophosphine diminue la vitesse de la réaction de condensation avec les cétones imines

TABLEAU

Composés	^{31}P (10^{-6})	RMN ^1H dans C_6D_6 (20°C) (I)	J (c/s)	(II)	J (c/s)	(III)	J (c/s)
$(MeO)_3P<$	+53,5	3,60	13	2,87	9,0	–	–
$(MeO)_2P<$ Ph	+44,5	3,50	12,3	2,87	9,3	–	–
O, O, P, OMe	+33,5	3,55	14	2,80	9,0	–	–
O, O, P, NMe_2	+34,5	2,60	10,5	2,65	9,0	–	–
Me_2, Me_2, O, O, P, OMe	+40,5	3,55	14	2,82	9,3	1,15 1,23	– –
Me_2, Me_2, O, O, P, NMe_2	+39	2,80	10,3	2,82	9,5	1,15 1,22	– –
O, N, Me, P, OMe	+45,5	3,55	14,2	2,90	9,0	2,80	9,4
O, N, Me, P, NMe_2	+46,5	2,75	11	2,90	8,9	2,80	9,8
Me, N, N, Me, P, OMe	+41,5	3,50	14,2	2,96	9,3	2,85 2,42	10,5 10,0
Me, N, N, Me, P, NMe_2	+40	2,50	12,1	Coalescence		2,58 Coalescence	12,2
Me, N, N, Me, P, Me	+36,8	1,40	14,9	2,96	9,4	2,72 2,21	12,5 9,5

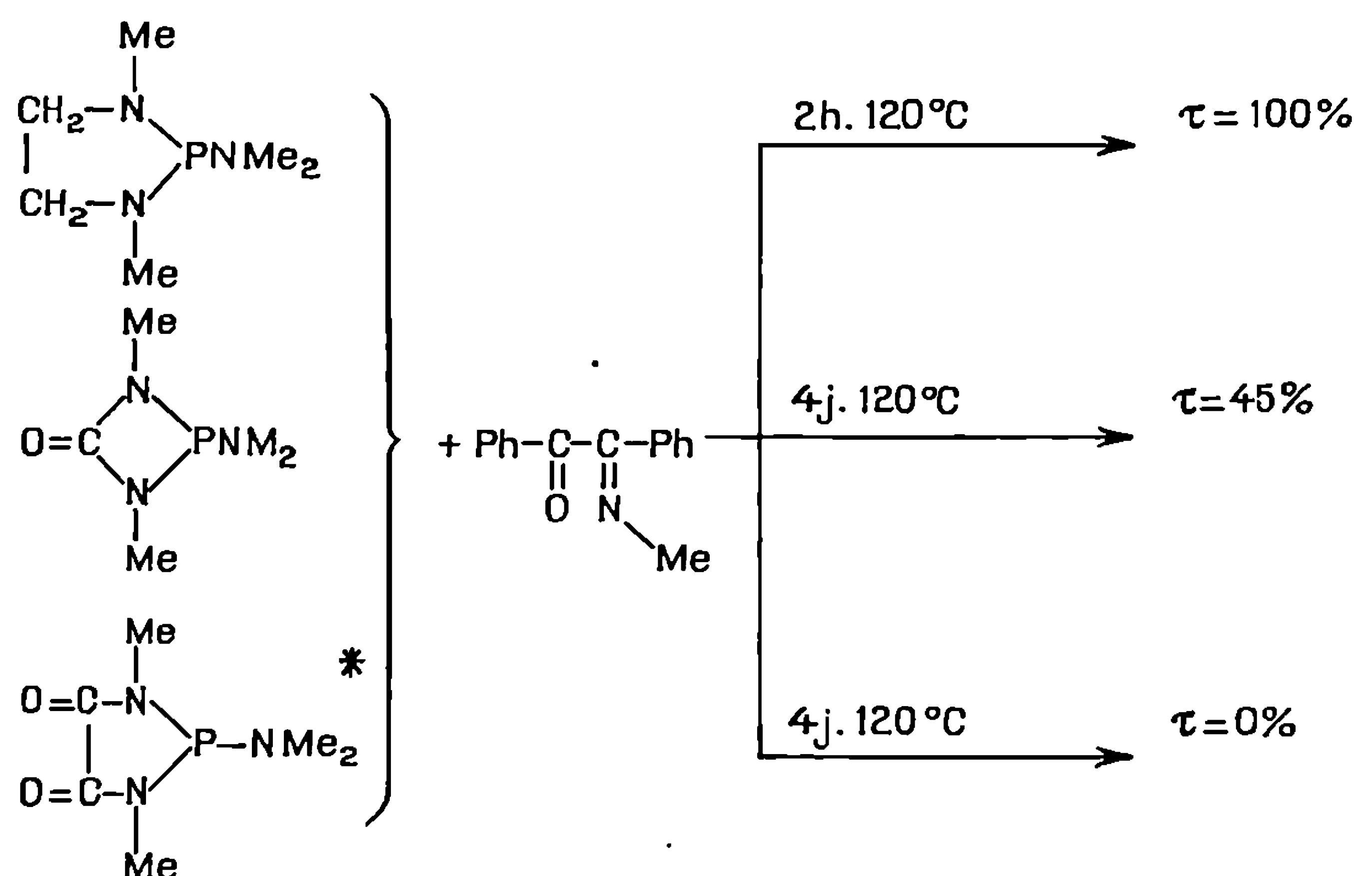
(*) Les liaisons non attribuées correspondent au cycle oxazaphospholène.

(I) $\delta.10^{-6}$ substituant extracyclique N—Me_2, O—Me, Me.

(II) $\delta.10^{-6}$ N—Me du cycle oxazaphospholène.

(III) $\delta.10^{-6}$ Me du cycle saturé (N—Me ou C—Me)

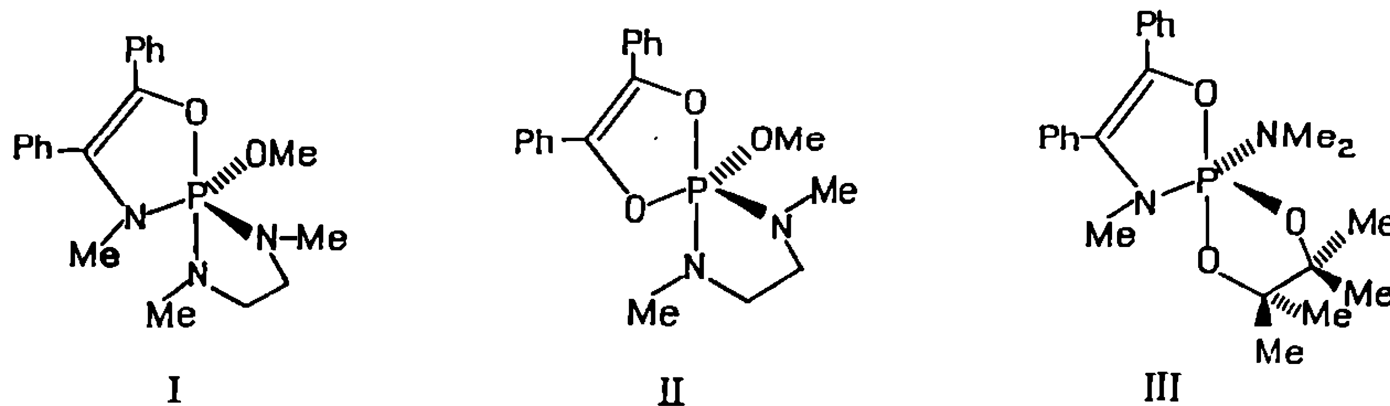
diminue également pour atteindre une valeur négligeable dans le troisième essai ci-dessous :



(*) $\delta(^{31}P) = -82{,}5.10^{-6}$; NMe_2 : $\delta = 2{,}6.10^{-6}$, $J = 7{,}8$ c/s;
$\rangle$NMe : $\delta = 2{,}2.10^{-6}$, $J = 9{,}2$ c/s; $F_K = 100°C$.

Les composés synthétisés sont consignés dans le tableau, leur structure pentacoordinée est confirmée par les valeurs du déplacement chimique de ^{31}P et également par le fait que ces valeurs ne sont pas modifiées par un changement de solvant, de concentration ou de température (20° → 110-120° C).

Les spirophosphorannes préparés à partir de cétones imines et des aminophosphines cycliques comme I possèdent un groupement N-CH_3 en position équatoriale dans chaque cycle et un groupement N-CH_3 en position axiale dans le cycle diazaphospholanne. Les déplacements chimiques et le cou-



plage P—H des protons de chaque groupement méthyle nous permettent de définir la géométrie de l'édifice moléculaire et ses variations en fonction de la température (stéréomutation). On observe pour I, quatre doublets, les N-Me du cycle diazaphospholanne étant différenciés du fait que la stéréomutation se fait lentement par rapport à l'échelle de temps de la RMN,

alors que par exemple dans II il n'est pas possible de différencier les groupements $N-CH_3$ du cycle [2].

Le chauffage du spirophosphoranne I nous permet d'observer une profonde modification de deux des quatre doublets visibles à température ordinaire, le phénomène étant réversible.

Pour le composé III, à température ambiante, on observe pour les méthyles en position 4 et 5 du cycle dioxaphospholanne deux singulets ($\delta = 1,15.10^{-6}$ et $\delta = 1,22.10^{-6}$), ces groupements sont donc équivalents deux à deux. A — 20°C, on observe quatre singulets d'égale intensité ($\delta = 1,15$, $1,22$, $1,27$ et $1,30.10^{-6}$) attribuables aux quatre méthyles qui ne sont plus équivalents, les deux doublets correspondant au N—Me du cycle oxazaphospholène et au $N-Me_2$ extra-cyclique restant inchangés.

L'étude RMN en variation de température des spirophosphorannes décrits dans ce travail sera publiée dans un autre article. Il est possible de dire dès maintenant que le mécanisme classique de Berry ne permet pas d'expliciter clairement les résultats observés.

Les déplacements chimique de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) D. Bernard et R. Burgada, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 418; D. Bernard, *Congrès Euchem sur la chimie organique du phosphore et des éléments du groupe* V *b*, Elmau, 1971.

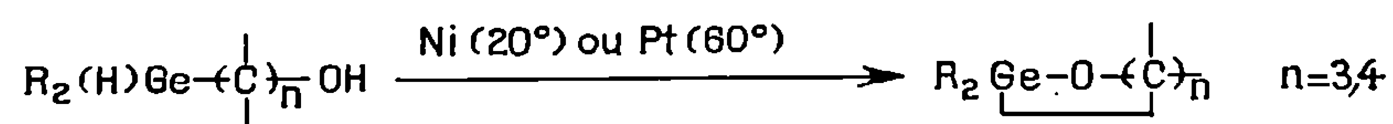
(2) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2275.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.

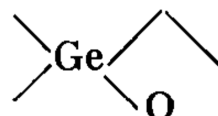
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux oxagermacycloalcanes.* (III) [1]. *Déshydrocondensation d'alcools β-germaniés à liaison* Ge—H : *oxétannes et* 1.5-*dioxocannes germaniés.* Note (*) de M. **Michel Massol**, Mlle **Danielle Mesnard**, MM. **Jacques Barrau** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Henri Normant.

La déshydrocondensation catalytique sur nickel de Raney d'alcools β-germaniés à liaison Ge—H conduit à des oxétannes organogermaniques; ces dérivés se dimérisent lentement à température ordinaire en dioxocannes digermaniés. Sous effet thermique ils se décomposent en alcène et polygermoxane.

Nos premiers travaux sur la synthèse d'éthers cycliques germaniés [[2] à [5]] nous ont amenés à étudier la réaction de déshydrocondensation catalytique entre un alcool et un hydrogermane [6], dans le cas d'alcools γ ou δ-germaniés à liaison Ge—H. Seule une déshydrocondensation intramoléculaire est observée, elle conduit quasi quantitativement à des oxagermacycloalcanes à cinq ou six chaînons, même en l'absence de solvant.

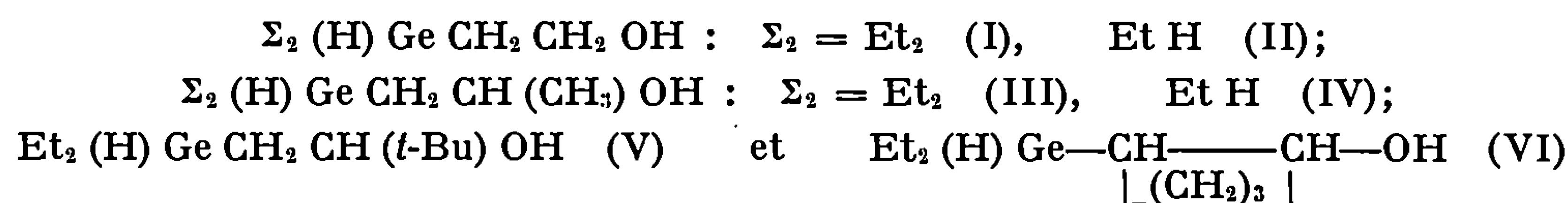


Nous avons appliqué cette réaction aux hydrogermanes β-hydroxylés ($n = 2$). Elle nous a permis de caractériser et d'étudier la stabilité de premiers éthers cycliques germaniés à quatre chaînons



Les alcools β-germaniés à liaison Ge—H (I à VI) sont obtenus par réduction d'acétates β-germaniés ou de β-cétogermanes [7] à liaison Ge—Cl.

Les alcools suivants ont été utilisés dans ce travail :



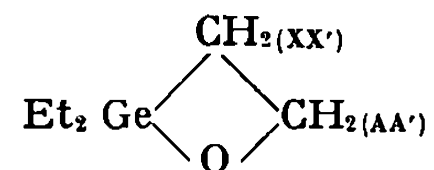
	É (°C/mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}
(I).................	86/12	1,4700	1,1661
(III)................	90/17	1,4675	1,1104
(V).................	107/15	1,4660	1,0490
(VI)................	117/13	1,4922	1,1474
(II) et (IV).........	*voir* référence [7]		

Les β-hydroxyhydrogermanes, ont été traités dans l'éther à 20° par du nickel de Raney (1/2 at-g Ni/mole d'alcool). Après 48 h environ on

recueille sensiblement la quantité théorique d'hydrogène, pouvant renfermer une faible quantité d'alcène [cas (I) à (IV)].

Dans le cas de l'alcool (I), deux fractions (*a*) et (*b*) sont isolées après plusieurs distillations. Elles correspondent respectivement aux cycles oxygénés monomère et dimère. Le rendement global atteint 60 %, et la présence ou non d'un solvant n'affecte pas ici sensiblement les pourcentages relatifs des deux formes.

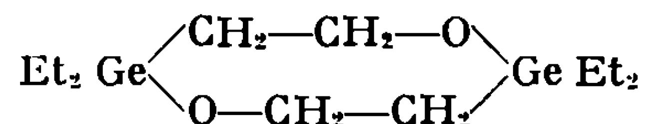
La fraction légère (*a*) ($É_{4.10^{-1}}$ 58°) peut être identifiée à l'oxétanne germanié pratiquement pur :



On observe en RMN pour les protons du cycle un système du type AA'XX' caractéristique de deux groupes de protons non équivalents : dans CCl_4 : $\delta_A = 4{,}07.10^{-6}$; $\delta_X = 1{,}17.10^{-6}$. En infrarouge une bande d'absorption intense à 1060 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration ν (Ge—O—C), celle-ci disparaît par suite d'une hydrolyse rapide à l'air du cycle oxygéné conduisant au digermoxane diol : $[Et_2 Ge(CH_2CH_2OH)]_2$ O.

Le dimère (*b*) *est isolé pur :* $É_{0,8}$ 117°; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,2720. Analyse : calculé %, C, 41,23; H 8,07; trouvé %, C 41,05; H 8,21. En RMN le groupe CH_2 en α de l'oxygène, donne un triplet presque pur caractéristique de deux protons quasi-équivalents d'un système $A_2 X_2$. Dans CCl_4 : $\delta_A = 3{,}92.10^{-6}$; $\delta_X = 1{,}13.10^{-6}$; $J_{AX} = 6{,}5$ Hz.

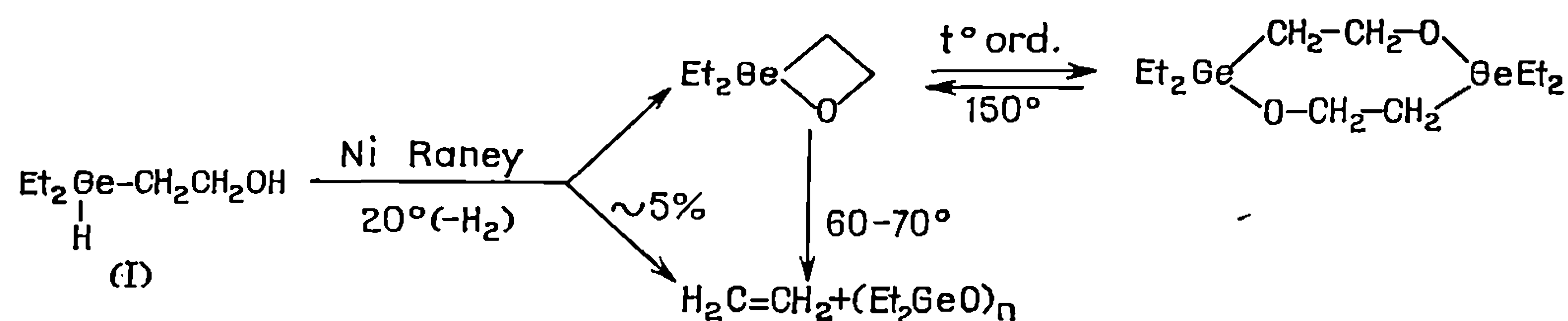
La masse moléculaire de ce dérivé (M : calculé, 349,55; trouvé, cryométrie dans C_6H_6 : 345,3; ébulliométrie dans C_6H_6 : 365,3) ainsi que l'équivalence des protons CH_2 correspondent à un dimère vrai du type dioxocanne



plutôt qu'à un dimère d'association.

A température ordinaire, le monomère (*a*) se transforme lentement en dimère (*b*) comme le montrent la disparition progressive en RMN du massif AA' au profit du triplet A_2 et l'évolution de la masse moléculaire (cryométrie dans le benzène) qui tend vers celle du dimère. Quelques minutes après distillation, la masse moléculaire expérimentale du monomère (calculé : 174,78) atteint déjà la valeur 195,8. Une décomposition partielle de (*a*) est en outre observée à chaque nouvelle distillation, ou par chauffage au-delà de 60-70°C. Un dégagement gazeux d'éthylène est mis en évidence qui accompagne la formation de l'oxyde $(Et_2 Ge O)_n$. La masse moléculaire de fractions (*a*) portées respectivement à 50, 60

et 80°C avant dilution dans le benzène est supérieure à celle du dimère; ceci ne peut que correspondre à la décomposition du monomère, conduisant à l'oxyde $(Et_2\,Ge\,O)_n$ $(n \geqq 3)$.



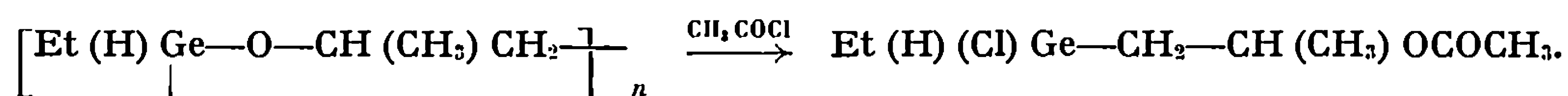
Pour les alcools (III), (V) *et* (VI) le fractionnement ne permet pas d'isoler le monomère pur. Le dimère à huit chaînons peut être par contre obtenu pur après deux distillations :

É (°C/mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyses Tr. (calc.) C (%)	H (%)	M. cryom. Tr. (calc.)	Rdt %
		CH_3 CH_2—CH—O Et_2 Ge ⟨ ⟩ Ge Et_2 O—CH—CH_2 CH_3				
105/0,6	1,4856	1,2201	44,25 (44,53)	8,35 (8,53)	365,2 (377,61)	60
		t Bu CH_2—CH—O Et_2 Ge ⟨ ⟩ Ge Et_2 O—CH—CH_2 *t*-Bu				
$137/3,5.10^{-2}$	1,4838	1,1325	52,26 (52,02)	9,85 (9,60)	450,5 (461,75)	80
		CH—CH—O Et_2 Ge ⟨ ⟩ Ge Et_2 O—CH—CH				
138/0,7	1,5028	1,2264	50,10 (50,31)	8,28 (8,44)	418,6 (429,68)	60

Ici encore une évolution monomère-dimère est observée avec une augmentation de la masse moléculaire de la fraction légère de distillation;

la décomposition des dimères sous effet thermique élevé (> 150°) conduit encore, vraisemblablement par passage au monomère instable, à l'alcène correspondant, et à l'oxyde $(Et_2\ Ge\ O)_n$.

Dans le cas des alcools (II) *et* (IV) à deux liaisons Ge—H, aucun dérivé cyclique défini ne peut être isolé au fractionnement. La décomposition avec libération d'éthylène ou de propène est totale, et permet d'isoler l'oxyde à liaison Ge—H $(Et\ (H)\ Ge\ O)_n$ [ν (Ge H) = 2 058 cm^{-1}]. Après élimination de l'éther sous vide, on observe une polymérisation totale du produit formé. Ces polymères, à liaisons Ge—H et Ge—O sont caractérisés par infrarouge et clivage par $CH_3\ CO\ Cl$:



$$\left[Et\ (H)\ Ge—O—CH\ (CH_3)\ CH_2— \right]_n \xrightarrow{CH_3COCl} Et\ (H)\ (Cl)\ Ge—CH_2—CH\ (CH_3)\ OCOCH_3.$$

Ces premiers résultats montrent des différences notables quant à la stabilité du cycle oxygéné à quatre chaînons. Dans tous les cas, en opérant dans un solvant, la déshydrocondensation intramoléculaire des β-hydroxyhydrogermanes est prépondérante, mais une évolution du monomère en dimère (ou polymère éventuellement) est observée dès la température ordinaire. Cette évolution paraît liée aux effets d'encombrement sur le cycle : le rapport des pourcentages relatifs des deux formes monomère et dimère, décroît avec l'augmentation de cet encombrement.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) Parties I et II : Références (4) et (5).

(2) M. MASSOL, J. SATGÉ et J. BARRAU, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1710.

(3) M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE et J. BARRAU, *Progress in Organometallic chemistry*, ed. by M. I. Bruce et F. G. A. Stone, University of Bristol, 1969, H_3.

(4) M. MASSOL, J. BARRAU et J. SATGÉ, *J. Heterocyclic. Chem.*, 7, 1970, p. 783.

(5) M. MASSOL, J. BARRAU et J. SATGÉ, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 81.

(6) J. SATGÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 630.

(7) M. MASSOL, J. BARRAU, P. RIVIÈRE et J. SATGÉ, *J. Organometal. Chem.*, 1971 (sous presse).

Laboratoire de Chimie
des Organominéraux,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne,*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la stéréochimie de l'amino-3 flavanol-4 par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M[lle] **Annie Grouiller** et M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les configurations relatives des deux isomères *cis* et *trans* en 3-4 de l'amino-3 flavanol-4 ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire, à partir des valeurs lues des constantes de couplage J des protons H-2, H-3 et H-4, reliées aux valeurs des angles dièdres $\theta_{H-2, H-3}$ et $\theta_{H-3, H-4}$ évalués sur les modèles moléculaires.

La plupart des travaux concernant les amino-3 flavanones-4 et les amino-3 flavanols-4 ont été réalisés jusqu'à présent dans un but thérapeutique ou dans un but purement chimique [(1), (2), (3)]. Seul A. Kasahara (4) s'est préoccupé de la stéréochimie de l'amino-3 flavanol-4 en obtenant les différents isomères à partir de l'amino-3 flavanone-4 par des réactions stéréospécifiques.

Comme récemment l'un de nous avec Violland (5), puis Zymalkowski et coll. (6) avaient étudié par RMN la configuration d'amino-1 tétralols-2, nous avons appliqué cette méthode physique aux isomères de l'amino-3 flavanol-4 pour confirmer ou infirmer certaines conclusions de A. Kasahara.

Le point de départ de la synthèse des amino-3 flavanols-4 est le chlorhydrate de l'amino-3 flavanone-4 **1** obtenu selon A. Kasahara (4) :

a. **1** est acétylé en acétamido-3 flavanone **2** qui est ensuite réduite par le borohydrure de potassium en acétamido-3 flavanol-4 **3** *a*. Celui-ci est hydrolysé en amino-3 flavanol-4 **4** *b* qui peut être acétylé selon les conditions expérimentales complètement en acétamido-3 acétoxy-4 flavane **5** *b* ou préférentiellement en acétamido-3 flavanol-4 **3** *b* différent de **3** *a*.

b. **1** est directement réduit par l'aluminohydrure de lithium ou par le borohydrure de potassium (3). Cette réduction conduit dans les deux cas à l'amino-3 flavanol-4 **4** *a*, différent de **4** *b*, mais identique au produit d'hydrolyse alcaline de l'acétamido-3 flavanol-4 **3** *a*. L'acétylation totale de **4** *a* conduit à un acétamido-3 acétoxy-4 flavane **5** *a* différent de **5** *b*.

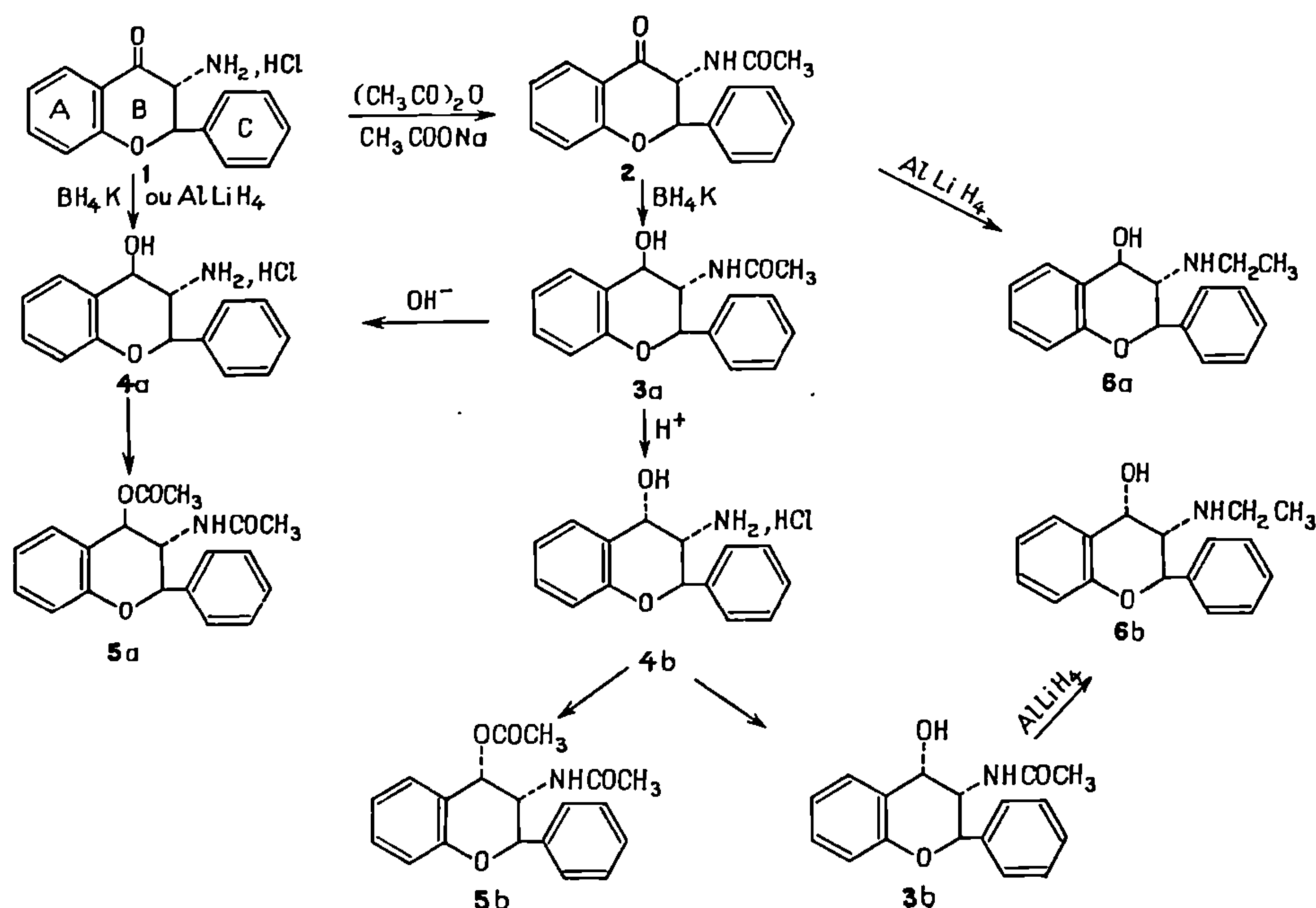
De même, la réduction par l'aluminohydrure de lithium de l'acétamido-3 flavanone-4 **2** et de l'acétamido-3 flavanol-4 **3** *b* conduit à deux éthylamino-3 flavanols-4 **6** *a* et **6** *b* différents, composés nouveaux dont l'analyse élémentaire est en accord avec leur formule.

Les spectres ont été réalisés dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérié (tableau II) et discutés avec M. J. C. Martin.

L'attribution des pics de résonance aux différents protons des composés synthétisés a été réalisée en prenant comme point de départ le spectre

de la flavanone de type ABX; le groupe de signaux dont le déplacement chimique est situé vers $\delta = 7,5.10^{-6}$ correspond aux protons aromatiques, tandis que les trois quadruplets dont les centres sont situés à 5,65, 3,20 et 2,82 correspondent respectivement aux protons de l'hétérocycle : H-2, H-3 *a* et H-3 *e*, couplés entre eux ($J_{H-2,3a} = 12,6$; $J_{H-2,3e} = 3$; $J_{-3a,3e} = 17$ Hz).

TABLEAU I



L'analyse des spectres des autres composés a découlé de ces observations et des modifications apportées à ces spectres par addition de quelques gouttes d'eau lourde à la solution du produit dans l'hexadeutériodiméthylsulfoxyde. La lecture de la constante de couplage H entre les différents protons permet de déduire la stéréochimie des composés synthétisés; en effet, pour un flavane substitué en 3 et 4, avec le groupement phényle en 2, encombrant, équatorial, les modèle de Dreiding montrent que l'angle dièdre $\theta_{H-2,H-3}$ est égal à 180° pour un composé *trans* en 2-3, le substituant en 3 étant alors équatorial, et à 50° pour un composé *cis*, avec le substituant en 3 axial. Or d'après la courbe de Karplus ([7]), ces angles, donc ces configurations, correspondent respectivement à des constantes de couplage J de 11 et 3 Hz. De même, l'angle dièdre $\theta_{H-3,H-4}$ est de 150° pour un composé *trans* en 3, 4 et de 30° pour un composé *cis*. Les constantes de couplage J correspondantes seront de l'ordre de 9 et 6 Hz.

— Chlorhydrate de l'amino-3 flavanone **1** et acétamido-3 flavanone **2** ($J_{H-2,3} = 12,5$ Hz; $H_{2,3}$ *trans*) : les groupements phényle en 2 et amino

ou acétamido en 3 sont diéquatoriaux, ce qui confirme les résultats de A. Kasahara [4].

— Acétamido-3 flavanol-4 **3** *a* ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 9$ Hz; $H_{2,3}$ et $H_{3,4}$ *trans*), la configuration obtenue pour ce composé contredit celle indiquée par A. Kasahara puisqu'il considère le groupement amino en 3 équatorial et le groupement hydroxyle en 4 axial, alors qu'ils sont en fait diéquatoriaux.

TABLEAU II

Composés	δ.10⁻⁶ H-2	H-3	H-4
1	d, 5,8	d, 5,1	–
2	d, 5,6	q, 4,9	–
3 *a*	d, 5,0	t, 4,15	d, 4,8
3 *b*	d, 5,15	q, 4,30	d, 4,5
4 *a*	d, 5,55	t, 3,65	d, 5,25
4 *b*	d, 5,35	q, 3,9	d, 4,8
5 *a*	d, 5,15	t, 4,45	d, 6,35
5 *b*	d, 5,15	m, 4,65	d, 5,9
6 *a*	d, 4,8	t, 2,8	d, 4,6
6 *b*	d, 5,0	q, 3,0	d, 4,6

— Amino-3 flavanol-4 **4** *b* ($J_{H-2,3} = 9$ Hz, $J_{H-3,4} = 3{,}5$ Hz; $H_{2,3}$ *trans*, $H_{3,4}$ *cis*), le groupement amino est équatorial et le groupement hydroxyle axial, ce qui rejoint les résultats de A. Kasahara, à la différence près que l'inversion de configuration qui se produit lors de l'hydrolyse chlorhydrique de l'acétamido-3 flavanol-4 **3** *a* n'avait pu être mise en évidence puisqu'une configuration relative attribuée à ce produit était erronée. Cette inversion de configuration a déjà été observée par Violland, Gaige et Pacheco [5] dans le cas de l'hydrolyse chlorhydrique de l'amino-2 tétralol-1; son mécanisme est actuellement étudié par emploi de l'isotope ^{18}O et spectrométrie de masse. La constante de couplage $J_{H-3,4}$ est relativement faible par rapport à la valeur attendue. Cette diminution de J a été attribuée récemment par E. Wülfert [8], à propos du chlorhydrate de l'amino-3 dichloro-6.8 chromanol-4 *cis*, à une ouverture de l'angle dièdre $\theta_{H-3,H-4}$ due à une interaction stérique entre la fonction amine sous forme chlorhydrate et la fonction hydroxyle.

La configuration relative de cet amino-3 flavanol-4 a été confirmée par les spectres RMN de son dérivé **3** *b* acétylé sur l'azote ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 3{,}5$ Hz) isomère de **3** *a*, de son dérivé **5** *b* totalement acétylé ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 3{,}5$ Hz) et de l'éthylamino-3 flavanol-4 **6** *b*, isomère de **6** *a* ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 3{,}5$ Hz).

— Amino-3 flavanol-4 **4** *a* ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 9$ Hz; $H_{2,3}$ et $H_{3,4}$ *trans*) : les groupements amino et hydroxyle sont équatoriaux. Cet isomère n'a pas été obtenu par A. Kasahara, d'une part parce qu'il pensait

avoir synthétisé comme second isomère l'amino-3 flavanol-4 *cis* en 2-3 et *trans* en 3-4 avec les groupements amino et hydroxyle axiaux, d'autre part parce qu'il a préparé cet isomère à partir de l'amino-3 flavanone obtenue elle-même par réduction avec le chlorure stanneux de l'isonitroso-3 flavanone; or T. S. Wheeler et coll. [9] ont montré que cette méthode de réduction conduit plutôt à l'amino-3 flavone.

La configuration relative de **4** *a* a été confirmée par le spectre RMN de son dérivé totalement acétylé **5** *a* différent du spectre de **5** *b* ($J_{H-2,3} = 10$ Hz, $J_{H-3,4} = 9$ Hz; $H_{2,3}$ et $H_{3,4}$ *trans*).

Cette étude est actuellement complétée par la détermination de la stéréochimie d'amino-3 flavanols-4 différemment substitués sur les noyaux phényles A et C.

(*) Séance du 10 mai 1971.

(1) (*a*) R. Bognar, C. O'Brien, E. M. Philbin, S. W. Ushioda et T. S. Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1186; (*b*) C. O'Brien, E. M. Philbin, S. Ushioda et T. S. Wheeler, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 373.

(2) N. V. Dudykina et V. A. Zagorevskii, *Zh. Org. Khim.*, 2, n° 12, 1966, p. 2222.

(3) R. Bognar et M. Rakosi, *Ann. Chem.*, 693, 1966, p. 225.

(4) A. Kasahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 416.

(5) R. Violland, R. Gaige et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2105.

(6) F. Zymalkowski, T. Yupraphat et K. Schmeisser, *Arch. Pharm.*, 301, 1968, p. 321.

(7) M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.

(8) E. Wülfert, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1968, n° T/50/300/1958/222.

(9) R. Bognar, C. O'Brien, E. M. Philbin, S. Ushioda et T. S. Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1186.

Service de Chimie biologique,
Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des liaisons titane-chlore et titane-oxygène dans quelques dérivés chélatés du titane-IV étudiés au moyen de l'effet Faraday.* Note (*) de Mme **Danièle Gervais**, MM. **Marc Coutureau** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

Pour poursuivre l'étude de la liaison de coordination titane-oxygène et plus particulièrement pour pouvoir approfondir le problème de l'influence sur cette liaison de la nature des autres groupements liés à l'atome métallique, nous avons examiné le comportement magnéto-optique, en région de transparence, de composés chélatés (acétylacétates et éthylacétoacétates) du titane-IV dans lesquels cet atome est lié, en outre, soit à un radical alcoxy, soit a un atome de chlore.

Dans le cadre de l'étude des liaisons titane-oxygène covalente [(1), (2)] et donneur-accepteur [(3), (4)] que nous poursuivons au laboratoire, nous avons cherché à approfondir notre connaissance de l'influence de la nature des autres groupements liés au titane sur les propriétés de ces liaisons, sur celle de la seconde plus particulièrement.

A cet égard, il avait déjà été possible de montrer que $TiCl_4$ et les trichloromonoalcoxytitane $TiCl_3OR$ donnent avec les esters aliphatiques des complexes 1,1 dont l'édification s'accompagne d'un incrément magnéto-optique fort différent :

— 1430 μr quand l'acide de Lewis est $TiCl_4$ (3);

— 540 μr quand l'acide de Lewis est $TiCl_3OR$ (4);

ce qui semble indiquer que le remplacement d'un atome de chlore par un groupement alcoxy influe profondément sur la liaison de coordination oxygène-titane.

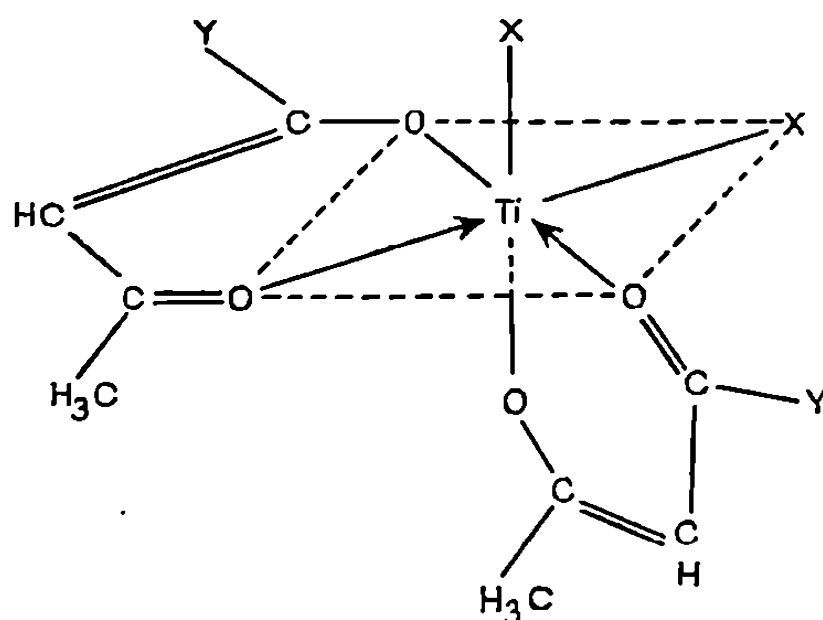
Pour poursuivre dans ce domaine, nous nous sommes intéressés à d'autres édifices qui comportent également des liaisons donneur-accepteur oxygène → titane et dans lesquels peuvent être liés par ailleurs au titane soit des atomes de chlore, soit des groupements alcoxy, tandis que la géométrie de ces molécules et leur degré de polymérisation ne posent aucun problème supplémentaire.

A cet effet, nous avons étudié deux familles de composés : les diacétylacétonato-dichloro (ou dialcoxy) titane et les diéthylacétoacétato-dichloro (ou dialcoxy) titane. (Par mesure de commodité, il nous arrivera d'utiliser l'abréviation Ac Ac pour le groupement acétylacétonate et Et Ac pour le groupement éthylacétoacétate.)

Ces composés ont la formule représentée sur la figure, avec $X = OC_2H_5$, OC_3H_7, OC_4H_9, Cl; $Y = CH_3$ (acétylacétonate), OC_2H_5 (éthylacétoacétate).

Les diacétylacétonato-dialcoxytitane et les diéthylacétoacétato-dialcoxytitane ont été préparés par Yamamoto et Kambara [5] qui ont montré qu'ils se présentent à l'état monomère tandis que Bradley et Holloway [6] ont prouvé, à l'aide des spectres RMN que les groupements X se trouvent en position *cis* (*fig.*) dans le cas où $Y = CH_3$.

Le diacétylacétonato dichlorotitane et le diéthylacétoacétatodichlorotitane ont été préparés par Puri et Mehrotra [7] qui ont montré qu'ils se présentent aussi à l'état monomère et Fay et Lowry [8] ont prouvé, à



l'aide des spectres RMN que les groupements X se trouvent également dans ce cas, en position *cis* (*fig.*) dans le cas où $Y = CH_3$.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION. — Les composés où X est un groupement alcoxy ont été préparés suivant le mode opératoire décrit par Yamamoto [5], ceux où X est un atome de chlore suivant le mode opératoire décrit par Mehrotra [7]. Les produits ainsi obtenus ont été numérotés de la manière suivante :

Composés	N°	Composés	N°
$Ti(OEt)_2(AcAc)_2$	I	$Ti(OEt)_2(EtAc)_2$	V
$Ti(OPr)_2(AcAc)_2$	II	$Ti(OPr)_2(EtAc)_2$	VI
$Ti(OBu)_2(AcAc)_2$	III	$Ti(OBu)_2(EtAc)_2$	VII
$TiCl_2(AcAc)_2$	IV	$TiCl_2(EtAc)_2$	VIII

En raison de la sensibilité de ces complexes vis-à-vis de l'hydrolyse, nous avons opéré sous atmosphère d'argon et utilisé des solvants desséchés sur sodium.

Les produits I, IV, V, VIII sont solides, les autres sont liquides.

Les composés I, V ont été purifiés par cristallisation fractionnée dans l'éther, les composés IV, VIII par lavage au benzène.

Les liquides sont purifiés par distillation sous un vide de 10^{-3} mm de mercure.

L'analyse des produits ainsi obtenus qui a porté sur le titane, le chlore, le carbone et l'hydrogène, a fourni des résultats dont l'écart avec les valeurs théoriques ne dépasse généralement pas 1 % et atteint exceptionnellement 2 %.

(Nous avons dosé le titane par gravimétrie de $Ti\ O_2$, le chlore par gravimétrie de Ag Cl, les dosages de carbone et d'hydrogène ayant été effectués par le laboratoire central de microanalyse du C. N. R. S.).

Les constantes physiques des complexes qui ont pu être étudiés à l'état liquide ont été mesurées et comparées avec les données de la bibliographie (tableau I).

TABLEAU I

Composés	d_4^t mes.	d_4^{25} litt. ([5])	n_D^{20} mes.	n_D^{25} litt. ([5])
I............	$1,108^{80}$	–	–	–
II............	$1,120^{20}$	1,125	1,553	1,554
III...........	$1,093^{20}$	1,089	1,545	1,542
V............	$1,093^{80}$	–	–	–
VI...........	$1,121^{20}$	1,117	1,527	1,526
VII...........	$1,097^{20}$	1,090	1,521	1,519

EFFET FARADAY. — Les mesures ont été effectuées pour la radiation jaune du mercure $\lambda = 578$ nm dans des conditions expérimentales précisées dans la deuxième colonne des tableaux II et III. Les rotations magnéto-optiques molaires ρ_m ainsi obtenues et exprimées en microradians, ont été rassemblées dans la troisième colonne de ces tableaux. On constate immédiatement que les complexes IV et VIII pour lesquels X est un atome de chlore présentent une rotation fortement négative, alors que tous

TABLEAU II

N°	État	ρ_M	$2\rho_{TiX}$	$2\rho_{AcAc}$	2Δ	Δ'
I........	Solutions C_6H_6	+1 180	+232	+1 020	— 77	+ 16
	Liquide 80°C	+1 169				
II.......	» 20°C	+1 347	+378	+1 020	— 51	+ 29
III......	» 20°C	+1 505	+524	+1 020	— 39	+ 35
IV.......	Solutions CH_2Cl_2	—2 120	—266	+1 020	—2 874	—1 383

TABLEAU III

N°	État	ρ_M	$2\rho_{TiX}$	$2\rho_{EtAc}$	2Δ	Δ'
V........	Solutions C_6H_6	+1 250	+232	+1 156	— 124	— 8
	Liquide 80° C	+1 279				
VI.......	» 20° C	+1 436	+378	+1 156	— 98	+ 5
VII......	» 20°C	+1 565	+524	+1 156	— 115	— 4
VIII.....	Solutions CH_2Cl_2	—1 470	—266	+1 156	—2 360	—1 126

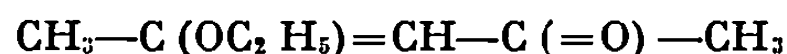
les autres (pour lesquels X est un groupement alcoxy) présentent une rotation positive élevée.

Notons avant d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, que les courbes de dispersion rotatoire magnétique de ces composés, que nous avons pu tracer au moyen d'un spectropolarimètre enregistreur, présentent une allure très voisine aussi bien en région d'absorption qu'en région de transparence quelle que soit la nature de X et qu'ainsi les différences constatées dans les valeurs de ρ_m lorsque l'on remplace un groupement alcoxy par un atome de chlore ne sont pas imputables à un facteur de dispersion.

On peut donc appliquer la systématique habituelle [9] au calcul des rotations des liaisons qui nous intéressent. Il suffit pour cela de déduire des rotations molaires ρ_m :

1° les rotations propres aux liaisons Ti—X que l'on pourra déduire de celle de $TiCl_4$ [10] si X = Cl et de celles des orthotitanates alcoyliques [1] si X = OR;

2° les rotations propres aux groupements acétylacétonate et éthylacétoacétate. Celle de l'acétyl-acétonate pourra être déduite de la rotation magnétique (ρ_m = 679 μr) de l'éthoxy-4 *cis*-pentène-3 one-2 de formule


$CH_3—C(OC_2H_5)=CH—C(=O)—CH_3$

mesurée par P. Castan [11]; on obtient ainsi ρ_{AcAc} = 510 μr. De même, celle de l'éthyl acétoacétate pourra être déduite de la rotation magnétique (ρ_m = 747 μr) de l'éthoxy-3 *cis*-butène-2 oate d'éthyle de formule


$CH_3C(OC_2H_5)=CH—C(=O)OC_2H_5$

mesurée par Perkin [12] et qui conduit à ρ_{EtAc} = 578 μr.

Ceci fait, nous obtenons les incréments 2 Δ portés dans la 6e colonne des tableaux II et III qui représentent essentiellement les modules magnéto-optiques des liaisons reliant le titane aux groupements chélatants, c'est-à-dire, pour chacun de ceux-ci, deux liaisons titane-oxygène, dont l'une a été édifiée par covalence normale et l'autre par coordination. Bien que ces deux liaisons soient indiscernables, tout au moins dans le cas où $Y = CH_3$, la comparaison de nos résultats avec ceux qui les ont précédés n'est possible que si l'on accepte de les distinguer. On peut alors dire que si la première était une liaison normale, la seconde considérée comme une liaison donneur-accepteur, serait caractérisée par l'incrément de coordination $\Delta' = \Delta - \rho_{\pi-O}$.

Il n'est pas certain toutefois que les valeurs de Δ et de Δ' ne soient pas influencées par la modification que le système π des groupements chélatants pourrait subir au moment de la cyclisation de ceux-ci (délocalisation), même si les résultats obtenus antérieurement au laboratoire permettent de penser que ce facteur ne peut être ici réellement important.

Pour cette raison, il faut donc se contenter d'observer que la coordination du titane à l'oxygène dans les chélates que nous avons étudiés se traduit par un incrément de rotation magnétique Δ' très faible et même dans certains cas par une très forte dépréciation. Qualitativement, ce résultat s'accorde avec l'ensemble de ceux qui ont toujours été obtenus en pareil cas. Mais le plus remarquable est sans doute que les complexes dans lesquels le titane est engagé à la fois dans des liaisons Ti—O et dans des liaisons Ti—Cl se distinguent nettement à cet égard de ceux dans lesquels cet atome est engagé uniquement dans des liaisons Ti—O; pour les premiers Δ' vaut — 1383 μr pour l'acétylacétonate, — 1126 μr pour l'éthylacétoacétate; pour les seconds Δ' est compris entre + 35 et — 8 μr. Cette différence est certainement significative car elle reproduit ce que nous avions déjà observé pour les composés d'addition 1.1 de $TiCl_4$ et $TiCl_3OR$ avec des esters en ce sens que la formation des complexes dérivés des molécules les plus riches en chlore s'accompagne toujours d'une dépréciation relativement très élevée de la rotation magnétique.

Pour l'expliquer il nous semble indispensable d'admettre que, dans le cas des dérivés chlorés la coordination proprement dite s'accompagne d'un phénomène secondaire qui est partiellement responsable des valeurs négatives élevées de Δ'. Ce phénomène, qui doit être lié à l'existence des liaisons Ti—Cl consiste vraisemblablement, comme nous l'avons déjà supposé [13], en une diminution de la multiplicité de ces liaisons (rétrocoordination 3 *p*-3 *d*) qui intervient au moment où le titane s'engage dans des liaisons de coordination en jouant le rôle d'accepteur vis-à-vis d'atomes différents.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) D. Gervais, R. Choukroun, J. F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.

(2) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1233.

(3) D. Gervais, M. Basso-Bert, J. F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1183.

(4) M. Basso-Bert et D. Gervais, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1219.

(5) A. Yamamoto et S. Kambara, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4344.

(6) D. G. Bradley et C. E. Holloway, *Chem. Commun.*, 1965, p. 284.

(7) O. M. Puri et R. C. Mehrotra, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 247.

(8) R. C. Fay et R. N. Lowry, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1512.

(9) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(10) R. de Malleman et F. Suhner, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 546.

(11) P. Castan, *Thèse*, Toulouse, 1968; *J. Chim. Phys.*, 1971 (sous presse).

(12) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.*, 65, 1894, p. 815.

(13) D. Gervais et M. Basso-Bert, *Proceedings of the XIIIth I.C.C.C.*, Cracovie, Zakopane, 1970.

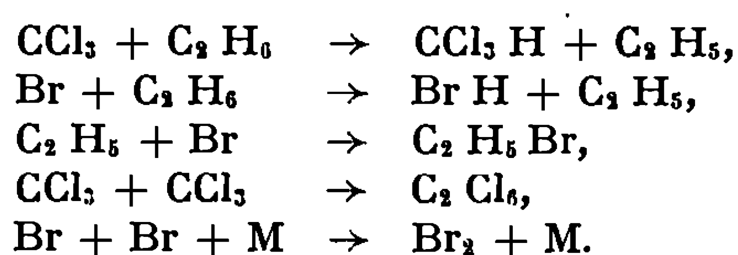
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 160,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-six-Ponts,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions des radicaux* CCl_3 *avec* C_2H_6 *et* C_2D_6. *Effet isotopique*. Note (*) de Mme **Simone Hautecloque**, transmise par M. Georges Champetier.

Les constantes de vitesse et énergies d'activation des réactions $CCl_3 + C_2H_6$ et $CCl_3 + C_2D_6$ ont été déterminées à partir de l'étude de la photolyse de CCl_3Br en présence des molécules isotopiques. Les valeurs $k_{C_2H_6} = 10^{14.32}\ e^{-(18\,100/RT)}$ et $k_{C_2D_6} = 10^{14,59}\ e^{\ (19\,500/RT)}$ ($cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$) sont obtenues en adoptant pour la combinaison des radicaux CCl_3 la constante $k = 10^{9,66}$ $l.mole^{-1}.s^{-1}$ observée par De Mare et Huybrechts (1). La comparaison avec l'évaluation de l'effet isotopique primaire fournie par la méthode semi-empirique (5) décrite par Johnston pour l'application de la théorie de l'état de transition fait apparaitre un net désaccord. Discussion.

La cinétique des réactions endothermiques a fait l'objet d'un nombre relativement restreint de travaux alors que de nombreuses études ont été consacrées à des réactions exothermiques auxquelles participent des radicaux. Dans le cas de réactions endothermiques, une réorganisation des liaisons, d'importance croissante avec la complexité des molécules, est susceptible d'intervenir lors de la formation du complexe activé; aussi les résultats portant sur la cinétique de telles réactions peuvent-ils contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes aboutissant à l'état de transition. C'est dans cette optique que l'étude antérieure des réactions d'enlèvement d'hydrogène ou de deutérium par les radicaux CCl_3 (2) aux couples de molécules H_2, D_2 et CH_4, CD_4 a été étendue aux réactions isotopiques $CCl_3 + C_2H_6$, $CCl_3 + C_2D_6$.

Un dispositif déjà décrit (3) a été utilisé pour photolyser CCl_3Br en présence de C_2H_6 ou de C_2D_6; les produits sont analysés par spectroscopie infrarouge et fractométrie. Les composés identifiés sont essentiellement BrH, Br_2, C_2H_5Br, CCl_3H, CCl_4, C_2Cl_6; le mécanisme suivant, consécutif à la production photochimique initiale de radicaux trichlorométhyle et d'atomes de brome, rend compte de leur formation :



$$CCl_3 + C_2H_6 \rightarrow CCl_3H + C_2H_5,$$
$$Br + C_2H_6 \rightarrow BrH + C_2H_5,$$
$$C_2H_5 + Br \rightarrow C_2H_5Br,$$
$$CCl_3 + CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6,$$
$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M.$$

D'autres réactions interviennent mais n'ont pas à être prises en considération dans cette étude. Il est apparu que des résultats reproductibles sont obtenus de plus en plus difficilement lorsque la photolyse de CCl_3Br est effectuée en présence de H_2, de CH_4 ou de C_2H_6. Ce défaut de reproductibilité est dû à l'intervention d'un effet de paroi, qui se traduit par un accroissement important de la vitesse de formation de CCl_3H et qu'il importe d'éliminer. Pour des conditions expérimentales identiques (vide préliminaire, état de la surface, en particulier), la vitesse de formation

parasite de CCl_3 H est plus grande que celle de CCl_3 D. D'autre part, la concentration des atomes de brome se révèle sensiblement plus grande en présence de $C_2 D_6$ qu'en présence de $C_2 H_6$; une constatation analogue avait déjà été faite dans le cas de CD_4 et CH_4 [3]. En conséquence l'effet isotopique sur la vitesse de formation de Br H ne peut pas être déduit de ces expériences, faites indépendamment, sans que soit déterminé le rapport des

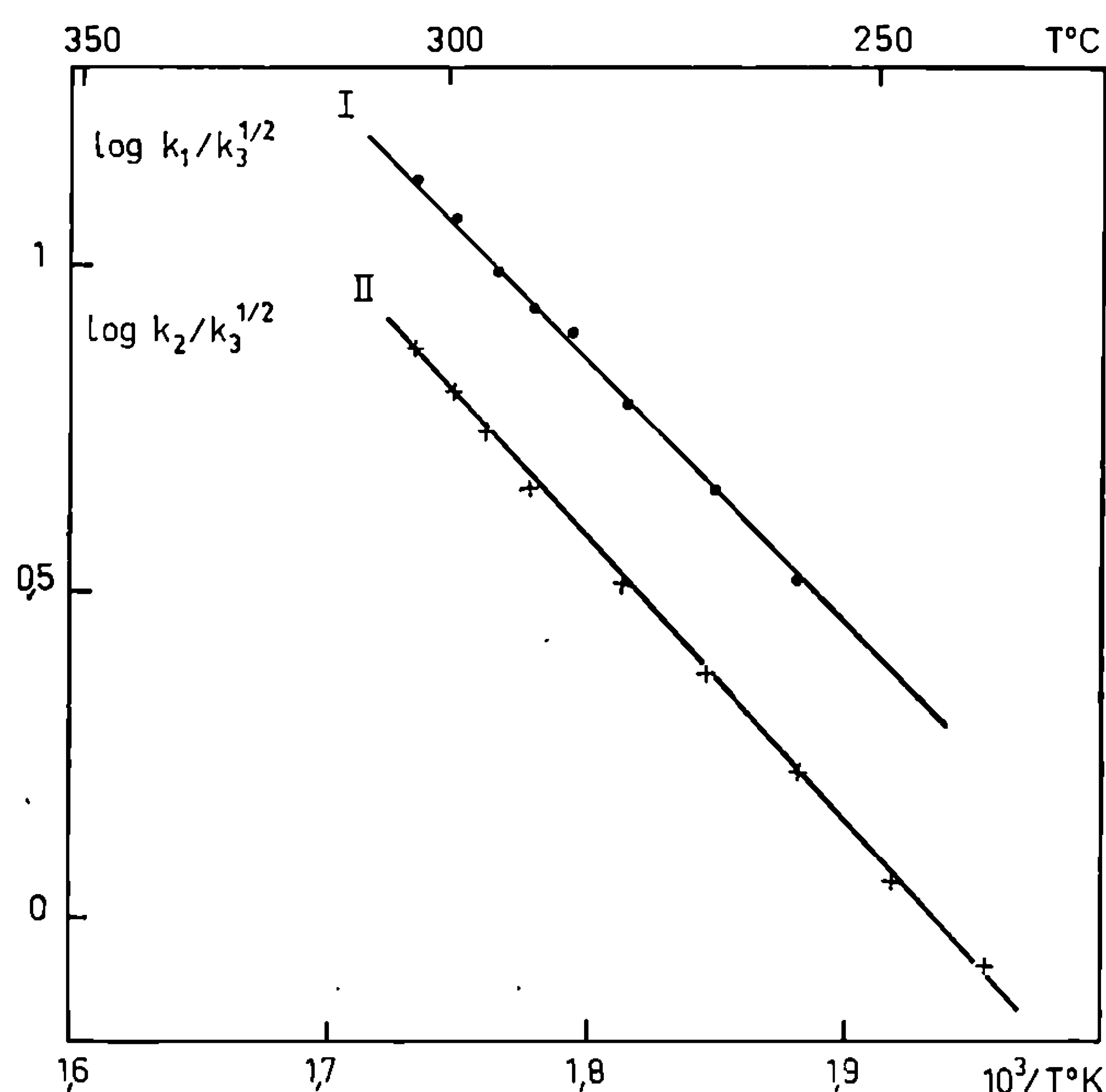
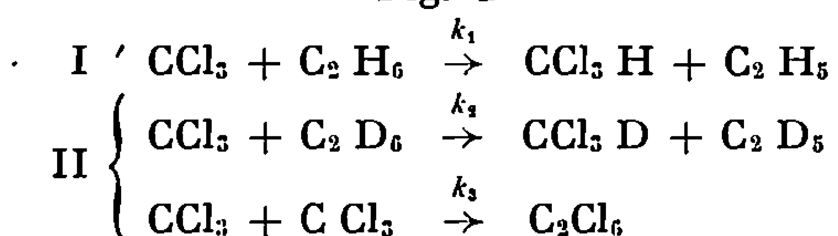


Fig. 1



concentrations de brome. Il est à noter que les valeurs expérimentales récentes d'effet isotopique pour les réactions Br + CH_4 et Br + CD_4 obtenues par R. B. Timmons [4] sont en assez bon accord avec les valeurs théoriques [2] calculées à partir de la méthode de Johnston (B. E. B. O.).

Les mesures de vitesse relatives à la production de CCl_3 H et $C_2 Cl_6$ conduisent aux résultats portés sur la figure 1. Après élimination des effets de paroi, la reproductibilité permet d'atteindre les énergies d'activation, à 0,5 kcal près. Chaque point de la figure 1 est la moyenne obtenue pour 5 à 6 expériences. En adoptant pour la vitesse de recombinaison des radicaux CCl_3, la valeur $k = 10^{9,66}$ l.mole^{-1}.s^{-1} observée par De Mare et Huybrechts [1], les constantes de vitesse des réactions des radicaux CCl_3 avec $C_2 H_6$ et $C_2 D_6$ respectivement s'expriment par

$$k_{C_2H_6} = 10^{14,32} \exp\frac{-18\,100}{RT} \quad \text{et} \quad k_{C_2D_6} = 10^{14,69} \exp\frac{-19\,500}{RT} \quad (\text{cm}^3.\text{mole}^{-1}.\text{s}^{-1}).$$

Les énergies d'activation, 18,1 et 19,5 kcal.mole^{-1}, sont celles attendues par comparaison avec les énergies de 21,6 et 23 kcal.mole^{-1} correspondant aux réactions des radicaux CCl_3 avec CH_4 et CD_4. La différence d'énergie de dissociation de la liaison C—H pour les deux molécules CH_4 et C_2H_6 laisse prévoir un écart de cet ordre de grandeur.

L'effet isotopique est déduit des résultats obtenus indépendamment pour chaque réaction, les expériences étant faites alternativement pour l'une et l'autre molécule isotopique. L'effet observé est relativement faible, k_H/k_D variant de 1,8 à 2,1 pour le domaine de température compris entre 248 et 304°C.

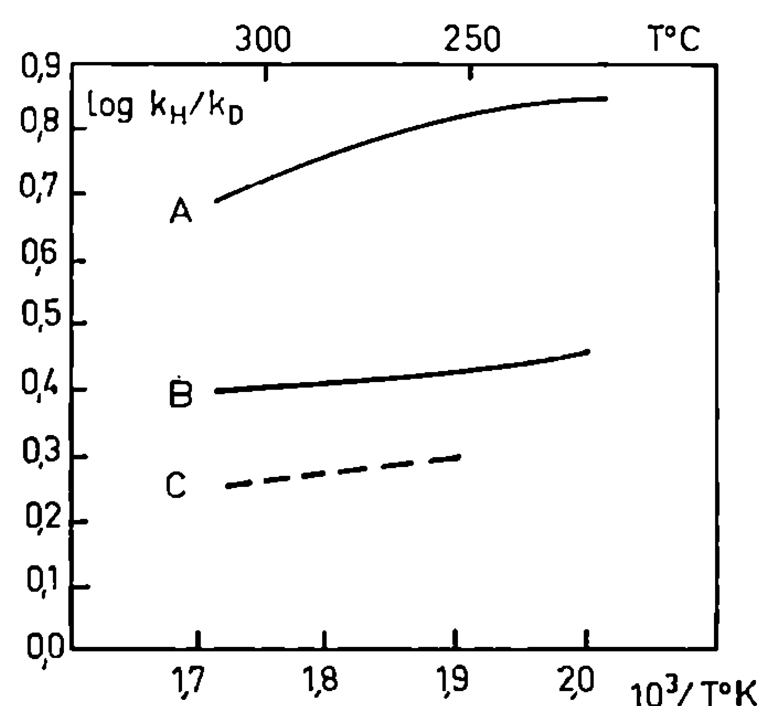


Fig. 2
A : Courbe calculée, avec effet tunnel
B : » » sans » »
C : Courbe expérimentale

L'effet isotopique primaire a été calculé d'après la théorie de l'état de transition, par emploi de la méthode B. E. B. O. décrite par Johnston. A partir des caractéristiques adoptées pour les complexes activés (tableau), la variation de k_H/k_D en fonction de la température a pu être déterminée soit en négligeant l'effet tunnel, soit en tenant compte de celui-ci ([5]) (*fig.* 2).

Si l'on considère la série des réactions $CCl_3 + (H_2, D_2)$, $CCl_3 + (CH_4, CD_4)$ et $CCl_3 + (C_2H_6, C_2D_6)$, c'est pour ce dernier cas que, d'après le calcul, l'effet isotopique doit être le plus important. En effet, la hauteur de la barrière de potentiel correspondante est relativement élevée, et le modèle

TABLEAU

Caractéristiques des complexes activés $CCl_3 \overset{2}{—} H \overset{1}{—} C_2H_5$ *et* $CCl_3 \overset{2}{—} D \overset{1}{—} C_2D_5$

n_1	0,47	ν_1 (cm^{-1})	381
n_2	0,53	ν_2 »	596
p	1,26	$\nu^*_{3/l}$ »	2 388
F_ρ (m.dynes.Å^{-1})...	—1,16	ν'_1 »	358
F_σ » ...	2,586	ν'_2 »	440
F_α (ergs.rd^{-2})	0,124.10^{-11}	$\nu'^*_{3/l}$ »	1 695

linéaire à trois centres adopté pour le complexe est plus symétrique que dans les réactions précédentes. Or l'effet isotopique expérimental est le plus faible de la série; cependant un bon accord entre théorie et expérience avait été constaté pour H_2 et pour CH_4. Une remarque analogue peut être faite pour les réactions des atomes Cl avec les mêmes molécules; l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques (méthode B. E. B. O.) n'est pas davantage observé pour C_2H_6, l'effet isotopique expérimental étant nettement inférieur à la valeur calculée pour $Cl + (C_2H_6, C_2D_6)$ (6). Les résultats conduisent à envisager que dans ces deux cas la représentation simplifiée du complexe activé ne constitue pas une approximation acceptable pour le calcul *a priori* selon la théorie absolue des vitesses de réaction. Des interactions qui sont alors négligées, introduiraient une seconde contribution à l'effet isotopique, jouant en sens inverse. La prise en considération de la géométrie du complexe et des dispositions possibles des atomes d'hydrogène pourrait laisser supposer que la formation du complexe $CCl_3—H—C_2H_5$ implique une réorganisation des différentes liaisons plus importante que celle du complexe $CCl_3—D—C_2D_5$. Davantage d'informations sur des réactions de ce type sont souhaitables; la cinétique de radicaux halogénés sélectifs, tels que CBr_3, est en cours d'étude.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) G. R. De Mare et G. H. Huybrechts, *Chem. Phys. Letters*, 1, 1967, p. 64-65; *Trans. Faraday Soc.*, 64, p. 1968, p. 1304.

(2) S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 4, 1970, p. 771.

(3) S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 10, 1967, p. 1526.

(4) Toshitsugu Yokota et Richard B. Timmons. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2 (4), 1970, p. 325-334.

(5) S. Harold Johnston, *Gas phase reaction rate theory*, The Ronald Press Company, 1966.

(6) G. Chiltz, R. Eckling, P. Goldfinger, G. Huybrechts, H. S. Johnston, L. Meyers et G. Verbeke, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1053.

C. N. R. S., Équipe de Recherche
de Physicochimie isotopique,
Laboratoire de Chimie physique,
11, *rue Pierre - et - Marie - Curie,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pyrolyse de petits cristaux de calcite dans un courant d'azote.* Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons repris l'étude mathématique des thermogrammes enregistrés par A. Richer et figurant pour la plupart dans son importante publication de 1960 [1].

1. Pyrolyse isotherme. — *a. Première approximation.* — Nous avons déjà signalé avec A. Richer [2] que les thermogrammes obtenus lors de la pyrolyse de cristaux de calcite dans un courant d'azote pouvaient être représentés, en première approximation, par l'équation suivante :

$$(1) \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = kt,$$

dans laquelle x désigne la fraction non décomposée du cristal à l'instant t. Le coefficient k est d'ailleurs l'inverse de la durée totale de thermolyse Θ car pour $x = 0$, on obtient $1 = k\Theta$.

On peut voir aisément que pour un cristal rhomboédrique, cette loi correspondrait à un déplacement des faces du noyau intact de carbonate de calcium proportionnel au temps.

En utilisant la variable réduite $\tau = t : \Theta$, l'équation (1) prend la forme très simple, indépendante des unités :

$$(2) \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = \tau.$$

Le tableau I donne les valeurs expérimentales de l'ordonnée du thermogramme y (en mm) et de $1 - x^{1/3}$ à des intervalles de t consécutifs et égaux, pour un cristal de calcite de 590 mg, porté à 828,5°C dans le dioxyde de carbone et décomposé dans un courant d'azote. Le coefficient de corrélation linéaire entre $1 - x^{1/3}$ et t (exprimé en unité arbitraire d'environ 400 s) vaut 0,999 0 et l'équation de régression linéaire de $1 - x^{1/3}$ par rapport à t, obtenue par la méthode des moindres carrés, est la suivante :

$$(3) \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = 0{,}059\,091 + 0{,}052\,229\,t.$$

b. Seconde approximation. — Le quotient $(1 - x^{1/3}) : t$ varie très peu en fonction de t et passe par un minimum peu accentué. Cela suggère que ce quotient soit représenté par un polynôme du second degré et, par conséquent, que $1 - x^{1/3}$ le soit par l'équation

$$(4) \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = at + bt^2 + ct^3.$$

TABLEAU I

Valeurs expérimentales			Valeurs calculées par les équations (3)		(5)		(10)	
t	y	$1-x^{\frac{1}{3}}$	$1-x^{\frac{1}{3}}$	y	$1-x^{\frac{1}{3}}$	y	$1-x^{\frac{1}{3}}$	y
0	154,5	0	0,0590	128,7	0	–	0	–
1	118,5	0,0846	0,1113	108,4	0,0816	119,7	0,0855	118,2
2	90,8	0,1624	0,1635	90,4	0,1548	93,3	0,1596	91,7
3	71,8	0,2254	0,2157	74,5	0,2207	73,1	0,2243	72,1
4	57,6	0,2803	0,2680	60,6	0,2805	57,5	0,2824	57,1
5	46,0	0,3323	0,3202	48,5	0,3352	45,4	0,3354	45,3
6	36,4	0,3824	0,3725	38,2	0,3861	35,8	0,3845	36,0
7	28,5	0,4307	0,4247	29,4	0,4343	28,0	0,4322	28,3
8	22,0	0,4778	0,4769	22,1	0,4808	21,6	0,4785	21,9
9	16,4	0,5266	0,5291	16,1	0,5364	15,4	0,5247	16,6
10	11,8	0,5757	0,5813	11,3	0,5736	12,0	0,5721	12,1
11	8,3	0,6227	0,6336	7,6	0,6222	8,3	0,6214	8,4
12	5,3	0,6751	0,6858	4,8	0,6736	5,4	0,6739	5,4
13	2,9	0,7342	0,7381	2,8	0,7292	3,1	0,7300	3,0
14	1,4	0,7915	0,7903	1,4	0,7899	1,4	0,7912	1,4
15	0,5	0,8521	0,8425	0,6	0,8570	0,5	0,8589	0,4
			±0,0395	±15,5	±0,0097	±1,9	±0,0062	±0,8

Ainsi, pour l'exemple cité ci-dessus, nous avons trouvé :

(5) $$1-x^{\frac{1}{3}} = 0{,}086\,183\,3\,t - 0{,}004\,773\,42\,t^2 + 0{,}000\,189\,110\,t^3.$$

On peut utiliser la variable réduite τ et l'équation (4) devient indépendante des unités comme l'équation (2) :

(6) $$1-x^{\frac{1}{3}} = \mathrm{A}\,\tau + \mathrm{B}\,\tau^2 + \mathrm{C}\,\tau^3.$$

Toujours pour le même exemple, on obtient l'équation

(7) $$1-x^{\frac{1}{3}} = 1{,}450\,515\,7\,\tau - 1{,}352\,064\,\tau^2 + 0{,}901\,501\,5\,\tau^3.$$

Ces équations sont assez satisfaisantes, moins peut-être que pour les cubes de marbre étudiés par J.-P. Auffredic [(3), (4)]. On obtient une meilleure approximation avec l'équation suivante :

(8) $$\log\left(1-x^{\frac{1}{3}}\right) = \log t + a' + b'\,t + c'\,t^2$$

ou, en employant la variable réduite τ :

(9) $$\log\left(1-x^{\frac{1}{3}}\right) = \log \tau + \mathrm{A}' + \mathrm{B}'\,\tau + \mathrm{C}'\,\tau^2.$$

Ainsi, pour l'exemple déjà cité, nous avons obtenu l'équation

$$\text{(10)} \qquad \log\left(1 - x^{\frac{1}{3}}\right) = \log t + 1{,}034\,86 - 0{,}034\,661\,t + 0{,}001\,389\,4\,t^2.$$

c. Vérifications et résultats. — Le tableau I donne $1 - x^{1/3}$ et y calculés au moyen des équations (3), (5) et (10). Sur la dernière ligne, figurent les intervalles de confiance de ces calculs au seuil de probabilité 0,05.

L'équation (3) ne représente guère le début du thermogramme. L'équation (5), bien plus satisfaisante, ne le représente pas encore parfaitement. L'équation (10), nettement supérieure, a l'invonvénient de se prêter difficilement aux calculs cinétiques.

Contrairement à ce qu'on attendrait, les coefficients de l'équation (7), ne sont pas universels pour la calcite à la même température de 852°C : ils varient d'une expérience à l'autre. Voici leurs valeurs moyennes : $A = 1{,}217 \pm 0{,}091$, $B = 0{,}977 \pm 0{,}169$ et $C = 0{,}760 \pm 0{,}101$. Il en est de même pour de petits cubes de marbe étudiés par A. Richer à 810°C pour lesquels nous avons trouvé : $A = 1{,}080 \pm 0{,}091$, $B = 0{,}383 \pm 0{,}141$ et $C = 0{,}303 \pm 0{,}181$.

2. Pyrolyse en température uniformément croissante. — *a. Équation des thermogrammes.* — Contrairement à ce qu'on pourrait craindre d'après ce qui précède, la pyrolyse de petits cristaux de calcite chauffés dans un courant d'azote à la vitesse u, suit une loi relativement simple si on utilise les procédés de calcul mis au point naguère [(5), (6)]. L'équation du thermogramme est la suivante :

$$\text{(11)} \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = \frac{A}{u}\frac{E}{R}[J(z) - J(z_0)].$$

Dans cette équation, A désigne le coefficient de la loi d'Arrhénius, E l'énergie d'activation apparente du processus de pyrolyse, R la constante des gaz parfaits et $J(z)$ la fonction

$$\text{(12)} \qquad J(z) = \int_z^\infty e^{-z} z^{-2}\, dz$$

dont la table est connue (6). La variable $z = E/RT$ est liée à la température absolue T. Dans l'équation (11), $z_0 = E/RT_0$ et T_0 est la température absolue à laquelle débute la pyrolyse de la calcite et pour laquelle, à la limite, on observe encore $x = 1$. Toutefois, le début de la pyrolyse étant très lent, $J(z_0)$ est souvent négligeable devant $J(z)$ et l'équation (11) se simplifie.

b. Exemple d'application. — Pour des valeurs de T régulièrement espacées, le tableau II donne y (en mm), z, $1 - x^{1/3}$ et $J(z)$ relatifs à un cristal de calcite de 97,5 mg, chauffé par A. Richer à la vitesse $u = 150°C/h$ dans un courant d'azote. Ces données sont bien représentées par l'équation

$$\text{(13)} \qquad 1 - x^{\frac{1}{3}} = 4{,}151\,56.10^{10}\,[J(z) - 42{,}0.10^{-15}],$$

TABLEAU II

N°	T (°K)	Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	
		y	z	$1-x^{\frac{1}{3}}$	J.10[15]	$1-x^{\frac{1}{3}}$	y
1......	927,8	23,2	23,065	0,0071	167	0,0087	23,09
2......	945,2	23,0	22,641	0,0099	264	0,0127	22,81
3......	962,6	22,5	22,231	0,0172	412	0,0188	22,39
4......	980,0	21,9	21,837	0,0260	633	0,0280	21,76
5......	997,4	21,1	21,464	0,0380	950	0,0412	20,89
6......	1 014,8	19,6	21,088	0,0613	1 431	0,0612	19,61
7......	1 032,2	17,9	20,732	0,0893	2 111	0,0894	17,90
8......	1 049,6	15,4	20,389	0,1338	3 071	0,1292	15,64
9......	1 067,0	12,4	20,056	0,1942	4 422	0,1853	12,80
10......	1 084,4	9,3	19,734	0,2679	6 295	0,2631	9,48
11......	1 101,8	6,1	19,422	0,3639	8 866	0,3698	5,93
12......	1 119,2	2,7	19,121	0,5152	12 343	0,5142	2,72
13......	1 136,6	0,6	18,828	0,7064	17 028	0,7091	0,58

$1 - x^{1/3}$ et y calculés au moyen de cette équation figurent dans les deux dernières colonnes du tableau II. Au seuil de probabilité 0,05, les intervalles de confiance avec lesquels ces quantités sont obtenues valent respectivement $\pm$ 0,0088 et $\pm$ 0,40 mm. E = 42 530 cal.

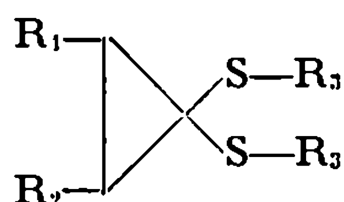
(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) A. RICHER, *Publication IRSID*, série A, n° 187, 1970.
(2) P. VALLET et A. RICHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.
(3) J.-P. AUFFREDIC et P. VALLET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
(4) J.-P. AUFFREDIC, *Thèse*, Rennes, 1968.
(5) P. VALLET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 823.
(6) P. VALLET, *Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température*, Gauthier-Villars, Paris, 1961.

5, *rue Monticelli*, 75-*Paris*, 14e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les moments dipolaires de quelques mercaptals cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe**, **Jean-Pierre Galy** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

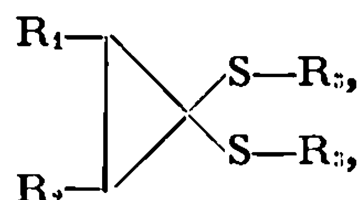
On a mesuré les moments dipolaires d'un certain nombre de mercaptals cyclopropaniques de formule générale :



De la variation des différents groupements R_1, R_2 = H, CH_3, C_2H_5 et R_3 = CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, C_4H_9 on peut tirer certaines indications sur la contribution du groupement $>CH_2$ au moment dipolaire qui a été estimée à 0,07 D.

La chimie des petits cycles a enregistré des progrès spectaculaires au cours de ces dernières années et beaucoup de dérivés cyclopropaniques sont maintenant bien connus. Certains ont même fait l'objet d'une étude diélectrique et parmi ceux-ci on peut citer le méthyl- et l'éthyl-cyclopropane étudiés par Ford et Beaudet ([1]) ainsi que par Van Arkel, Meerburg et Van den Handel ([2]), les halogénures par Verechtchaguine et Voulfsone ([3]) et divers dérivés phényl-2 cyclopropanique par Nishida, Moritani et Sato ([4]). Hendricksen et Harmony ([5]) s'intéressèrent à la cyclopropylamine et Roberts et Chambers ([6]) à l'amine substituée et à l'acide cyclopropane carboxylique. Rogers et Roberts ([7]), outre le cyanure, étudièrent aussi, comme Spinrad ([8]) et Flygare, Narath et Gwinn ([9]) le chloro- et le dichlorocyclopropane. Nous constatons donc que certains travaux concernent des dérivés gem-disubstitués. C'est aussi le cas du méthyl-2 difluoro-1.1 cyclopropane étudié par Ford et Beaudet ([10]) et du diéthylacétate par Farmer et Wallis ([11]).

Mais jusqu'à présent aucune étude n'avait été effectuée sur les dérivés soufrés du cyclopropane. Nous nous sommes intéressés aux mercaptals cyclopropaniques de formule générale



les groupements alcoyles R_1, R_2 et R_3 étant :

R_1	H	H	H	H	H	CH_3	H
R_2	H	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	CH_3
R_3	CH_3	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	C_4H_9	CH_3	CH_3	C_2H_5

TABLEAU

Composé	Domaine des fractions massiques du produit étudié en solution benzénique	a_ε (*)	a_n (*)	Moment dipolaire (debye)
S—CH_3 S—CH_3	(de 15 à 35).10^{-3}	0,414	0,0173	0,70 ± 0,01
S—C_2H_5 S—C_2H_5	(de 10 à 50) »	0,358	0,0178	0,71 ± 0,02
S—CH(CH_3)(CH_3) S—CH(CH_3)(CH_3)	(de 20 à 50) »	0,296	0,0121	0,73 ± 0,02
S—C_4H_9 S—C_4H_9	(de 15 à 40) »	0,377	0,0366	0,91 ± 0,01
S—CH_3 S—CH_3 C_2H_5—	(de 0,5 à 10) »	0,441	0,0155	0,83 ± 0,01
CH_3 S—CH_3 S—CH_3 C_2H_5—	(de 2 à 10) »	0,520	0,0158	0,93 ± 0,04
S—C_2H_5 S—C_2H_5 CH_3—	(de 5 à 55) »	0,340	0,0157	0,76 ± 0,01

(*) On indique par les termes a_ε et a_n les coefficients angulaires des droites exprimant respectivement les variations de la constante diélectrique de la solution et du carré de l'indice de réfraction de la solution, en fonction des fractions massiques.

Ces mercaptals ont été préparés par action d'un organolithien sur un dithiocétal β-halogéné ([12]). Par ailleurs, la pureté des produits étudiés a été vérifiée tant par analyse centésimale que par les spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire. La spectroscopie infrarouge confirme ce résultat et en particulier l'absence de composé éthylénique.

Nous avons utilisé pour la mesure des constantes diélectriques (ε) un dipolmètre « W. T. W. » de type DM 01. La cellule de mesure était une cellule DFL 1 de capacité géométrique 20 cm^3, thermostatée à (25,00 ± 0,05)°C. L'étalonnage a été réalisé, la cellule de mesure étant

fermée. On a retenu comme liquides étalons : le benzène ($\varepsilon = 2{,}2727$), le dioxanne ($\varepsilon = 2{,}209$), le *n*-heptane ($\varepsilon = 1{,}971$) et le tétrachlorure de carbone ($\varepsilon = 2{,}228$) préalablement distillés et séchés sur tamis moléculaires de porosité 3 Å. Toutes les mesures ont été successivement réalisées dans les domaines : D_1 ($1 < \varepsilon < 2{,}4$) et D_2 ($2 < \varepsilon < 3{,}4$) du dipolmètre.

On a mesuré à (25,00 + 0,05)°C les indices de réfraction pour la raie D du sodium, à l'aide d'un réfractomètre universel à prismes interchangeables, de marque « O. P. L. ».

Nous avons choisi le benzène distillé et séché comme solvant pour l'étude diélectrique des mercaptals cyclopropaniques.

Les moments dipolaires ont été calculés selon la méthode de Guggenheim et Smith [(13), (14)].

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau.

En conclusion, il apparaît que le groupement $>CH_2$ contribue d'une manière constante au moment dipolaire de la molécule. Cette contribution peut être chiffrée à environ 0,07 D. Ce résultat est à rapprocher de ceux précédemment rapportés par Smyth (15) au sujet des alcoylmercaptans.

On notera, en outre, et ceci est conforme au modèle vectoriel de la molécule, que le moment dipolaire des molécules à chaînes ramifiées est inférieur à celui de leurs homologues à chaînes droites.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) R. G. FORD et R. A. BEAUDET, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4671.
(2) A. E. VAN ARKEL, P. MEERBURG et C. R. VAN DEN HANDEL, *Rec. Trav. Chim.*, 61, 1942, p. 767.
(3) A. N. VERECHTCHAGUINE et S. G. VOULFSONE, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1968, p. 1974.
(4) S. NISHIDA, I. MORITANI et T. SATO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6885.
(5) D. K. HENDRICKSEN et M. D. HARMONY, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 700.
(6) J. D. ROBERTS et V. C. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5030.
(7) M. T. ROGERS et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 843.
(8) B. I. SPINRAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 617.
(9) W. H. FLYGARE, A. NARATH et W. D. GWINN, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 200.
(10) R. G. FORD et R. A. BEAUDET, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1352.
(11) E. H. FARMER et N. J. H. WALLIS, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1304.
(12) C. FEUGEAS et J. P. GALY, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2157.
(13) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(14) J. W. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 394.
(15) C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, Mac Graw-Hill Book Co., New York, 1955.

Laboratoire de Chimie
des Diélectriques,
Université de Provence,
Centre de Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrographie infrarouge de la déshydratation de zéolithes* Ni A *et* Ni X. Note (*) de Mlle **Marie-France Guilleux** et M. **Jean-François Tempère**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'activité des zéolithes synthéthiques vis-à-vis des réactions d'isomérisation d'hydrocarbures a été reliée ([1]) à la présence de centres acides de Bronstëd formés au cours de la déshydratation de ces solides. Cependant, les zéolithes à cations d'éléments de transition semblent montrer une activité particulière qui pourrait dépendre du degré de coordination de ces cations dans les différents sites. Des études par diffraction des rayons X ont montré que les molécules d'eau retenues dans les cages sodalites jouent un rôle important en déterminant la distribution des cations dans les sites et par là-même, leur coordination. C'est pourquoi, nous avons étudié par spectrographie infrarouge, la déshydratation thermique des deux zéolithes Ni A et Ni X dans lesquelles le pourcentage d'échange d'ions Na^+ est de 35 %.

Ni A. — La zéolithe Ni A hydratée présente un spectre particulier dans lequel les bandes de vibration de l'eau sont situées à 3 490 et 1650 cm^{-1}. De telles fréquences sont en général attribuables à des molécules d'eau doublement coordonnées au solide par leurs deux atomes d'hydrogène. Pour un traitement thermique sous vide entre 150 et 200°C, il apparaît deux bandes situées à 3 610 et 1610 cm^{-1} qui montrent l'existence d'une deuxième forme d'eau adsorbée, dans laquelle les atomes d'hydrogène restent relativement libres. Klier ([2]), dans une étude par spectrographie ultraviolette d'une zéolithe Ni A, observe, dans le même domaine de températures, un complexe dans lequel l'ion Ni^{2+} est coordonné tétraédriquement à trois oxygènes du réseau dans les sites S_I et à une molécule d'eau. La fréquence de la vibration de déformation (1610 cm^{-1}) indique qu'il s'agit d'une interaction entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et un cation Ni^{2+}. Par déshydratation au-dessus de 200°C, cette forme d'eau disparaît, sans entraîner l'apparition de bandes dues à des groupements hydroxyle. A 450°C, nous n'observons plus de bandes de molécules d'eau et selon Klier, les ions Ni^{2+} sont alors localisés dans les sites S_I en coordination trigonale plane.

Dans la région des vibrations du solide, le spectre infrarouge de Ni A présente des bandes aux fréquences suivantes : 970, 780, 670, 560 et 470 cm^{-1}. Les raies situées à 970, 670 et 470 cm^{-1} sont dues aux vibrations des tétraèdres SiO_4 et la bande à 780 cm^{-1} à la vibration Al—O. La présence d'une bande à 560 cm^{-1} dans les spectres des différents tamis moléculaires a été observée par Wolf et coll ([3]) et attribuée à une vibration de chaîne des

tétraèdres $Si\,O_4$ et $Al\,O_4$ accolés alternativement. Par déshydratation sous vide de 50 à 450°C, ces bandes restent inchangées.

Ni X. — L'évolution des spectres dans le domaine 4 000-1 500 cm^{-1} d'une part et 1100-400 cm^{-1} d'autre part, en fonction du traitement thermique, est représentée dans les figures 1 et 2.

De récentes études ([4]) ont montré que, dans les zéolithes X à cations divalents, les molécules d'eau contenues dans les cavités sont dissociées par l'action électrostatique des ions Me^{2+} avec formation d'ions $Me\,(OH)^+$ et de protons. Le proton se combine avec les oxygènes du réseau pour

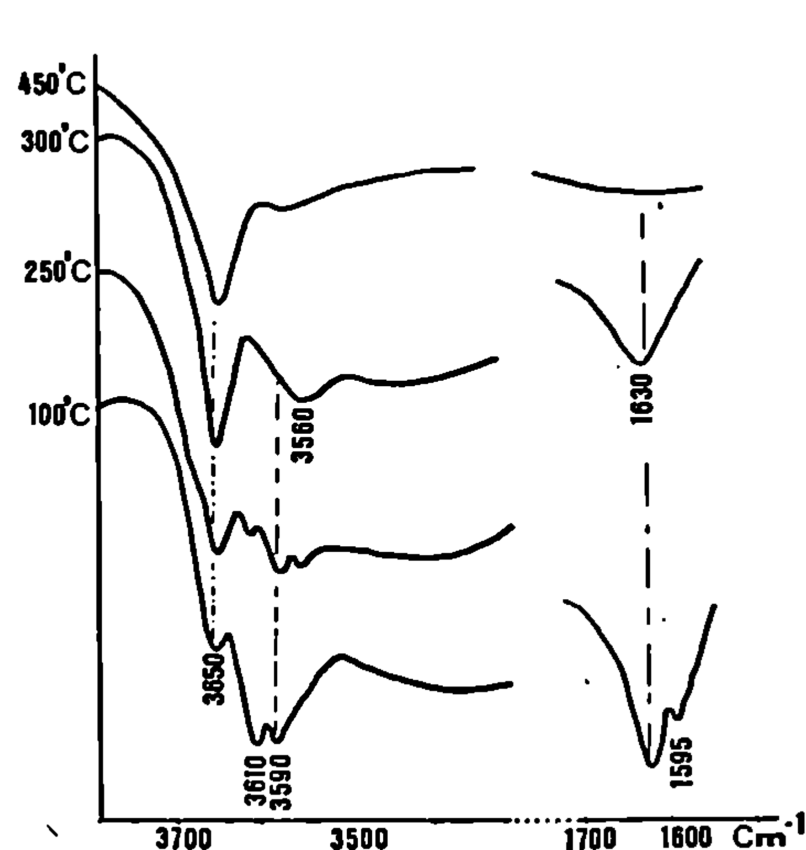


Fig. 1

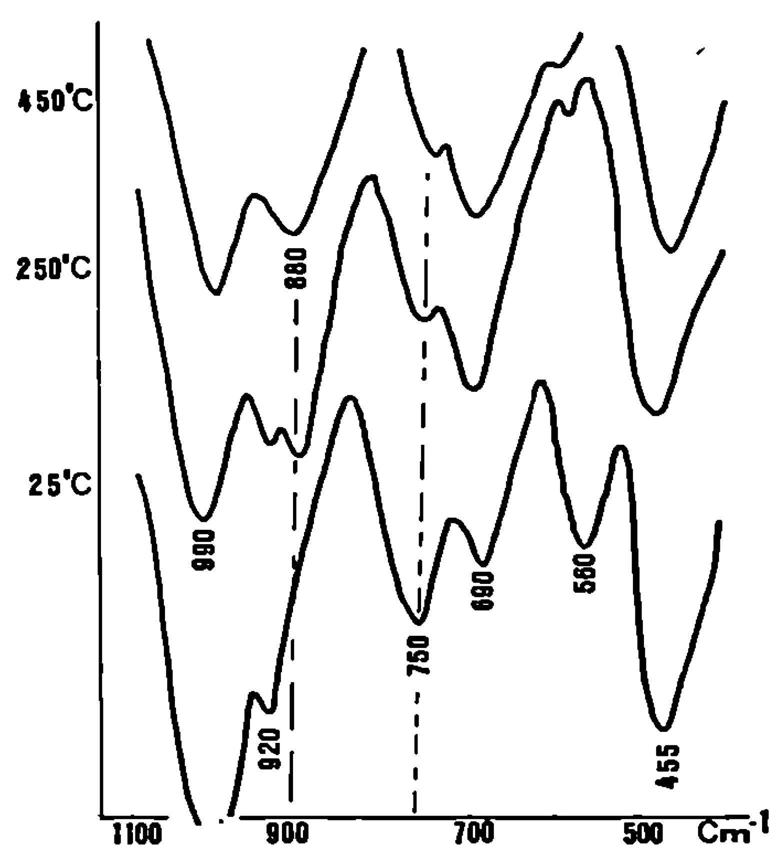
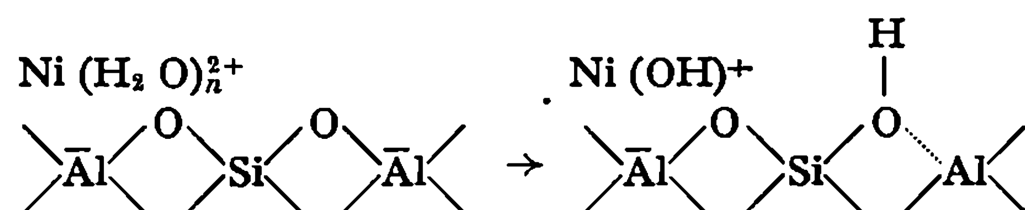


Fig. 2

donner des groupes Si—OH. La formation des ions $Me\,(OH)^+$ se traduit par l'apparition d'une bande aux environs de 3 580-3 600 cm^{-1}. Les groupements hydroxyle Si—OH donnent lieu à deux bandes distinctes situées à 3 650 et 3 550 cm^{-1}. D'après nos résultats, la bande à 3 650 cm^{-1} apparaît dès 50°C, alors que celle située à 3 560 cm^{-1} n'est observée qu'au-dessous de 100° C. Par ailleurs, nous constatons la présence de deux bandes à 3 610 et 3 590 cm^{-1}. La bande à 3 610 cm^{-1} accompagnée d'une raie à 1595 cm^{-1} est semblable à celle observée dans la zéolithe Ni A et que nous avons attribuée à l'interaction d'une molécule d'eau avec un ion Ni^{+2}, la raie à 3 590 cm^{-1} étant due au groupement $Ni\,(OH)^+$ formé par dissociation d'une molécule d'eau.

Dans le domaine 1100-400 cm^{-1}, nous trouvons les bandes situées à 990, 690 et 455 cm^{-1}, attribuées aux vibrations des tétraèdres $Si\,O_4$. Au cours de la déshydratation, ces bandes n'évoluent pas. Par contre, la bande à 750 cm^{-1} qui représente la vibration Al—O et la raie à 560 cm^{-1} qui a été attribuée à une vibration de chaîne $Si\diagup^{O}\diagdown Al$, diminuent d'intensité.

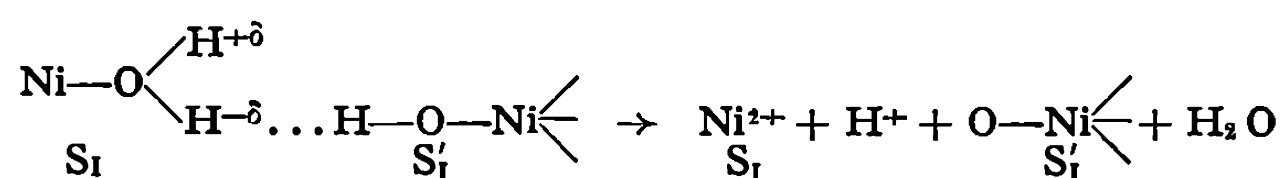
Cette observation confirme le schéma proposé pour la dissociation des molécules d'eau par les cations bivalents :



Par ailleurs, nous observons deux nouvelles bandes à 920 et 880 cm^{-1} situées dans la région habituellement attribuée aux vibrations de déformations des groupes hydroxyles X—OH. La raie à 920 cm^{-1} qui existe dans le produit hydraté et disparaît à 300°C en même temps que celle située à 3 590 cm^{-1}, représente donc la vibration de déformation du groupement Ni $(OH)^+$. La raie à 880 cm^{-1} est toujours présente pour un traitement thermique à 450°C. Il semble qu'on puisse l'attribuer à la vibration Si—OH (3 660 cm^{-1}). D'après ces résultats, nous constatons que la dissociation des molécules d'eau sous l'influence des ions Ni^{+2} intervient dans le produit hydraté non traité, peut-être même au cours de l'échange.

L'existence simultanée des deux bandes à 3 610 et 3 590 cm^{-1} associées aux ions Ni^{2+}, doit être reliée à des localisations différentes de ces ions dans les sites cationiques. Pour un échange modéré de Na X, les cations bivalents tels que Cu^{2+} [5] se fixent en S_I au centre des prismes hexagonaux et en S'_I dans la cavité sodalite proche d'une fenêtre hexagonale formant un prisme. Dans la zéolithe Ni X étudiée, il existe environ 16 cations Ni^{2+} qui doivent se répartir dans les sites S_I et S'_I. Les molécules d'eau associées aux cations au cours de l'échange en milieu aqueux sont soumises à des champs électrostatiques différents suivant l'emplacement du cation. Dans les sites S'_I, le champ à l'intérieur du cubooctaèdre, au voisinage du cation divalent peu coordonné est élevé [6]. Il peut permettre la dissociation d'une molécule d'eau avec formation d'un groupement Ni $(OH)^+$, le cation étant coordonné tétraédriquement. Dans les sites S_I, le champ électrostatique est beaucoup plus faible. Le cation Ni^{2+}, dans la zéolithe hydratée, peut se coordonner partiellement aux oxygènes formant le prisme tout en interagissant avec une molécule d'eau.

Par traitement thermique à 300°C, les bandes responsables des groupements Ni $(OH)^+$ et Ni $(OH_2)^{2+}$ disparaissent parallèlement à l'augmentation de la raie à 3 560 cm^{-1}. Dans une même cavité, où les sites S_I et S'_I sont tous deux occupés, la déhydroxylation peut intervenir selon le schéma



le proton formé se fixant à l'intérieur du cubooctaèdre (3 560 cm^{-1}). Dans les sites S_I, les ions Ni^{2+} se coordinnent à 6 atomes d'oxygène du prisme

hexagonal, tandis que dans les sites S'_I, les ions nickel restent en coordination tétraédrique.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) J. F. Tempère, J. Kermarec et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1970 p. 3808.
(2) K. Klier et M. Ralek, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 951-957.
(3) F. Wolf et H. Fürtig, *Tonind. Ztg.*, 90, n° 7, 1966.
(4) J. B. Uytterhoeven et R. Schoonheydt, *J. Catal.*, 13, 1969, p. 425.
(5) P. Gallezot, Y. Ben Taarit et B. Imelik, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971,p. 261.
(6) J. A. Rabo, C. L. Angell, P. M. Kasai et V. Shoemaker, *Dis. Faraday Soc.*, 41, 1966, p. 338.

Laboratoire de Chimie générale,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la vitesse de croissance épitaxique et sur l'épaisseur limite de couches monocristallines de nickel électrodéposé sur substrat monocristallin de cuivre.* Note (*) de MM. Claude Bignon et Gilbert Monnier, présentée par M. Georges Chaudron.

L'électrocristallisation du nickel est effectuée en milieu sulfate sur des substrats monocristallins de cuivre d'orientation cristallographique proche des plans (111), (100) ou (110). La vitesse de croissance épitaxique et l'épaisseur maximale des couches électrodéposées sont déterminées pour chacun des plans considérés en fonction de la tension cathodique imposée. Le plan de plus faible densité atomique (110) autorise la plus grande vitesse, la couche électrodéposée est la plus épaisse.

Différents auteurs ont étudié les couches monocristallines obtenues par électrocristallisation sur support monocristallin [(1), (2), (3)]. Dans une Note précédente (4), nous avons montré que la tension cathodique minimale du dépôt du nickel en milieu sulfate sur substrat monocristallin de cuivre dépend de la densité atomique du plan sur lequel a lieu l'électrocristallisation. C'est le plan du substrat de plus faible densité atomique (110) qui requiert la plus faible énergie. Nous nous proposons de déterminer, en fonction de cette même densité atomique, les conditions limites de la croissance épitaxique.

Les dépôts électrolytiques de nickel sont effectués sur des substrats monocristallins de cuivre (Cu 99,99 %), d'orientation cristallographique déterminée, polis électrolytiquement. La cellule d'électrolyse est étanche et thermostatée. L'électrolyte est une solution de sulfate de nickel 1 M/l (pH 2,9) maintenue à la température de 30°C, désaérée et saturée en azote purifié. La tension cathodique entre le substrat et une électrode de référence au sulfate mercureux saturé est imposée à l'aide d'un potentiostat « Tacussel PRT 500 ». L'intensité du courant est enregistrée tout au long de la durée de l'électrolyse. Le calcul du rendement cathodique nécessite la détermination de la quantité de nickel électrodéposé. Cette détermination est faite, après dissolution anodique sélective du nickel (solution HCl 0,6 N, tension échantillon-solution : — 200 mV/e. c. s., contre-électrode en platine), par analyse chimique (acide éthylènediamine-tétraacétique 0,001 N). La croissance épitaxique est suivie par diffraction de rayons X (méthode de Lauë, anticathode de tungstène, distance film-échantillon : 30 mm).

Résultats. — 1. *Densité de courant.* — Pour une tension cathodique donnée, l'intensité du courant, en fonction du temps, oscille autour d'une valeur stable. Plusieurs mesures ont été faites, soit sur le même échantillon, après dissolution sélective du nickel, soit sur différents échantillons présentant la même orientation cristallographique, la reproductibilité est

bonne, la dispersion est inférieure à 5 %. Font exception les échantillons orientés suivant (100) : les valeurs observées oscillent entre les valeurs obtenues sur les échantillons orientés suivant les plans (111) et (110) (tableau).

TABLEAU

Tension cathodique (mV/e. s. s.).......	—1050	—1080	—1100	—1130	—1150	—1180	—1200
Densité de courant plan (111) (A/m^2)..	0,5	1	2,6	7	10,5	22	30
Densité de courant plan (110) (A/m^2)..	0,8	1,3	3	7,1	10,5	22	30

2. *Rendement cathodique.* — Le rendement cathodique, compte tenu de l'imprécision des mesures, ne dépend que de la densité du courant, il est indépendant de l'orientation cristallographique du substrat (*fig.* 1).

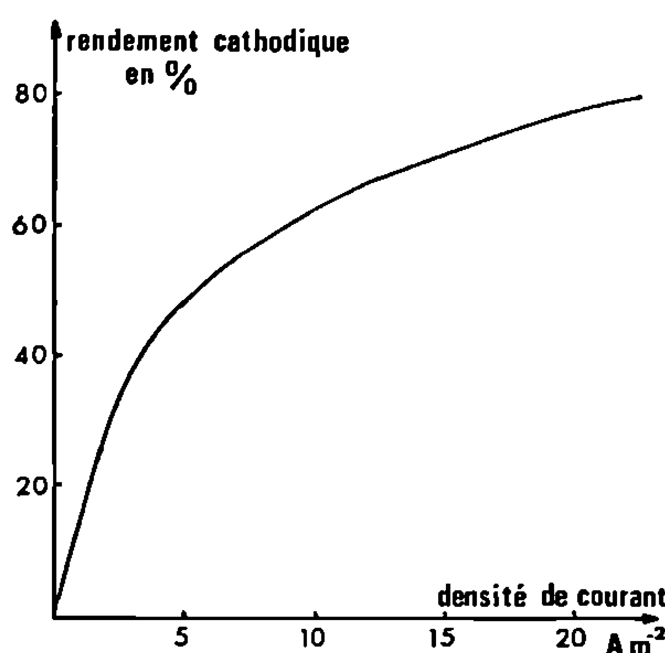


Fig. 1. — Rendement cathodique en fonction de la densité de courant pour les substrats orientés suivant les plans (111), (100) et (110)

3. *Croissance épitaxique.* — Les vitesses d'électrocristallisation sont exprimées en poids de nickel déposé par seconde ($kgm^{-2}s^{-1}$).

3.1. Vitesse d'électrocristallisation inférieure à 3.10^{-7} $kgm^{-2}s^{-1}$ (tension cathodique inférieure à — 1100 mV/e. s. s.). L'épaisseur limite n'a pu être déterminée, plus de 20 h sont nécessaires pour obtenir une couche de 1 μ. Les couches d'épaisseur inférieure à 2 μ sont parfaitement cristallisées quelle que soit l'orientation du substrat. Pour les épaisseurs comprises entre 2 et 5 μ, l'aspect des taches de Lauë est tout à fait circulaire lorsque le substrat est orienté suivant le plan (111). L'aspect des taches est légèrement modifié lorsque le substrat est orienté suivant les plans (100) et (110).

3.2. Vitesse d'électrocristallisation inférieure à 80.10^{-7} $kgm^{-2}s^{-1}$ (tension cathodique inférieure à — 1200 mV/e. s. s.). La figure 2 résume nos résultats. Pour une vitesse donnée, les épaisseurs limites dépendent de

l'orientation du substrat. C'est le plan de plus faible densité atomique (110) qui permet les épaisseurs les plus importantes. La vitesse optimale permettant d'obtenir la couche monocristalline de plus grande épaisseur est déterminée pour le plan (100); épaisseur, 12 μ; vitesse, 7.10^{-7} $kgm^{-2}s^{-1}$ et pour le plan (110) : épaisseur, 16 μ; vitesse, 19.10^{-7} $kgm^{-2}s^{-1}$. Les tensions cathodiques correspondantes sont pour les substrats orientés suivant (100) : — 1120 mV/e. s. s. et pour les substrats orientés suivant (110) : — 1150 mV/e. s. s.

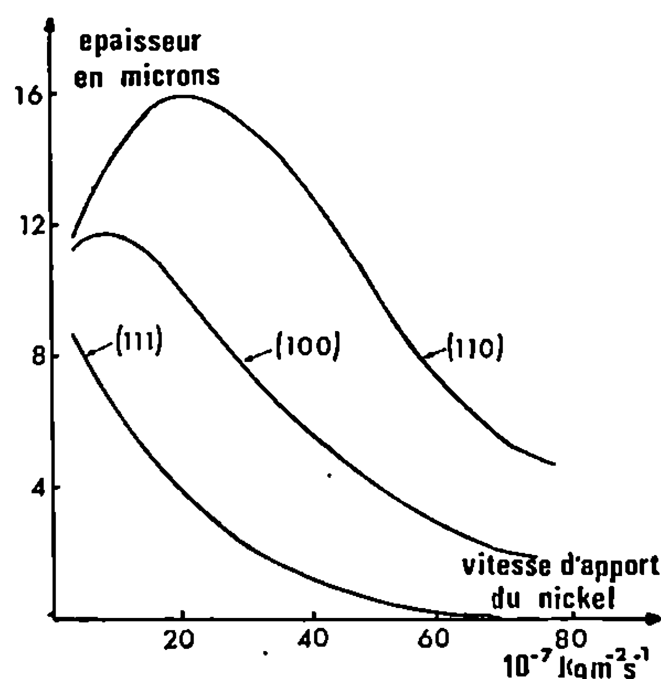


Fig. 2. — Épaisseurs maximales monocristallines des couches de nickel en fonction de la vitesse d'apport du nickel obtenues sur les substrats orientés suivant les plans (111), (100) et (110).

Conclusion. — La croissance en milieu sulfate de couches monocristallines de nickel sur substrats monocristallins de cuivre est soumise à deux limitations : la première est liée à l'orientation cristallographique du substrat, la deuxième est liée à la vitesse de dépôt des atomes de nickel — aux faibles vitesses les atomes d'hydrogène formés en trop grand nombre perturbent le réseau, aux vitesses élevées le nombre d'atomes de nickel électrodéposés est trop important. Ces limites atteintes, le dépôt devient polycristallin.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) R. Piontelli, *Elecirochimica Metallorum*, 1, 1966, p. 5-74.
(2) M. Froment, G. Maurin et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1367.
(3) K. R. Lawless, *J. Vacuum*, 2, 1965, p. 24-34.
(4) G. Monnier et C. Bignon, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1551.

Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Combustion des propergols à base de perchlorate d'ammonium.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard**, **Jean-Louis Gustin** et **Jean-Louis Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions proposé l'application de la théorie de l'ablation à la combustion du perchlorate d'ammonium. L'objet de cette Note est de généraliser cette méthode à la combustion des propergols solides à base de perchlorate d'ammonium. Pour ce faire, on considérera que le liant solide F est facilement pyrolysable, chaque molécule constitutive donnant k molécules gazeuses combustibles. C'est le cas, en particulier, des polymères se dégradant pyrolytiquement. Soient : x la fraction molaire du perchlorate d'ammonium dans la poudre, X sa fraction massique, M_{PA} et M_F les masses molaires du perchlorate d'ammonium et du liant, il vient

$$\frac{X}{1-X}=\frac{M_{PA}}{M_F}\frac{x}{1-x}.$$

Si on admet que les gaz près de la surface sont des produits de la sublimation dissociative du perchlorate d'ammonium, et de la dégradation du liant, les pressions partielles seront proportionnelles au nombre de moles gazéifiées.

Il vient donc

$$\frac{P_{NH_3}}{x}=\frac{P_{HClO_4}}{x}=\frac{P_f}{(1-x)k}=\frac{P}{2x+k(1-x)}$$

et

$$P_{HClO_4}=\frac{P}{k\{X\}}=\frac{P}{2+k\left(\frac{1-x}{x}\right)}=\frac{P}{2+\frac{1-X}{X}k\frac{M_{PA}}{M_F}}.$$

Comme dans la Note précédente, nous écrirons que la vitesse de l'étape critique est proportionnelle au taux de recouvrement θ de l'espèce oxydante. On aura ainsi une nouvelle constante k'_s de vitesse

$$\frac{dv_{PA}}{dt}=-k'_s\,S\{\Phi, X\}\frac{M_{PA}}{\rho_{PA}}\theta,$$

$S\{\Phi, X\}$ étant la surface de réaction, ρ_{PA} la masse volumique du perchlorate d'ammonium et v_{PA} le volume du perchlorate d'ammonium dans la poudre.

La vitesse linéaire de régression V_B devient alors $V_B=V_B^*\theta$,

$$V_B=-\frac{1}{S_0}\frac{d(v_{PA}+v_F)}{dt}=-\frac{1}{S_0}\left(\frac{\rho_{PA}}{\rho_F}\left(\frac{1-X}{X}\right)+1\right)\frac{dv_{PA}}{dt},$$

avec

$$V_B^* = \frac{S\{\Phi, X\}}{S_0}\left(\frac{\rho_{PA}}{\rho_F}\left(\frac{1-X}{X}\right)+1\right)\frac{M_{PA}}{\rho_{PA}}k'_s,$$

S_0 étant la section droite du propergol.

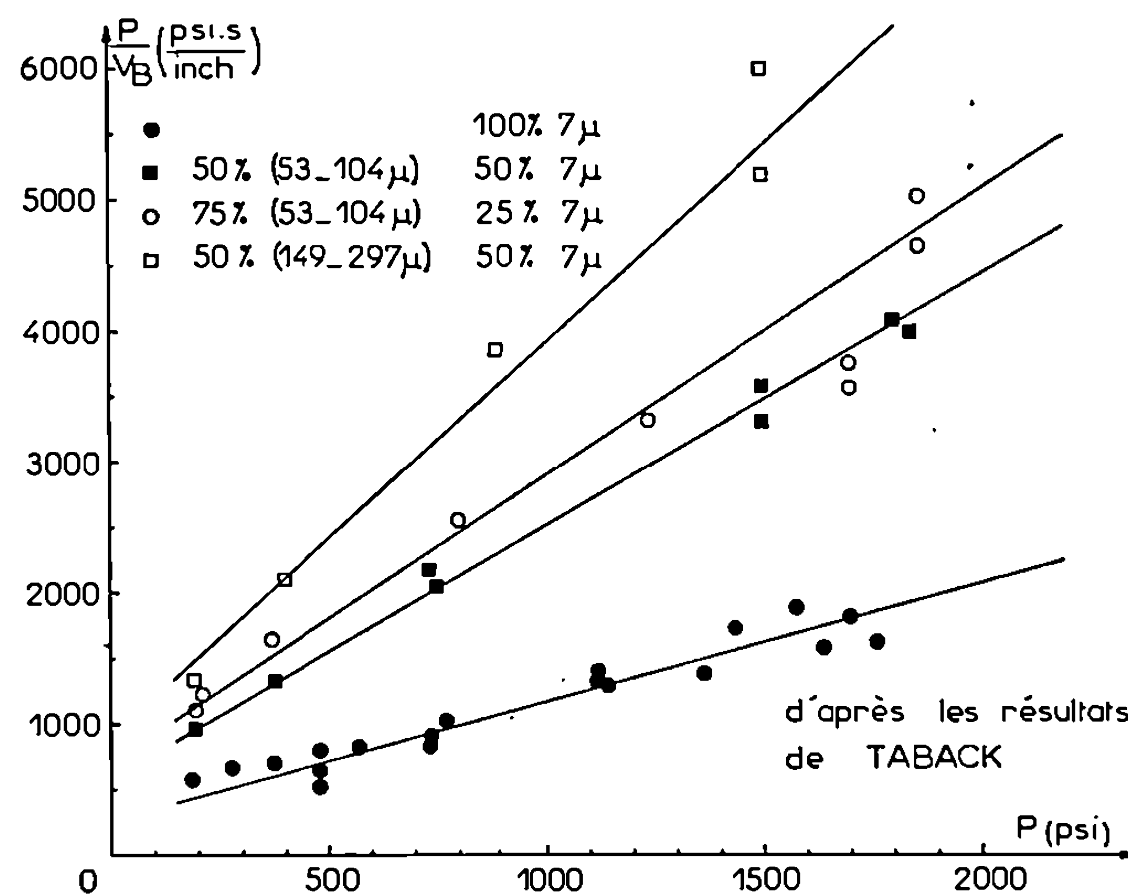


Fig. 1

Si on pose $P^* = k_d/k_a$, l'équilibre adsorption-désorption étant atteint, il vient

(1) $$\boxed{\frac{P}{V_B} = \frac{P^*}{V_B^*\{X, \Phi\}}\left(K\{X\}+\frac{P}{P^*}\right).}$$

En fait, par suite de la sublimation dissociative du perchlorate ([2]),

$$K_P = P_{NH_3}\,P_{HClO_4} = \frac{P^2}{K^2\{X\}},$$

et sa température de surface T_s et la pression P, se trouvent liées par l'expression :

$$\operatorname{Log} P = A' - \frac{B'}{T_s}.$$

Posant

$$\frac{E_s}{RB'} = \alpha \qquad \text{et} \qquad \frac{E_a}{RB'} = \beta;$$

$$V_B^* = V_B^{*0}\left(\frac{P}{\exp\{A'\}}\right)^{\alpha} = V_B^{*0}\exp\left(-\frac{E_s}{RT_s}\right),$$

$$P^* = P^{*0}\left(\frac{P}{\exp\{A'\}}\right)^{\beta} = P^{*0}\exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right).$$

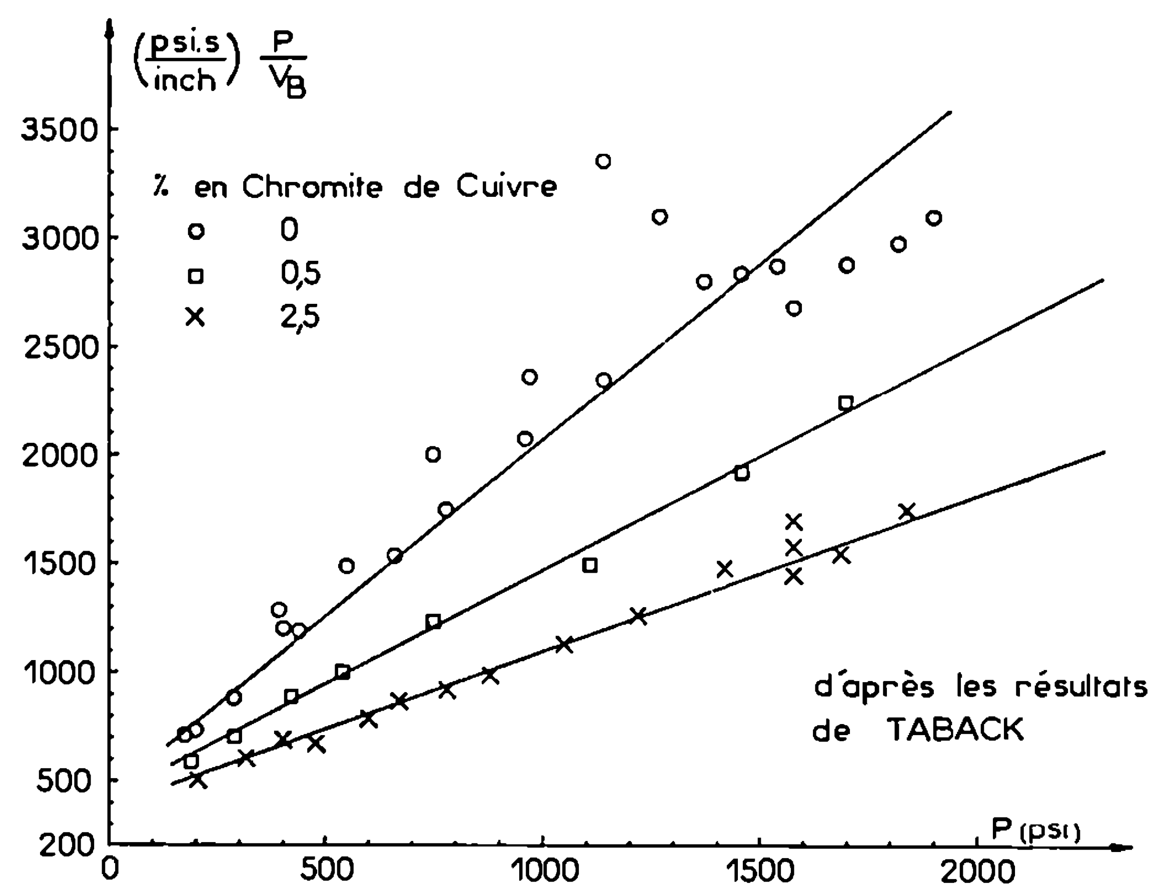


Fig. 2

On obtient l'équation générale

$$\text{(2)} \qquad \boxed{\frac{1}{V_B} = \frac{1}{V_B^{*0}}\left(\frac{P^{*0}(\exp\{A'\})^{\alpha-r}K\{X\}}{P^{1+\alpha-\beta}} + \frac{\exp\{A'\}^{\alpha}}{P^{\alpha}}\right).}$$

Dans le domaine de pression où l'étape critique a pour constante de vitesse k'_s, on aura une équation du type

$$\text{(3)} \qquad \frac{P^{1+\alpha-\beta}}{V_B} = D_l + E_l P^{1-\beta}.$$

Si l'on pose $\alpha = \beta = 1/3$, on retrouve comme cas particulier l'équation donnée par Summerfield :

$$\text{(4)} \qquad \frac{1}{V_B} = \frac{1}{V_B^{*0}}\left(K\{X\}\frac{P^{*0}}{P} + \frac{\exp\{A'\}^{\frac{1}{3}}}{P^{\frac{1}{3}}}\right).$$

Dans certains cas les valeurs de α et de β sont suffisamment petites pour que la représentation simplifiée :

$$\text{(5)} \qquad \frac{P}{V_B} = D_l + E_l P$$

soit acceptable comme dans le cas du perchlorate d'ammonium pur. C'est le cas des expériences de Taback [données dans ([3])] et représentées dans les figures 1 et 2.

En tout état de cause, cette représentation simplifiée permet de mettre en évidence, mieux que précédemment, deux régimes distincts dans la

combustion des poudres à base de perchlorate d'ammonium dans le domaine de 0 à 100 bars, où elle est généralement étudiée. Ces deux régimes distincts se situent dans les exemples choisis ici, de part et d'autre d'une

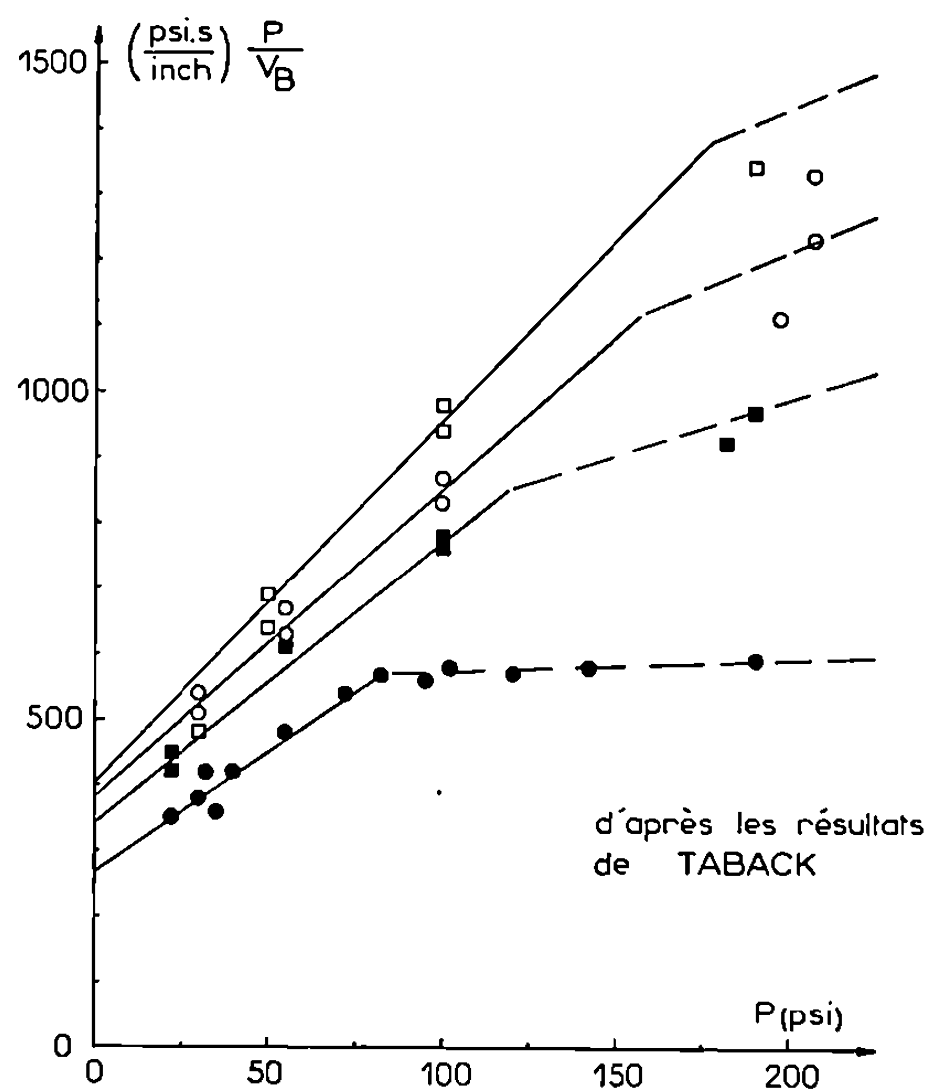


Fig. 3

pression P' comprise entre 5 et 10 bars (*fig.* 3), distinction qui échappe à l'analyse si on utilise la représentation (4) ainsi que Summerfield l'a fait lui-même.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) M. L. BERNARD, J. L. GUSTIN et J. L. MARTIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 720.

(2) J. POWLING, *11th Symposium on combustion*, 1967, p. 447.

(3) M. SUMMERFIELD, G. S. SUTHERLAND, M. J. WEBB, M. J. TABACK et K. P. HALL, *Progress in astronautics and rocketry*, I, Academic Press, 1960, p. 141.

Laboratoire de Chimie physique
de la Combustion,
E. R. A. n° 160 *au C. N. R. S.*,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination des spectres d'impédance par une technique d'acquisition rapide des données numériques.* Note (*) de Mlle **Odile Dupré la Tour** et M. **Eugène Levart**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit un nouveau montage pour l'étude des systèmes électrochimiques par la méthode d'impédance opérationnelle et on détermine les limites de son utilisation. Ce montage permet une précision environ cinq fois meilleure que la technique oscilloscopique. Les erreurs expérimentales constatées sont comparées aux valeurs limites évaluées théoriquement.

L'étude des processsus d'électrode présentant un certain degré de complexité nécessite en général l'utilisation de méthodes d'impédance, soit en régime sinusoïdal permanent, soit à l'aide de perturbations impulsionnelles. Dans la méthode d'impédance opérationnelle ([1]), on détermine le rapport des transformées de Laplace de la tension et du courant transitoires : $Z(s) = \overline{V}/\overline{I}$, où $\overline{V} = \int_0^\infty V(t)\, e^{-st}\, dt$ et $\overline{I} = \int_0^\infty I(t)\, e^{-st}\, dt$. En faisant varier le paramètre s dont la dimension est celle de la pulsation (radians par seconde), on obtient le spectre d'impédance caractéristique du système étudié. On peut effectuer la transformation des courbes expérimentales $V(t)$ et $I(t)$ par divers procédés graphiques ([2]) ou électroniques ([3]), mais la précision est toujours limitée à celle de la technique oscilloscopique (au mieux 3 %) et l'exploitation des données est en général longue et fastidieuse. L'usage d'un calculateur pour effectuer la transformation de Laplace permet d'éviter ces difficultés ([4]). Cependant un tel procédé ne se justifie que si l'on dispose d'un appareillage d'acquisition rapide des données numériques. Le but de cette Note est de décrire un montage expérimental basé sur le principe de la conversion analogique-numérique et d'en exposer les possibilités.

L'emploi d'un signal dont la transformée de Laplace a une expression mathématique connue permet la limitation des opérations de transformation aux seules fonctions de réponse. Le montage galvanostatique, pour lequel cette condition est remplie, $\overline{I} = I_0/s$, a été choisi en raison de la simplicité de l'appareillage nécessaire : un générateur de tension alimente le circuit comportant en série la cellule électrochimique, une résistance suffisamment élevée pour que le courant soit constant et une résistance à décades permettant la mesure du courant. Cette mesure et celle de la réponse transitoire sont effectuées successivement à l'aide d'un voltmètre numérique à mémoires (E. H. modèle 701) qui prélève 1000 échantillons de tension, les convertit en trains d'impulsions binaires et les emmagasine de façon permanente dans sa batterie de mémoires à tores. Sa gamme de

mesure est de 999 à 1 mV près. Les tensions correspondant au domaine de linéarité d'un système électrochimique ne dépassant pas en général quelques millivolts, nous avons utilisé un amplificateur qui assure un gain de 500 entre 0 et 60 kHz. Les échantillons sont prélevés à une cadence régulière τ réglable entre 10 μs et 1 s. Pour connaître avec précision la coordonnée temps correspondant à chaque point, il est indispensable de fixer l'origine du signal à mesurer par rapport à l'instant auquel s'effectue la lecture de la première valeur. Pour cela, nous avons utilisé un système d'initialisation construit au laboratoire [5] : le voltmètre étant déclenché, l'échantillonnage commence en absence de signal perturbateur ce qui permet d'enregistrer le niveau de référence (en général 50 points); simultanément, le système d'initialisation déclenche le générateur qui délivre alors le signal perturbateur avec un retard déterminé d'avance. La réponse enregistrée est traitée par le calculateur qui effectue la transformation de Laplace et fournit le spectre d'impédance du système étudié en fonction de la pulsation opérationnelle s. Le programme utilisé consiste essentiellement à calculer l'intégrale $\int_0^\infty \exp(-st)\, V(t)\, dt$ par la méthode de Simpson.

Les différentes causes d'erreur qui interviennent dans la méthode exposée sont inhérentes à l'appareillage utilisé d'une part et aux courants parasites d'autre part. L'erreur totale sur l'impédance est égale à la somme des erreurs sur le courant imposé et sur la réponse en tension obtenue : $\Delta Z/Z = \Delta\bar{I}/\bar{I} + \Delta\bar{V}/\bar{V}$.

La mesure du courant est différentielle, elle est donc entachée d'une erreur absolue de ± 2 mV due à la sensibilité du voltmètre. Celui-ci ne mesurant que des valeurs inférieures à 1 V, on ne peut espérer connaître le courant avec une précision meilleure que 0,2 %. Dans la méthode galvanostatique, la valeur maximale de la tension n'est atteinte qu'en fin de mesure; les premiers points sont donc entachés d'erreurs beaucoup plus grandes que les derniers. On peut diminuer cette erreur en choisissant une intensité de perturbation telle que la dernière valeur significative de la réponse, pour la fréquence considérée, soit voisine de 1 V. On montre, dans le cas le plus défavorable, celui de la charge d'une capacité pure, que l'erreur sur l'impédance est alors ramenée à 1,4 %. Pour les valeurs élevées du paramètre s ($s > 10^4$) on est obligé de réduire l'intensité de la perturbation pour empêcher un accroissement trop rapide de la tension et permettre ainsi sa mesure numérique correcte. La dernière valeur utilisable est alors nécessairement inférieure à 1 V et l'erreur sur l'impédance se trouve accrue d'autant. En revanche, pour les faibles valeurs de s, il est possible d'améliorer la précision en effectuant l'enregistrement de la courbe de réponse en plusieurs portions; pour chacune d'entre elles, on ajuste l'intensité de façon à ce que la dernière valeur de la réponse soit de 1 V. Grâce à ce procédé, l'erreur peut être ramenée à moins de 0,4 % pour les valeurs de s inférieures à 10^3.

La synchronisation imparfaite de l'origine de la perturbation avec la première lecture constitue une autre source d'erreur inhérente à l'appareillage utilisé. Si l'on désigne par Δt l'écart entre la coordonnée temps supposée et sa valeur réelle, l'erreur sur la tension transformée qui en résulte a pour expression $\Delta\overline{V}/\overline{V} = 1 - \exp(-s\,\Delta t)$. Grâce au dispositif d'initialisation, le défaut de synchronisation du voltmètre a pu être supprimé. Il subsiste toujours une incertitude sur le temps due au fait que le retard avec lequel le générateur transmet la perturbation n'est constant qu'à 1/1000 près. Toutefois, avec une ligne de base s'étendant sur 50 points, l'erreur qui en découle sur l'impédance devient négligeable pour $s \leqq 2\,000$.

Les signaux parasites constituent une importante source d'erreur; en particulier, il est difficile de ramener la tension résiduelle 50 Hz à un niveau inférieur à 10 mV après amplification. En désignant par φ le déphasage du parasite par rapport à l'origine de la perturbation, on a $\Delta V = \Delta V_0 \cos(\omega t + \varphi)$. Le déphasage étant aléatoire, nous avons choisi, pour chaque valeur de s considérée, un angle φ tel que $\Delta\overline{V}/\overline{V}$ soit maximal. Les calculs ont été faits pour une cadence d'échantillonnage adaptée à

TABLEAU

s rd/s	40 000	10 000	4 000	1 000	500	100	10	1	0,1
τ (ms)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	1	10	100
Sensibilité $\left(100\,\frac{\Delta\overline{I}}{\overline{I}}\right)$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sensibilité $\left(100\,\frac{\Delta\overline{V}}{\overline{V}}\right)$	8,0	2,0	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Synchronisation $\left(100\,\frac{\Delta\overline{V}}{\overline{V}}\right)$	2,0	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Appareillage $\left(100\,\frac{\Delta Z}{Z}\right)$	10,2	2,7	1,2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Parasites $\left(100\,\frac{\Delta\overline{I}}{\overline{I}}\right)$	0,0	0,1	0,1	0,4	0,7	1,1	0,2	0,0	0,0
Parasites $\left(100\,\frac{\Delta\overline{V}}{\overline{V}}\right)$	1,5	0,8	0,5	0,7	1,3	2,2	0,3	0,0	0,0
Total théorique $\left(100\,\frac{\Delta Z}{Z}\right)$	11,7	3,6	1,8	1,7	2,6	3,9	1,1	0,6	0,6
Erreur expérimentale :									
50 Ω, 20 μF	—4,0	—1,3	—0,8	+0,6	+1,2	+0,9	+0,3	–	–
10 kΩ, 20 μF	–	–	–	–	—1,5	+0,7	+0,4	+0,3	+0,2

chaque valeur de s pour $\Delta V_0 = 10$ mV, le niveau de base étant repéré en effectuant la moyenne des 50 points précédant la perturbation. On constate que le maximum de l'erreur est atteint au voisinage de $s = 200$, cette valeur étant liée à la fréquence du parasite. Les différentes erreurs calculées ainsi que l'erreur totale théorique sur l'impédance sont reportées dans le tableau.

Pour vérifier le fonctionnement correct de l'ensemble d'acquisition des données, nous avons effectué une série de mesures à l'aide d'un circuit électrique RC parallèle connu, simulant une cellule électrochimique. Les couples de valeurs RC choisis étaient : 10 μF : 50, 100 et 1000 Ω; 15 μF : 50 et 100 Ω; 20 μF : 50, 100, 5 000 et 10 000 Ω. Dans tous les cas, il a été trouvé que pour $s \leqq 10\,000$ l'écart entre les valeurs théoriques de l'impédance et celles déterminées expérimentalement ne dépasse pas 1,5 %. On donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour les circuits C = 20 μF, R = 50 Ω et C = 10 μF, R = 10 000 Ω. Comme on peut le constater, les erreurs expérimentales varient avec s suivant l'allure prévue et sont nettement inférieures à celles calculées théoriquement. Ceci est normal puisque certaines erreurs importantes ont été calculées pour le cas extrême où toutes les conditions défavorables seraient réunies. De plus, les différentes erreurs sont indépendantes les unes des autres et leur somme arithmétique représente une limite supérieure qui sera rarement atteinte dans la pratique. On constate que l'erreur totale due à l'appareillage est nettement inférieure à celle dont est entachée la technique oscilloscopique. De plus, la gêne apportée par les courants parasites peut être ici fortement réduite ou même éliminée. En effet, grâce à sa rapidité d'acquisition des données numériques, ce montage rend possible la répétition d'un grand nombre d'expériences et, par conséquent, il permet d'éliminer le bruit en effectuant la moyenne des résultats.

En conclusion, le principal avantage du montage décrit réside dans sa grande précision, dépassant d'environ cinq fois celle de la technique oscilloscopique classique. Certes, la limite supérieure de son domaine de fréquence exploitable ($s = 20\,000$) semble être modeste. Mais, les progrès technologiques réalisés récemment dans la fabrication des convertisseurs et des mémoires rapides permettent d'envisager une amélioration imminente de cette caractéristique.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(¹) E. Poirier d'Angé d'Orsay, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5266.

(²) E. Levart et E. Poirier d'Angé d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 277 et 19, 1968, p. 335.

(³) M. D. Wijnen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 1203.

(⁴) A. A. Pilla, dans *Applications of Computers in Electrochemistry*, édition H. B. Moik, Marcel-Dekker, New York, 1971 (sous presse).

(⁵) P. Malaterre, Communication privée.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92-*Bellevue*,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Un nouveau module d'élasticité spécifique : le module d'accommodation. Application aux fontes.* Note (*) de Mme Élisabeth Plénard et M. Jacques Boutault, présentée par M. Georges Chaudron.

Les modules d'élasticité classiques ne sont pas caractéristiques d'une nuance de fonte donnée.

Les auteurs préconisent un nouveau module mesuré à contrainte moyenne sur métal accommodé qui ne présente pas ces inconvénients et qui de plus reflète mieux la rigidité des fontes en cours d'utilisation.

Par définition le module d'Young des alliages à élasticité proportionnelle, reste constant dans tout le domaine de contrainte compris entre la valeur nulle et la limite de proportionnalité. Il n'en est pas de même pour les alliages à élasticité non proportionnelle que sont les fontes.

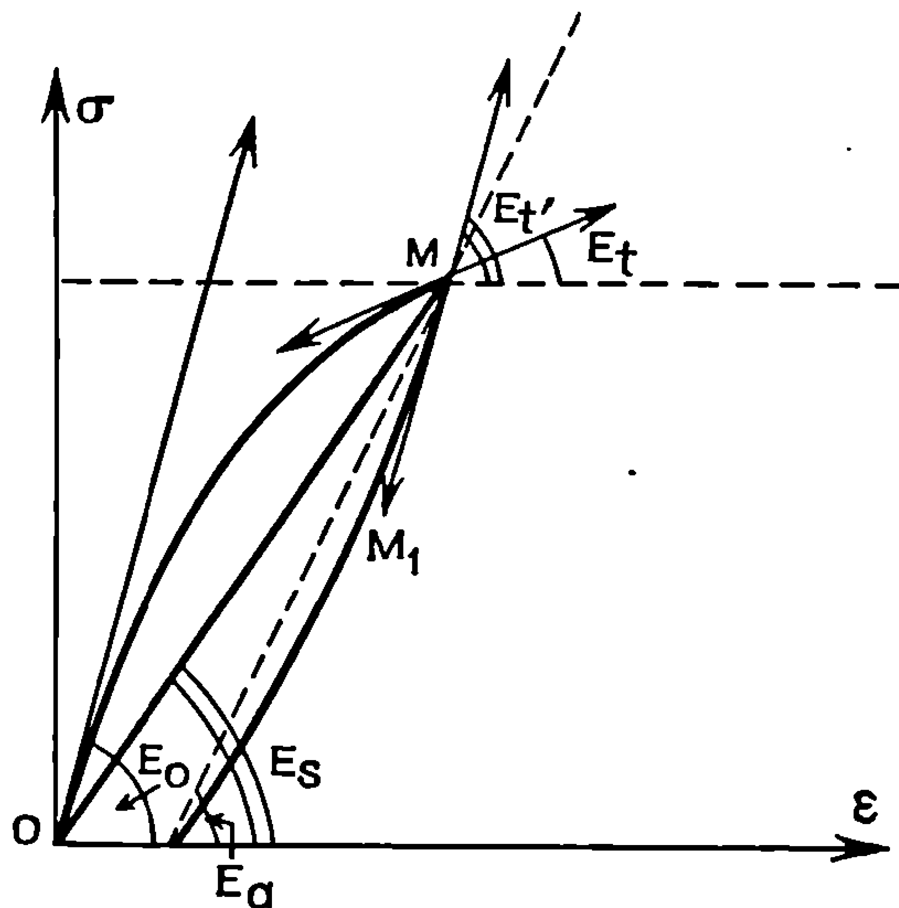


Fig. 1. — Schéma mettant en évidence le module à l'origine E_o, un module sécant E_s et des modules tangents E_t — $E_{t'}$.

Pour ces matériaux en effet il est d'usage de considérer différents modules correspondant à des conditions de sollicitation précises; c'est ainsi qu'il faut distinguer le module à l'origine E_o, les modules sécants E_s et les modules tangents E_t (*fig.* 1).

Le module à l'origine est spécifique d'une nuance de fonte à condition que le métal soit exempt de toute sollicitation préalable.

Les modules sécants et tangents dépendent en outre de la contrainte à laquelle la mesure est faite et de son sens de variation : en effet leur

valeur diffèrent considérablement selon qu'il s'agit de mise en charge contrainte croissante) ou de décharge (contrainte décroissante).

Enfin des sollicitations préalables fortuites ou non, modifient toujours les trois modules.

Pour ces diverses raisons nous avons recherché un module d'élasticité qui soit caractéristique d'une fonte, c'est-à-dire qui reste insensible aux

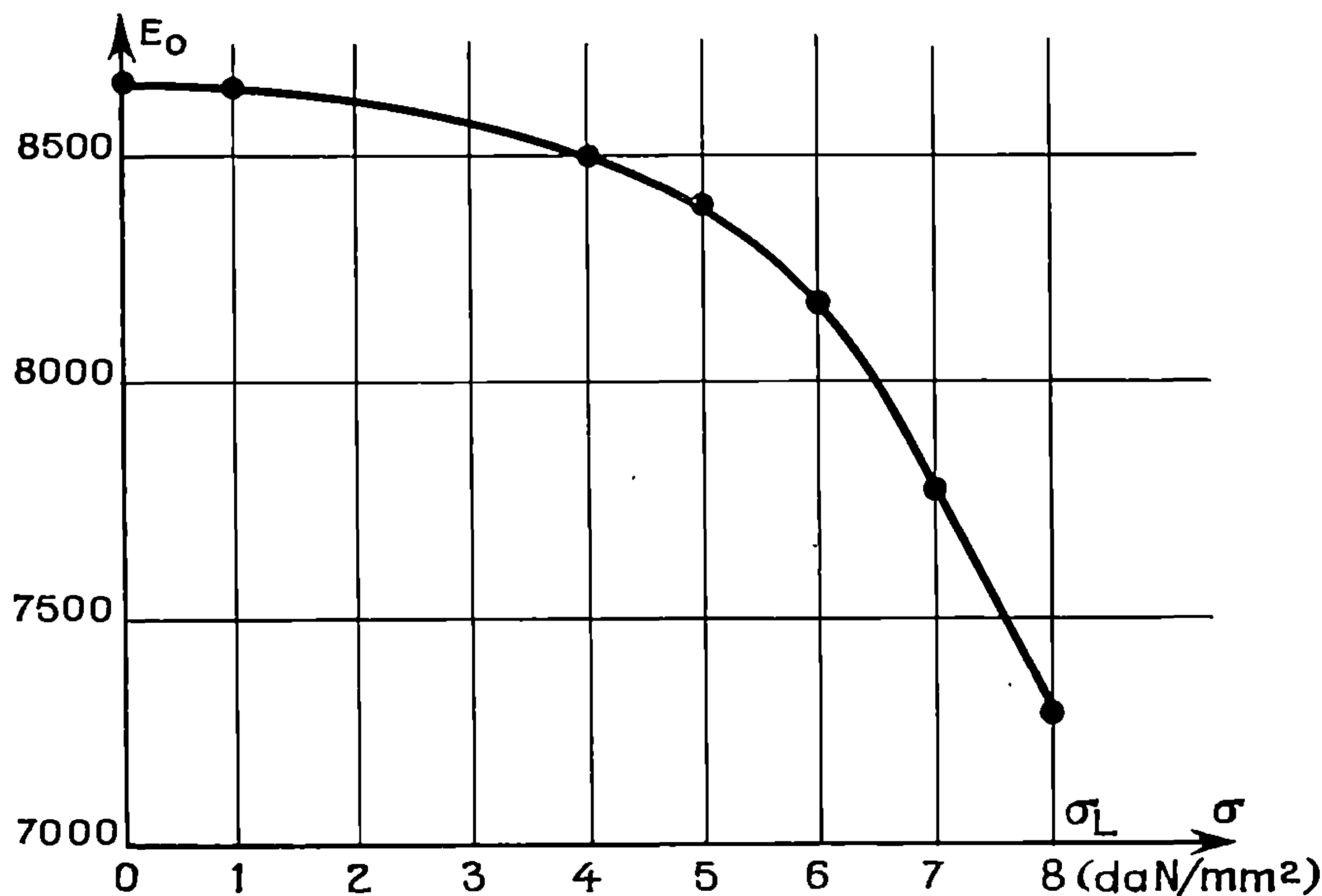


Fig. 2. — Évolution du module d'élasticité à l'origine E_0 après l'application de précontraintes uniques de traction. (Cas d'une fonte Ft 10).

sollicitations préalables ainsi qu'au sens de leur variation et qui de surcroît caractérise bien la rigidité des pièces en service.

Pour répondre à ces considérations, nous avons mis en évidence la notion de *module d'accommodation E_a qui est un module sécant du diagramme de mise en charge, mesuré sur métal accommodé, correspondant à une contrainte de mesure égale à la limite d'accommodation* σ_L.

En effet, un module d'élasticité étant une caractéristique de rigidité, il convient de l'évaluer pour des contraintes suffisamment élevées, ceci élimine le module à l'origine E_0 qui, selon les nuances de fontes peut être de 10 à 15 % supérieur au module sécant correspondant aux contraintes d'utilisation.

Le principe d'un module sécant étant retenu, il fallait faire choix des conditions de détermination puisque sa valeur est différente selon qu'il est mesuré sur métal vierge ou déjà présollicité (*fig.* 2) et selon le nombre

de sollicitations lorsque celles-ci sont répétées (*fig.* 3). Le module d'accommodation défini plus haut, présente à cet égard plusieurs avantages :

1. Il élimine toute incertitude relative aux présollicitations éventuelles fortuites ou non, connues ou pas, qu'aurait pu recevoir le métal;

2. la contrainte de mesure égale à la limite d'accommodation est suffisamment élevée (50 à 80 % de R_t) pour correspondre à des contraintes effectives d'emploi et sa valeur a une signification physique liée aux mécanismes de déformation (1).

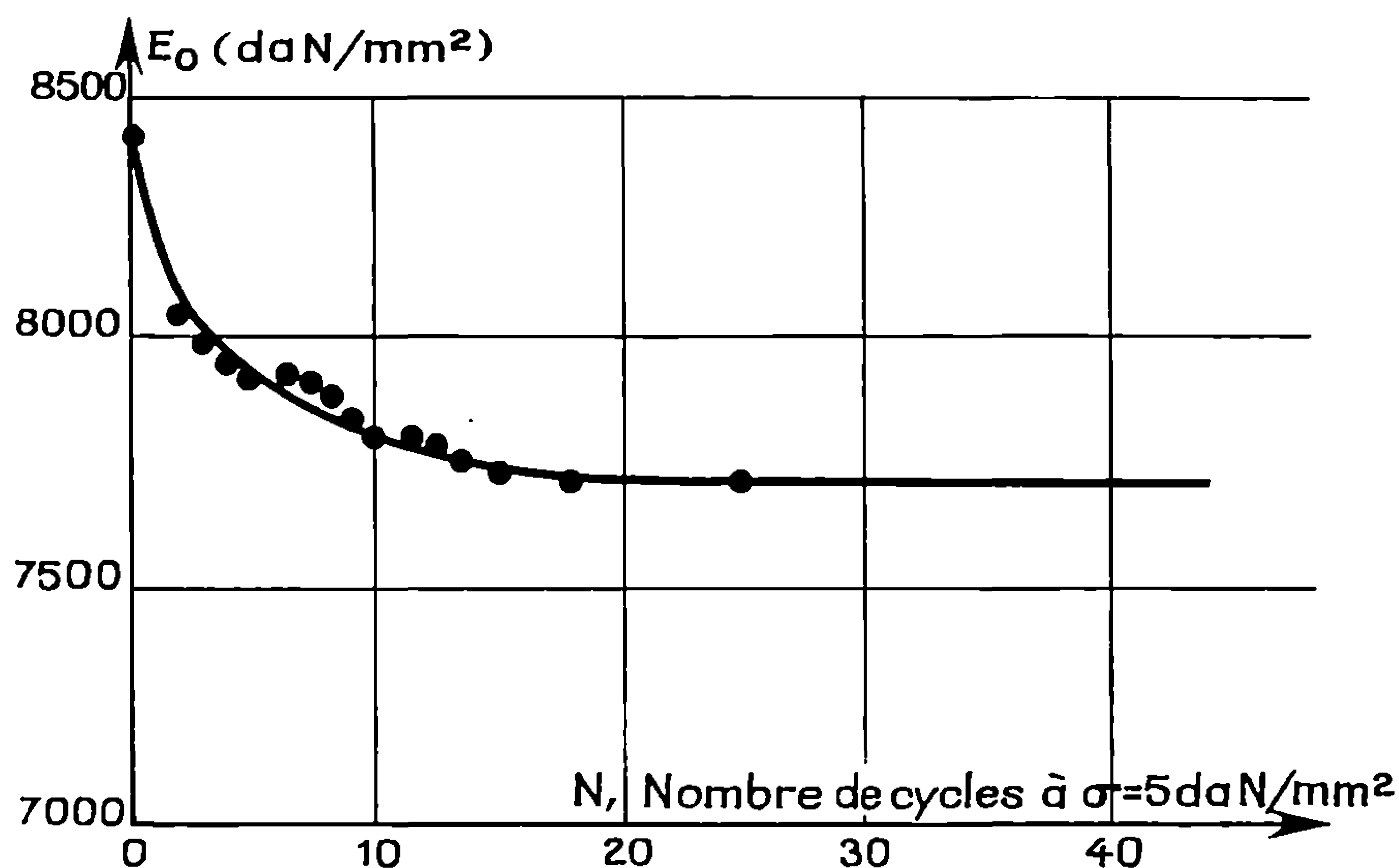


Fig. 3. — Évolution du module d'élasticité à l'origine E_0 en fonction du nombre N de répétitions de contraintes cycliques. (Cas d'une fonte Ft 10).

Compte tenu de ces remarques, la mesure du module d'accommodation devrait être faite sur le diagramme de mise en charge d'une fonte préalablement accommodée à sa limite d'accommodation.

En fait on peut procéder beaucoup plus rapidement et simplement en considérant uniquement le premier diagramme de décharge. En effet lorsque le métal est accommodé les diagrammes de mise en charge et de décharge forment un cycle fermé pour lequel les modules sécants de charge et décharge sont identiques. D'autre part nous avons observé que contrairement aux diagrammes de mise en charge, tous les diagrammes de décharge d'une fonte donnée sont superposables quel que soit le rang du cycle ou l'intensité de la sollicitation, leur forme ne dépend que de la présence du graphite : elle est une caractéristique de la quantité, de la forme et de la répartition des particules de graphite libre.

De ces deux remarques il résulte que le module d'accommodation a même valeur que la pente du premier diagramme de décharge d'un métal sollicité à une contrainte égale à sa limite d'accommodation.

On trouvera dans le tableau des valeurs des modules classiques comparées à celle du module d'accommodation.

TABLEAU

Module d'élasticité et d'accommodation des fontes (en da N/mm²)

Repère de la nuance de fonte	Limite d'accommodation σ_L	E_o (statique)	E_s de mise en charge à σ_L	E_a
3.	7	9 450	6 400	7 150
5.	6	9 450	6 800	7 850
6.	9	10 550	6 600	8 200
1.	11	10 500	7 800	8 300
8.	10	10 500	7 400	9 150
2.	13	11 900	8 700	9 550
7.	13	13 400	8 600	10 000
9.	24	14 000	–	10 150

Nota. — On peut éviter de se référer à la limite d'accommodation en sollicitant la fonte à une contrainte certainement inférieure; par exemple 40 % de la résistance de rupture.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) E. Plénard, *Effet des présollicitations sur le comportement ultérieur des alliages à élasticité proportionnelle*, Éditions techniques des Industries de la Fonderie, 1969, 12, avenue Raphaël, Paris, 16e.

Laboratoire du Centre Technique des Industries de la Fonderie,
44, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Sèvres,*
Hauts-de-Seine
et *Laboratoire de Métallurgie du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris,*
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris,* 3e.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Énergie d'activation apparente pour le fluage de l'alliage eutectique* Pb Sn *dans le domaine superplastique.* Note (*) de MM. **Bernard Baudelet** et **Michel Suéry**, présentée par M. André Guinier.

Nous avons effectué des essais de fluage à contrainte constante dans le domaine superplastique de l'alliage eutectique Pb Sn. L'énergie d'activation apparente est égale à 11,5 ± 0,5 kcal/mole et nous avons montré que dans ce domaine la déformation pourrait être contrôlée par la diffusion des lacunes le long des joints de grains dans l'étain.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte du comportement superplastique de certains alliages à grains fins : fluage par diffusion, déformation par glissement aux joints de grains accommodé par déformation des grains, par diffusion des lacunes, par recristallisation, etc. Tous ces modèles ont été décrits dans des articles généraux [(1) à (4)]. Suivant les cas, l'énergie d'activation est égale à l'énergie d'autodiffusion des lacunes en volume, le long des joints de grains ou le long des dislocations. Le problème est compliqué par la présence de deux phases dans l'alliage.

Nous nous proposons de rapporter les résultats d'une étude de fluage à contrainte constante réalisée dans le domaine superplastique sur l'alliage eutectique Pb Sn et de déduire la valeur de l'énergie d'activation apparente Q_a.

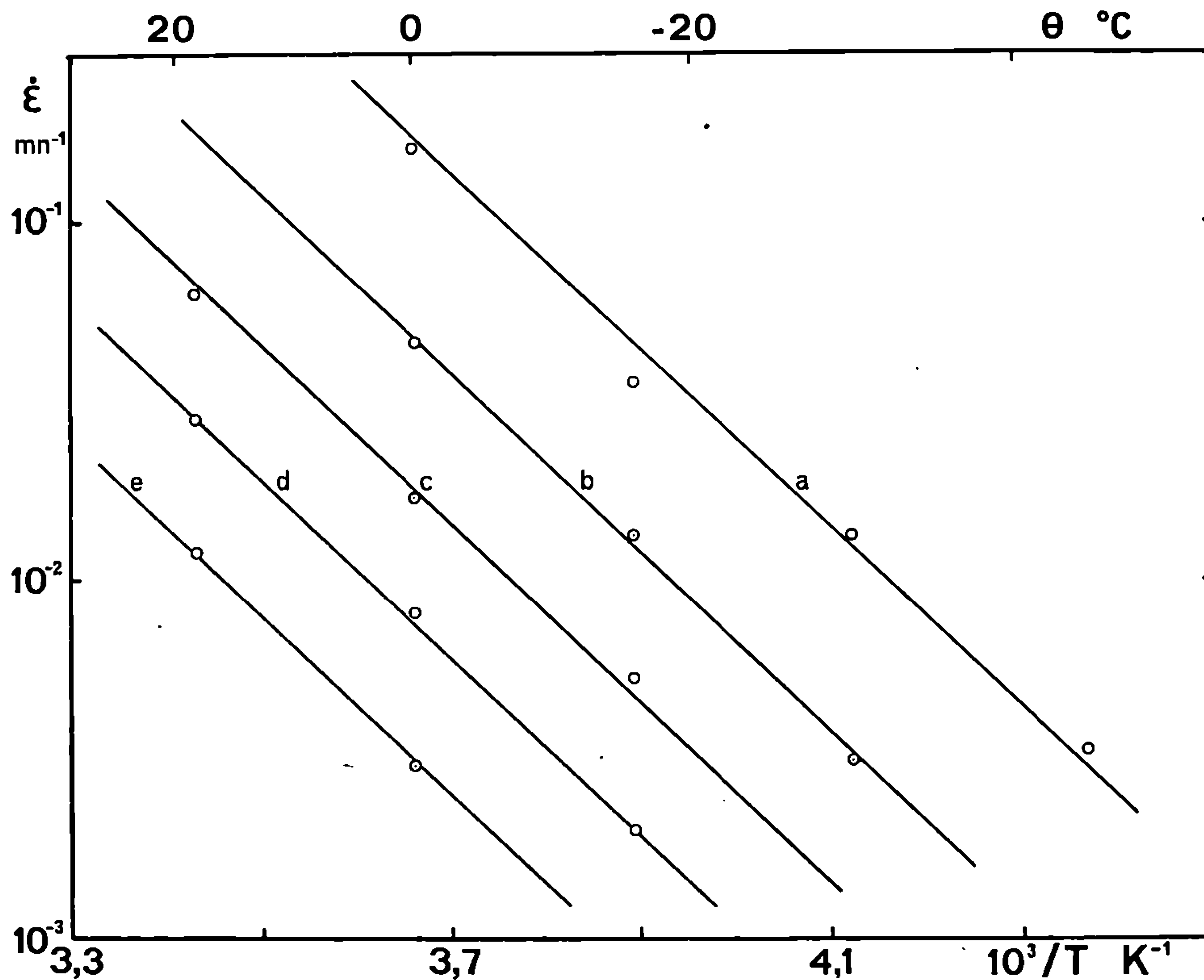
D'une manière générale, on peut écrire la relation

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 (\sigma, \varepsilon, S) \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right), \tag{1}$$

$\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation vraie, σ la contrainte appliquée, ε la déformation vraie. S est une grandeur caractéristique de la structure de l'alliage (taille et forme des grains, répartition des phases, etc.).

Lorsque la déformation est uniforme, la machine de fluage permet d'appliquer une contrainte constante à ± 1 % jusqu'à des valeurs de ε égal à 120 % (5).

Nous avons appliqué des contraintes égales à 425, 306, 200, 129 et 82 $kg.cm^{-2}$ et réalisé cette étude aux températures : — 44, — 30, — 16, 0 et 19°C, constantes à ± 0,5°C. Pour chaque valeur de la contrainte, les essais ont été effectués sur des éprouvettes de l'alliage eutectique Pb Sn ayant subi un traitement rigoureusement identique — coulée, extrusion et recristallisation — afin de développer la même structure initiale S_i.



Variations du logarithme de la vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}$
en fonction de l'inverse de la température absolue
pour des essais de fluage réalisés à contrainte constante

(*a*) 425 kg.cm^{-2}; (*b*) 306 kg.cm^{-2}; (*c*) 200 kg.cm^{-2}; (*d*) 129 kg.cm^{-2}; (*e*) 82 kg.cm^{-2}.

Après une déformation de l'ordre de 20 %, on constate que la vitesse de déformation vraie est indépendante de ε et du temps. Il en résulte que dans le domaine de température étudié, l'alliage ne se durcit pas par écrouissage et que sa structure reste constante au cours des essais de fluage. La relation (1) se réduit à

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 (\sigma, S_t) \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right).$$

Sur la figure, on constate que la vitesse de déformation varie effectivement en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation apparente dans le domaine superplastique est indépendante de la température et de la contrainte appliquée. Cette énergie est égale à 11,5 $\pm$ 0,5 kcal/mole (0,50 $\pm$ 0,03 eV/atome).

Nous avons confirmé cette valeur en effectuant des sauts de température au cours d'essais de fluage à contrainte constante.

Ce résultat est en parfait accord avec celui qui a été déduit d'essais de traction dans le domaine superplastique réalisés sur le même alliage à des

températures plus élevées, comprises entre 0 et 80°C ([6]). Cette valeur apparaît comme caractéristique de la déformation de l'alliage superplastique Pb Sn.

L'énergie d'autodiffusion des lacunes le long des joints de grains dans l'étain semble contrôler la déformation de l'alliage dans ce domaine : la même valeur de l'énergie est obtenue avec l'alliage superplastique Sn 5 % Bi ([7]) pour lequel les précipités de bismuth ne contribuent pas à la déformation ([8]). Cette valeur est voisine de 9,6 kcal/mole, qui a été trouvée ([9]) pour l'énergie d'autodiffusion des lacunes le long des joints de grains dans l'étain.

(*) Séance du 14 juin 1971.

([1]) R. H. Johnson, *Metallurgical Reviews*, 1970, p. 115.
([2]) G. Cizeron, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 512, 1968, p. 141.
([3]) V. Weiss et R. Kot, *Metal déformation processing*, Defense Metals Information Center, Battelle Institute, Columbus, Ohio, 3, 1967, p. 48.
([4]) B. Baudelet, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 1971 (à paraître).
([5]) B. Baudelet et M. Suéry, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1291.
([6]) H. E. Cline et T. H. Alden, *Trans. Metal. Soc. of A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 710.
([7]) T. H. Alden, Résultat non publié.
([8]) T. H. Alden, *Acta Metallurgica*, 15, 1967, p. 469.
([9]) W. Lange et D. Bergner, *Phys. Stat. Sol.*, 2, 1962, p. 1410.

Laboratoire de Physique du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 155,
E. N. S. M. I. M. - I. N. P.,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de la contrainte avec la vitesse de déformation et la température pour le carbure de tantale entre* 1200 *et* 2 200°C. Note (*) de MM. **Jean-Luc Martin**, **Philippe Lacour-Gayet** et **Paul Costa**, présentée par M. Robert Legendre.

Des essais de flexion circulaire ont révélé un stade de microdéformation qui se manifeste encore à des températures relativement basses (800°C). Deux types de lois sont proposés pour exprimer la variation de la contrainte avec la vitesse et la température pour un allongement plastique $\varepsilon_p = 1{,}2.10^{-3}$; tous deux mettent en jeu des contraintes internes qui sont une fraction importante de la contrainte appliquée à haute température, des enthalpies d'activation élevées, supérieures à 5 eV et des volumes d'activation de l'ordre de 50 b^3 au moins.

Les propriétés mécaniques du carbure de tantale ont été étudiées par des essais de flexion circulaire (à quatre couteaux), afin de donner des relations liant, pour une déformation donnée, la contrainte, la température et la vitesse de déformation. Ces essais ont été effectués sur des tôles de carbure à l'aide d'une micromachine fonctionnant sous vide jusqu'à 2 200°C et permettant de détecter des flèches de 5 μ et des forces de 1 *g* ([1]).

Les éprouvettes ont été élaborées par un traitement prolongé de diffusion : des rectangles de tantale d'épaisseur 0,2 mm sont disposés en couches dans de la poudre fine de graphite et compactés afin d'éviter toute déformation en cours de traitement, puis portés 100 h à 2 200°C sous vide. Les échantillons ainsi obtenus présentent des grains homogènes, de grande taille (0,1 mm environ); les teneurs en azote et en oxygène, mesurées par une méthode d'extraction à chaud, sont inférieures à 20.10^{-6}. La mesure du paramètre cristallin [$4{,}455_7$ (7) Å] permet d'affirmer ([2]) que le rapport atomique du carbone au tantale est supérieur ou égal à 0,98 à travers tout l'échantillon.

Allure générale des courbes de déformation a vitesse constante. — Il est possible de convertir les courbes liant la force au rayon de courbure de l'éprouvette en courbes de variation de la contrainte axiale σ en fonction de l'allongement ε ([3]). Sur les courbes ainsi obtenues, nous avons pu mettre en évidence plusieurs allures de déformation :

— Le début des courbes est constitué d'une portion linéaire qui s'infléchit légèrement vers les hautes contraintes. Pour des températures inférieures à 800°C, la rupture intervient dans cette partie linéaire à 50 hbar environ; entre 800 et 1200°C l'allongement plastique avant rupture est déjà sensible (6.10^{-4} à 1200°C).

— Au-delà d'une température de transition T_c fonction de la vitesse (1200°C $< T_c <$ 1500°C pour 10^{-7}/s $< \dot{\varepsilon} < 10^{-4}$/s sur la fibre extérieure),

les courbes de déformation se prolongent au-delà de cette zone à fort durcissement : un allongement plastique important se manifeste avant rupture; le durcissement qui l'accompagne est très modéré.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE T ET DE LA VITESSE DE DÉFORMATION SUR LA CONTRAINTE CORRESPONDANT A UN ALLONGEMENT PLASTIQUE DONNÉ ($\varepsilon_p = 1,2.10^{-3}$). — Nous avons établi les courbes de

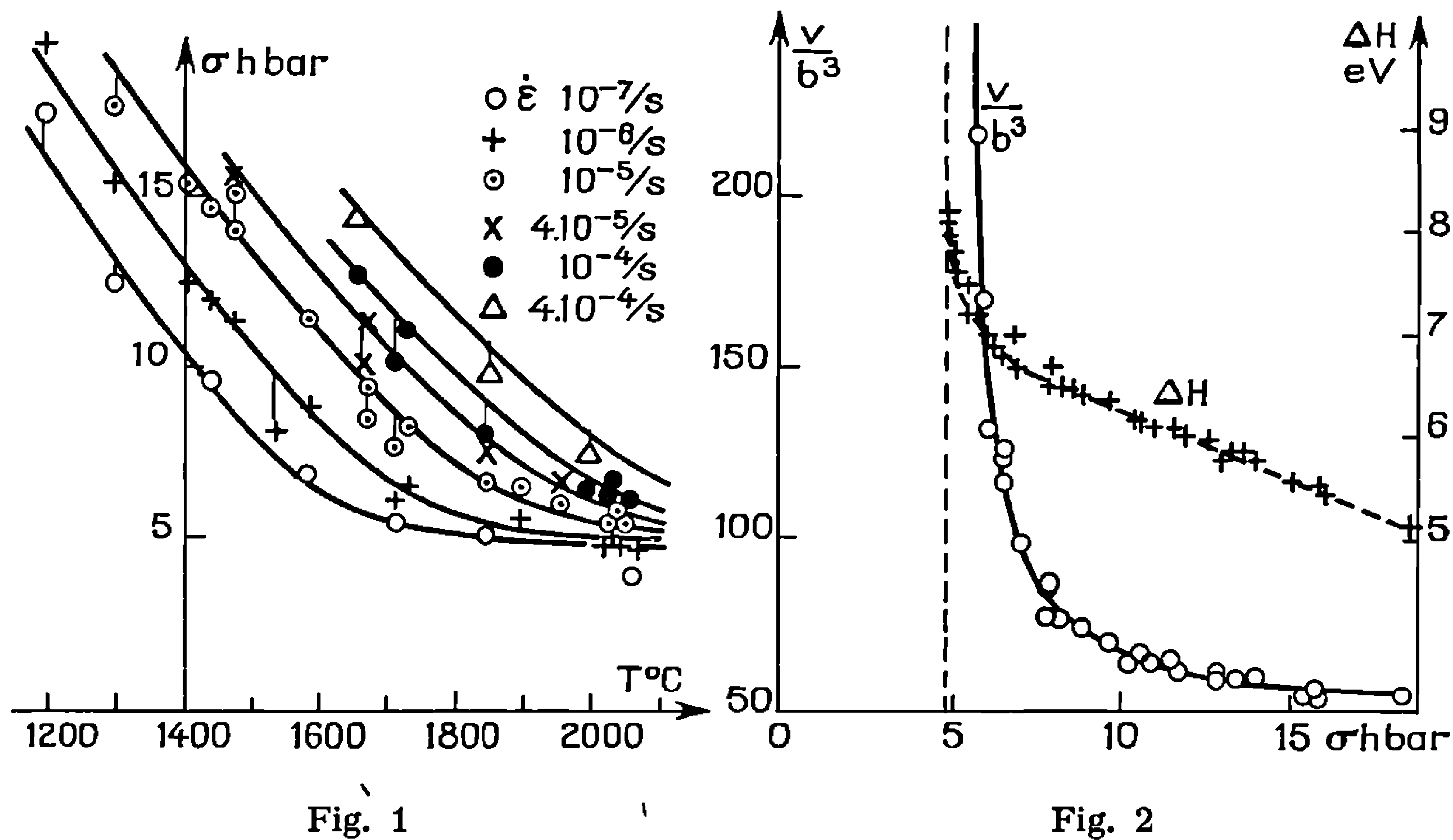


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Allure de variation de la contrainte correspondant à un allongement plastique $\varepsilon_p = 1,2.10^{-3}$ avec la température et la vitesse de déformation.

Fig. 2. — Allures de variation de l'enthalpie ΔH et du volume d'activation v. ΔH et v sont calculés à partir des courbes moyennes (*fig.* 1).

la figure 1 à partir de nombreux essais à température et à vitesse de déformation imposées, chaque essai correspondant à une ou plusieurs vitesses. L'allongement ε_p choisi correspond à la zone de déformation à durcissement modéré. Le domaine exploré pour l'instant va de $\dot{\varepsilon} = 10^{-7}$/s à 4.10^{-4}/s dans presque tout l'intervalle de température étudié (1200 à 2100°C).

A partir des courbes moyennes, obtenues par un lissage numérique des points expérimentaux (*fig.* 1), nous avons calculé le volume d'activation apparent $v = k\text{T}\,(\partial \log \dot{\varepsilon}/\partial\sigma)_\text{T}$. Si l'on admet que les contraintes internes σ_i ne dépendent que de la déformation plastique ε_p, et sont donc constantes pour tous nos essais, la variation de v (*fig.* 2) n'est pas compatible avec des lois du type

$$\dot{\varepsilon} = \begin{cases} \text{A}\, e^{-\frac{\Delta \text{H}}{k\text{T}}} & \text{avec} \quad \Delta\text{H} = \Delta\text{U} - (\sigma - \sigma_i)\,\text{V}, \\ \text{A}\,(\sigma - \sigma_i)^\alpha\, e^{-\frac{\Delta \text{U}}{k\text{T}}}. & \end{cases}$$

Il faut donc avoir recours à des analyses plus compliquées et pour l'instant deux types de lois semblent convenir, qui rendent compte également des résultats sur TiC [(5), (6)], matériau dont le comportement n'a pas été jusqu'ici interprété de façon satisfaisante :

a. Si l'on représente les courbes moyennes de la figure 1 par l'expression $\dot{\varepsilon} = A \exp[-\Delta H(T, \sigma)/kT]$, on trouve une enthalpie ΔH qui ne dépend que de la contrainte σ qui décroît linéairement avec cette contrainte pour des valeurs élevées de σ (*fig.* 2). Une telle approche pourrait convenir à des mécanismes de glissement mettant en jeu une faible dissociation des dislocations.

b. On peut également rendre compte des résultats précédents à partir d'une loi de vitesse de la forme

$$\dot{\varepsilon} = A \left[\frac{\sigma - \sigma_i}{kT}\right]^{\alpha} \operatorname{sh}\left[\frac{(\sigma - \sigma_i) V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (7)$$

qui pourrait convenir à un mécanisme faisant intervenir des marches dont la propagation le long des dislocations est gouvernée par la diffusion du carbone.

Les meilleures valeurs obtenues pour le volume d'activation V, l'énergie d'activation ΔU, l'exposant α et la contrainte interne σ_i sont respectivement :

	V (b^3)	ΔU (eV)	σ_i (hbar)	α
Ta C	52	6,23	4,9	1
Ti C	56	4,4	1	1

Il est intéressant de retrouver des valeurs analogues pour V et des énergies ΔU qui sont à peu près dans le rapport des températures de fusion. Les différences sur σ_i pourraient être dues essentiellement aux conditions de l'expérience (essai de flexion sur polycristal pour Ta C et de compression sur monocristal pour Ti C). En fait, pour Ta C, l'optimisation de α, σ_i, V et ΔU conduit à $\alpha = 1{,}8$; $\sigma_i = 4{,}5$ hbar; $V = 45\,b^3$; $\Delta U = 6{,}7$ eV mais avec un coefficient de confiance sur α très faible pour tout l'intervalle $1 \leqq \alpha \leqq 2$ et un moins bon accord entre Ti C et Ta C.

Il est difficile pour l'instant de choisir entre ces deux types d'analyse et par suite, de préciser les mécanismes qui contrôlent la déformation du carbure étudié. Remarquons toutefois que la montée des dislocations ne semble pas contrôler la déformation dans le domaine de température et de vitesse exploré, du moins aux faibles allongements auxquels nous travaillons ($\varepsilon \simeq 10^{-3}$). Des essais alternés de déformation et de recuit ont en effet montré que la montée n'intervenait que dans les expériences à faible vitesse et à très haute température (pour $\dot{\varepsilon} = 10^{-7}$/s, $T \simeq 1900$°C, pour $\dot{\varepsilon} = 10^{-6}$/s, $T \simeq 2\,050$°C), ce qui explique la présence de quelques

points expérimentaux (*fig.* 1) de contrainte inférieure à σ_i. D'autre part, les énergies d'activation mises en jeu devraient être au moins égales à l'énergie de diffusion du métal dans le carbure (supérieure à 9 eV pour le tantale dans Ta C). Il semble donc que dans le domaine de température et de vitesse que nous avons exploré, la déformation soit contrôlée par un mécanisme de glissement fortement thermoactivé.

Cette étude a été partiellement financée par la D.G.R.S.T. Le travail et les résultats exposés ci-dessus sont détaillés dans le rapport final du contrat n° 69-01-651-00-212-75-01. M. R. Caze a apporté son aide à certaines expériences.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) J. L. Martin, R. Caze, A. Devacht et P. Costa, à paraître dans *Journal of Physics E : Scientific Instruments.*

(2) E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, 1967, p. 93.

(3) A. Nadai, *Theory of Flow and Fracture of Solids*, 1, Me Graw Hill Book, 1950, p. 359. La méthode de Nadaï, que nous avons utilisée, néglige la dépendance en vitesse de σ (ε). Le calcul montre toutefois que seules les fibres externes contribuent notablement au moment fléchissant. En outre, les variations de σ avec $\dot{\varepsilon}$ sont toujours modérées, si bien que l'on commet une erreur faible en assimilant en chaque point $\dot{\varepsilon}$ à la valeur qu'il prend sur la fibre extérieure. Notons également que notre mesure ne nous donne pas le rayon de courbure ρ de l'éprouvette mais le déplacement mutuel des couteaux *f*. Nous avons admis que *f* était inversement proportionnel à ρ.

(4) H. L. Brown, P. E. Armstrong et C. P. Kempter, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 547.

(5) W. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1329.

(6) G. E. Hollox et R. E. Smallman, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 818.

(7) Notons que l'accord est presque aussi bon si l'on substitue à la fonction sh $(\sigma - \sigma_i)$ V/k T la fonction exp $\{[(\sigma - \sigma_i)/k\ T]\ V\}$. Cela tient au fait que l'argument est presque toujours plus grand que l'unité sauf dans le domaine extrême où, de toutes façons, d'autres phénomènes (montée) interviennent.

Office National d'Études
et de Recherches Aérospatiales,
29, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de méthyl-x bicyclo-(4.1.0) heptanes* ($x = 1, 2, 3$). Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Jean Brossas**, **Jean-Claude Brosse** et Mme **Françoise Clouet**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cadre des travaux sur la polymérisation de structures bicycliques saturées comportant au moins un cyclopropane, nous avons étudié l'influence de substituants sur l'ouverture du petit cycle en polymérisation cationique et en présence de catalyseurs de Ziegler-Natta. Nous avons constaté qu'en milieu cationique, la proximité du groupe méthyle par rapport au cyclopropane favorise l'ouverture du petit cycle. En revanche, au cours des polymérisations amorcées par les catalyseurs de Ziegler-Natta, la présence du groupement méthyle proche du petit cycle, diminue fortement les taux de conversion, probablement pour des raisons d'encombrement stérique.

L'étude de l'aptitude à la polymérisation de monomères saturés comportant un petit cycle, tels que les bicyclo-(n.1.0) alcanes ([1]), les dérivés du dichlorocyclopropane ([2]), les spiroalcanes [([3]), ([4])], le cyclobutane ([5]), etc. a déjà fait l'objet de quelques travaux. Nous abordons maintenant l'étude de la polymérisation de bicyclo-(n.1.0) heptanes méthylés en 1, 2 ou 3 : le méthyl-1 bicyclo-(4.1.0) heptane, le méthyl-2 bicyclo-(4.1.0) heptane, le méthyl-3 bicyclo-(4.1.0) heptane.

La polymérisation de ces monomères a été effectuée dans le chlorure de méthylène en présence de différents amorceurs du type acide de Lewis. Ces amorceurs ont montré une réactivité croissante dans l'ordre : $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$. Nous avons constaté que le degré de polymérisation moyen diminue lorsque la température augmente. D'autre part, la position du méthyle par rapport au cyclopropane a une influence marquée sur la facilité d'ouverture de celui-ci, et par voie de conséquence sur le taux de conversion : plus l'effet inducteur du méthyle sur le cyclopropane est important et plus le taux de conversion est élevé. Polymérisés en présence de bromure d'aluminium à 80°C, le méthyl-3 bicyclo-(4.1.0) heptane donne un taux de conversion de 15 %, le méthyl-2, 43 % et le méthyl-1, 60 %. Le groupement méthyle, selon sa position plus ou moins rapprochée par rapport au petit cycle, favorise ou non la polarisation d'une liaison cyclopropanique, comme dans le cas d'une liaison π, ce qui confirme le caractère insaturé d'une telle structure. Cette polarisation autorise une ouverture plus facile du cyclopropane et par voie de conséquence la polymérisation. On note en spectroscopie de RMN un pic à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$ qui correspond à des protons de groupements méthyle. L'intégration donne deux groupements $-CH_3$ par motif. Un massif entre $\delta = 1$ et 2.10^{-6} avec un maximum à $\delta = 1{,}4.10^{-6}$ correspond à la réso-

nance des protons cyelohexaniques. Le mécanisme d'ouverture du cyclopropane est comparable à celui décrit lors de la polymérisation des bicyclo-(n.1.0) alcanes [1]. La présence du méthyle dans le cas du méthyl-1 bicyclo-(4.1.0) heptane favorise l'ouverture du cyclopropane par rupture de la liaison adjacente au méthyle, ce qui conduit à l'obtention de polymères comportant deux méthyles en chaîne latérale par unité monomère.

En présence de catalyseur de Ziegler-Natta, Et_3 Al, Et_2 Al Cl, associés à WCl_6/Ti Cl_4, les méthyl-x bicyclo-(4.1.0) heptanes polymérisent par ouverture du cyclopropane. Les spectres de RMN présentent tous un pic à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$ caractéristique des méthyles portés par un carbone saturé et un massif à $\delta = 1$ et 2.10^{-6} correspondant aux protons méthyléniques du cyclohexane et aux protons tertiaires. L'intégration permet de conclure à la présence d'un seul groupe CH_3 par motif. La polymérisation procède dans ce cas par rupture de la liaison du cyclopropane [1] non commune aux deux cycles. Il apparaît en outre que l'effet inducteur du méthyle ne joue pas le même rôle qu'en processus cationique. En effet, le groupe méthyle semble davantage intervenir par son encombrement stérique; nous constatons que le taux de conversion augmente selon que le groupement méthyle est en position 1, 2 ou 3 par rapport au cyclopropane. Par exemple, polymérisés par le groupe Et_2 Al Cl/Sn Cl_4 pour un rapport Al/Ti = 1,5 à 120°C le méthyl-1 bicycloheptane donne un taux de conversion de 20 %, le méthyl-2, 25 %, le méthyl-3, 39 %. Pour réagir le monomère doit s'insérer dans les sites réactifs à la surface du catalyseur et il est normal que la présence d'un groupement méthyle trop près du petit cycle gêne cette insertion et par conséquent empêche la polymérisation.

Ces travaux ont permis d'approfondir l'étude de la polymérisation de monomères saturés comportant une structure cyclopropanique. La polymérisation selon un processus cationique des méthyl-1, méthyl-2, méthyl-3 bicyclo-(4.1.0) heptane permet de conclure que l'effet inducteur du méthyle influe sur l'ouverture du cyclopropane, ce qui confirme une certaine analogie entre une double liaison carbone-carbone et un cyclopropane. En polymérisation par les catalyseurs de Ziegler-Natta, cet effet inducteur n'a pas d'influence; en revanche, l'encombrement stérique est déterminant; la présence du méthyle près du cycle diminue la possibilité d'approche du catalyseur par le monomère.

Les travaux sur l'aptitude à la polymérisation des composés à petit cycle se poursuivent actuellement par l'étude de la pseudo-conjugaison entre une structure cyclopropanique et une double liaison carbone-carbone à l'intérieur d'un même cycle.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) C. PINAZZI, J. BROSSAS, J. C. BROSSE et A. PLEURDEAU, *Die Makromolekulare Chemie*, n° 3597, 1970 (sous presse).

(2) C. PINAZZI, A. PLEURDEAU et J. C. BROSSE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1032; 270, série C, 1970, p. 401.

(3) C. PINAZZI, J. C. BROSSE, J. BROSSAS et A. PLEURDEAU, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1650.

(4) J. C. BROSSE, *Thèse d'État*, 1970, n° A. O. 4299, Centre Universitaire du Mans.

(5) F. CLOUET, Communication orale, Société chimique de France, Collège de France, 12 mars 1971.

Collège Scientifique Universitaire,
Laboratoire
de Chimie organique macromoléculaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification et détermination de la structure cristalline du* (3 *a*, 4-8, 8 *a*-η)-[*triméthyl*-5.7.8 8 H-*cyclohepta*-(*b*) *thiophène*] *chrome tricarbonyle*. Note (*) de MM. **Yves Dusausoy**, **Roger Guilard**, **Jean Protas** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé cité **3** cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace P $2_1/c$, avec les caractéristiques suivantes : $a = 8{,}26$ Å; $b = 12{,}14$ Å; $c = 16{,}92$ Å; $\beta = 117^\circ 56'$. La structure cristalline a été résolue par analyse de la fonction de Pattersion et des sections de densité électronique. Le facteur résiduel est de 0,067. Les 975 réflexions indépendantes de diffraction ont été enregistrées sur diffractomètre automatique.

Lorsqu'on oppose le chrome hexacarbonyle à l'un des deux triméthyl-5.7.8 cyclohepta-(*b*) thiophène 1 et 2 on obtient un seul complexe ($C_{15}H_{14}O_3SCr$).

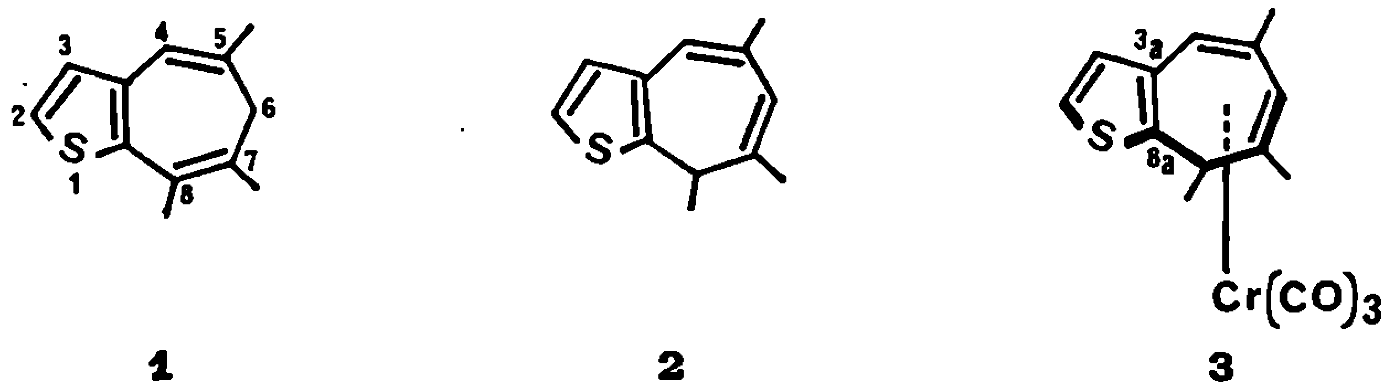


Fig. 1

La complexation peut opérer *a priori*, soit sur le motif thiophène, soit sur le motif tropilidène. Le seul examen des spectres RMN permet de fixer le site de métallation. On note en effet que, pour le complexe, les protons thiophéniques sont sensiblement inaltérés, alors que certains protons du reste tropilidène sont fortement blindés.

Tableau I

			Composé 2		Composé 3	
Protons	thiophéniques	H_2	*d*/1	6,90	*d*/1	7,17
		H_3	*d*/1	6,80	*d*/1	6,87
	tropilidéniques	de C_4	*q*/1	6,53	M/1	6,55
		de C_6	*q*/1	5,60	M/1	4,72
		de C_8	*q*/1	3,26	*q*/1	3,58
	exocycliques	CH_3 (C_5)	*d*/3	1,95	*s*/3	2,60
		CH_3 (C_7)	*d*/3	1,90	*s*/3	2,20
		CH_3 (C_8)	*d*/3	1,15	*d*/3	0,37

Les données RMN permettent également d'affirmer que le carbone tétraédrique du complexe est en position 8 avec un méthyle vraisemblablement *exo*. L'étude cristallographique du complexe permet d'apporter une réponse définitive à cette question et de préciser trois aspects conformationnels concernant respectivement l'orientation du trépied Cr $(CO)_3$,

la conformation du carbone tétraédrique et la géométrie globale des deux cycles du complexe.

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$ n° 14 des tables internationales, avec les paramètres suivants :

$$a = 8,25\ \text{Å},\ b = 12,14\ \text{Å},\ c = 16,92\ \text{Å},\ \beta = 117°56',$$
$$V = 1496\ \text{Å}^3,\ d_{calc} = 1,39.$$

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. L'angle θ est

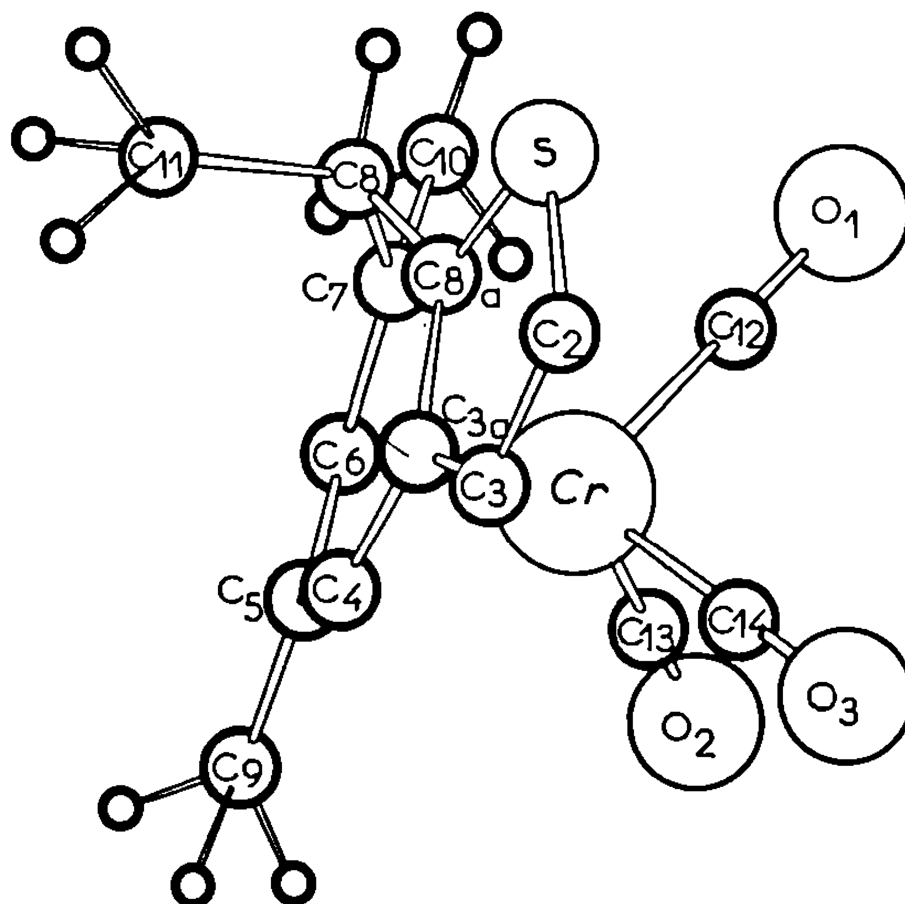


Fig. 2

limité à 60°; 975 réflexions indépendantes sur 1950 enregistrées ont été retenues pour la détermination de la structure. Les autres ont été éliminées, ne satisfaisant pas au critère statistique $\sigma(I)/I > 0,15$, limite choisie pour conserver les données expérimentales. Chaque réflexion a ensuite été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a pu être négligée par suite de la petite taille du cristal.

L'analyse de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées des atomes de chrome et de soufre. Celles-ci, affinées par méthode de moindres carrés, conduisent au facteur résiduel 0,37. Des sections de la fonction de la densité électronique font apparaître le reste de la structure. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel 0,067. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome.

TABLEAU II

	x	$10^5 \sigma x$	y	$10^5 \sigma y$	z	$10^5 \sigma z$	B (Å²)	σB
Cr	0,33273	28	0,21479	17	0,36820	11	3,015	0,014
S	0,69044	48	0,44192	31	0,43879	23	3,333	0,024
C (2)	0,50204	218	0,53101	161	0,40078	107	3,972	0,111
C (3)	0,35040	230	0,48335	152	0,33247	98	3,664	0,107
C (3 *a*)	0,38396	166	0,37409	113	0,30790	88	2,861	0,113
C (4)	0,23338	207	0,30923	119	0,24065	102	3,222	0,106
C (5)	0,23672	204	0,19688	119	0,22148	101	3,151	0,107
C (6)	0,38332	188	0,11863	114	0,27007	95	3,224	0,108
C (7)	0,56340	193	0,14094	122	0,33941	94	3,304	0,106
C (8)	0,66939	213	0,24640	87	0,34809	93	3,092	0,110
C (8 *a*)	0,56633	184	0,33889	117	0,36290	78	2,852	0,104
C (9)	0,06261	238	0,14866	166	0,14784	114	5,080	0,105
C (10)	0,68538	248	0,04078	185	0,38937	94	4,576	0,107
C (11)	0,69960	242	0,26714	130	0,26433	132	4,200	0,102
C (12)	0,50034	191	0,18664	122	0,48394	115	4,020	0,109
C (13)	0,18883	217	0,10150	146	0,36684	90	3,802	0,106
C (14)	0,19627	209	0,29481	130	0,40759	89	3,719	0,099
O (1)	0,61456	173	0,17237	101	0,55729	90	5,664	0,076
O (2)	0,08929	187	0,02832	137	0,36552	77	6,074	0,075
O (3)	0,11001	166	0,34377	102	0,43461	84	5,379	0,072

La figure 2 donne la conformation et la configuration relative de la molécule. Elle montre que l'atome C_8 est nettement en dehors du plan moyen défini par les six autres atomes du cycle tropilidène. L'angle entre les plans moyens définis par le cycle thiophène et les six carbones trigonaux du tropilidène est de 12°,9. Le carbone C_8 et le trépied se trouvent de part et d'autre du plan moyen défini par les deux cycles. Le méthyle (exo) porté par le carbone C_8 apparaît très nettement en conformation axiale.

(*) Séance du 2 juin 1971.

Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Université de Nancy I,
94, *avenue de-Lattre-de-Tassigny,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle ;*

R. G. et J. T. :
Laboratoire de Chimie organique générale associé au C. N. R. S.,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon, Côte-d'Or.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Paramètres cristallins du polynitrure de soufre* $(SN)_x$. Note (*) de M[lle] **Micheline Boudeulle**, MM. **Alain Douillard**, **Pierre Michel** et **Georges Vallet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le polynitrure de soufre cristallise dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace $P\,2_1/c$. Les paramètres de la maille sont : $a = 4{,}12$ Å, $b = 4{,}43$ Å, $c = 7{,}64$ Å, $\beta = 109°\,30'$. Elle contient quatre radicaux SN.

Par coupure thermique de la vapeur du composé S_4N_4 on obtient un dimère instable de formule S_2N_2 qui polymérise spontanément en donnant le polynitrure de soufre $(SN)_x$ [(1), (2)], composé insoluble mais sublimable à 100°C sous vide. La polymérisation à température ambiante donne une poudre microcristalline d'éclat métallique jaune bronze. Un film mince observé par transparence est de couleur bleu cobalt.

Lorsque la polymérisation est conduite très lentement à la température de l'azote liquide on obtient des pseudo-monocristaux de quelques dixièmes de millimètre de côté. L'observation en microscopie optique montre qu'ils sont constitués de fibres parallèles. L'examen en microscopie électronique (3) confirme la cristallisation du polymère en fibres. Celles-ci s'organisent parallèlement de manière à former des sortes de feuillets minces. Cette texture explique le caractère lubrifiant présenté par le composé (*fig.* 1 et 2).

L'étude structurale a été entreprise au moyen de la diffraction des rayons X et de la diffraction électronique.

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus sont de deux types : diagrammes de fibres et diagrammes de monocristaux, représentant systématiquement le même plan du réseau réciproque (*fig.* 3 et 4). Ils indiquent que le polymère cristallise dans le système monoclinique, avec l'axe binaire parallèle à l'axe des fibres. La périodicité dans cette direction est de 4,43 Å.

Les pseudo-cristaux décrits plus haut nous ont permis d'effectuer des diagrammes de Weissenberg, les fibres ne présentant entre elles qu'une très faible désorientation dans le plan perpendiculaire à l'axe d'allongement pris comme axe de rotation. Les strates $h\,0\,l$, $h\,1\,l$ et $h\,2\,l$ ont été enregistrées. L'indexation des diagrammes à l'aide des abaques classiques est ambiguë. Nous avons alors construit les réseaux réciproques correspondant à chaque strate suivant la méthode de Schneider (4). Cette construction a mis en évidence la superposition de deux réseaux, ayant l'axe a^* commun (*fig.* 5). Cette disposition s'explique par une macle de plan d'accolement (100). L'obliquité de la macle est de 1° 30′ environ et son indice 5 (*fig.* 6).

Les paramètres a et c et l'angle β ont été déterminés à partir du réseau réciproque ainsi construit. La maille cristalline du polymère est définie par les paramètres suivants :

$$a = 4,12 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad b = 4,43 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad c = 7,64 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$\beta = 109^\circ 30' \pm 30'.$$

Les extinctions observées sur les diagrammes de diffraction électronique et de diffraction X sont :

$$0k0 : \quad k = 2n + 1;$$
$$h0l : \quad l = 2n + 1.$$

Elles ne sont compatibles qu'avec le groupe $P\,2_1/c$. La densité mesurée par picnométrie est égale à 2,20. La maille contient donc quatre groupements SN. L'écart entre la masse volumique mesurée et la masse théorique s'explique par le faciès du produit et la proportion de polymère mal cristallisé dans la poudre utilisée.

L'obtention de monocristaux utilisables en diffraction X s'avérant impossible actuellement, nous avons entrepris la détermination de la structure à partir des résultats de la diffraction électronique. Cette structure est en cours d'affinement et sera publiée prochainement.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) M. Goehring et D. Voigt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 285, 1956, p. 181.
(2) A. Douillard, J. F. May et G. Vallet, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 212.
(3) M. Boudeulle et A. Douillard, Communication au *Colloque de la S. F. M. E.*, Caen, 1971.
(4) W. Schneider, *Z. Krist.*, (A), 69, 1928, p. 41.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université Claude Bernard, Lyon I,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

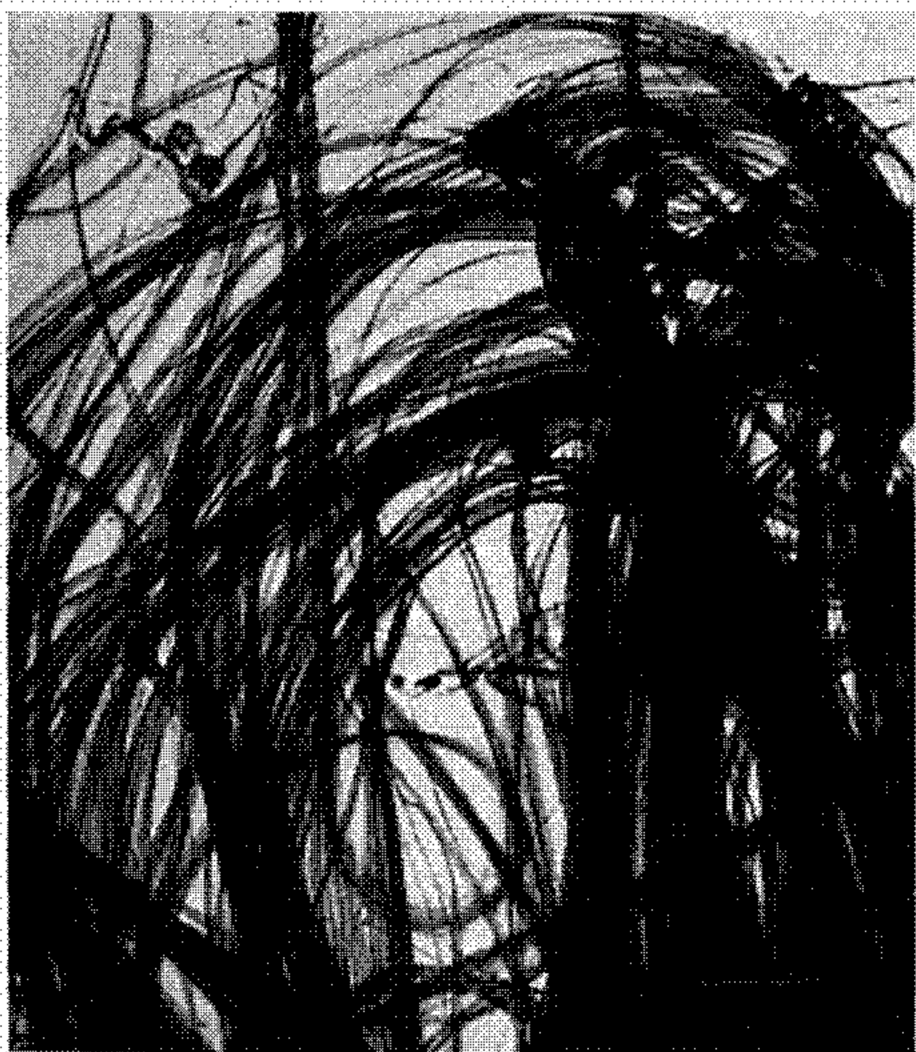


Fig. 1. — (G × 12 000)



Fig. 2. — (G × 2 500)

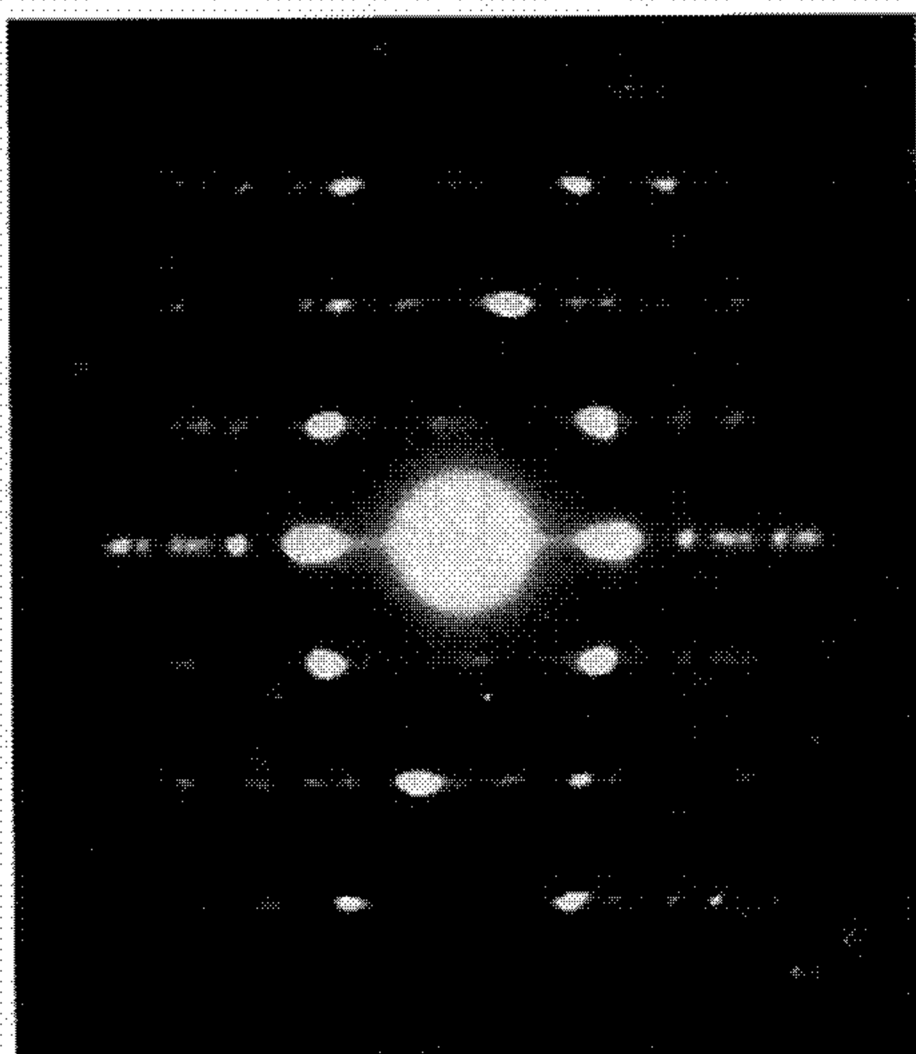


Fig. 3

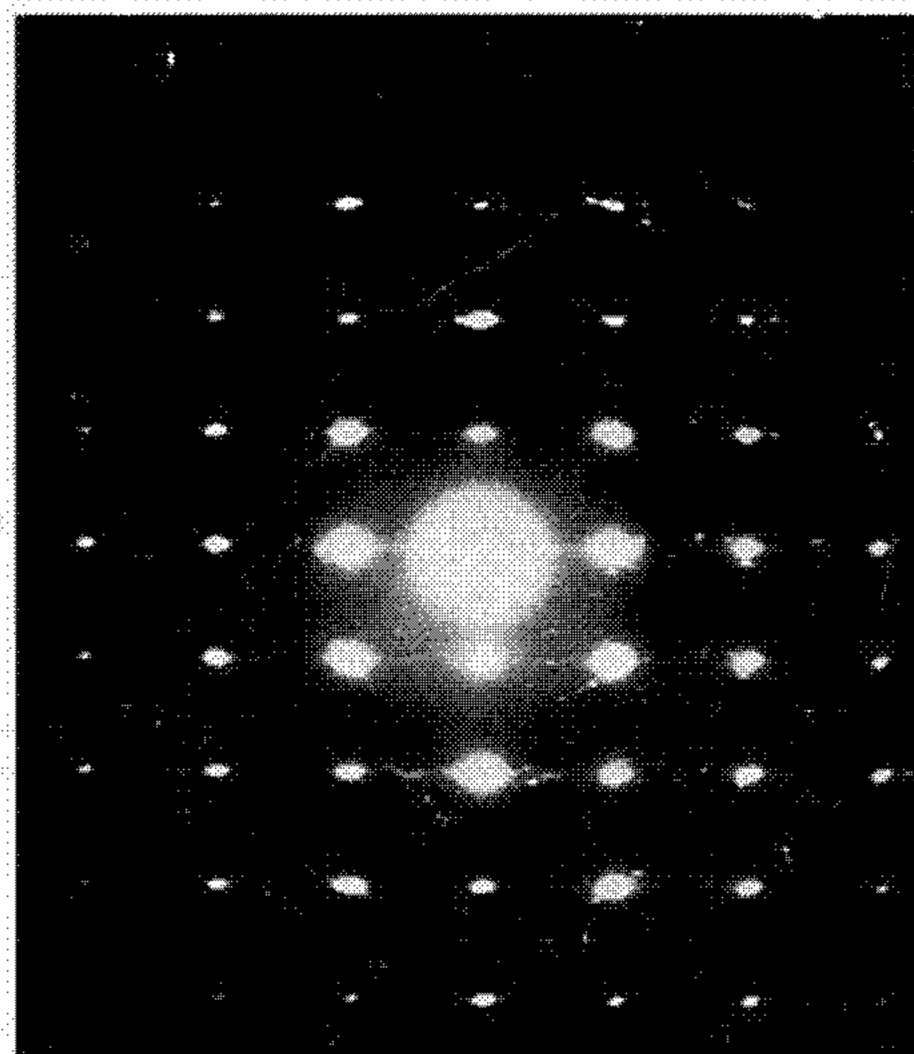


Fig. 4

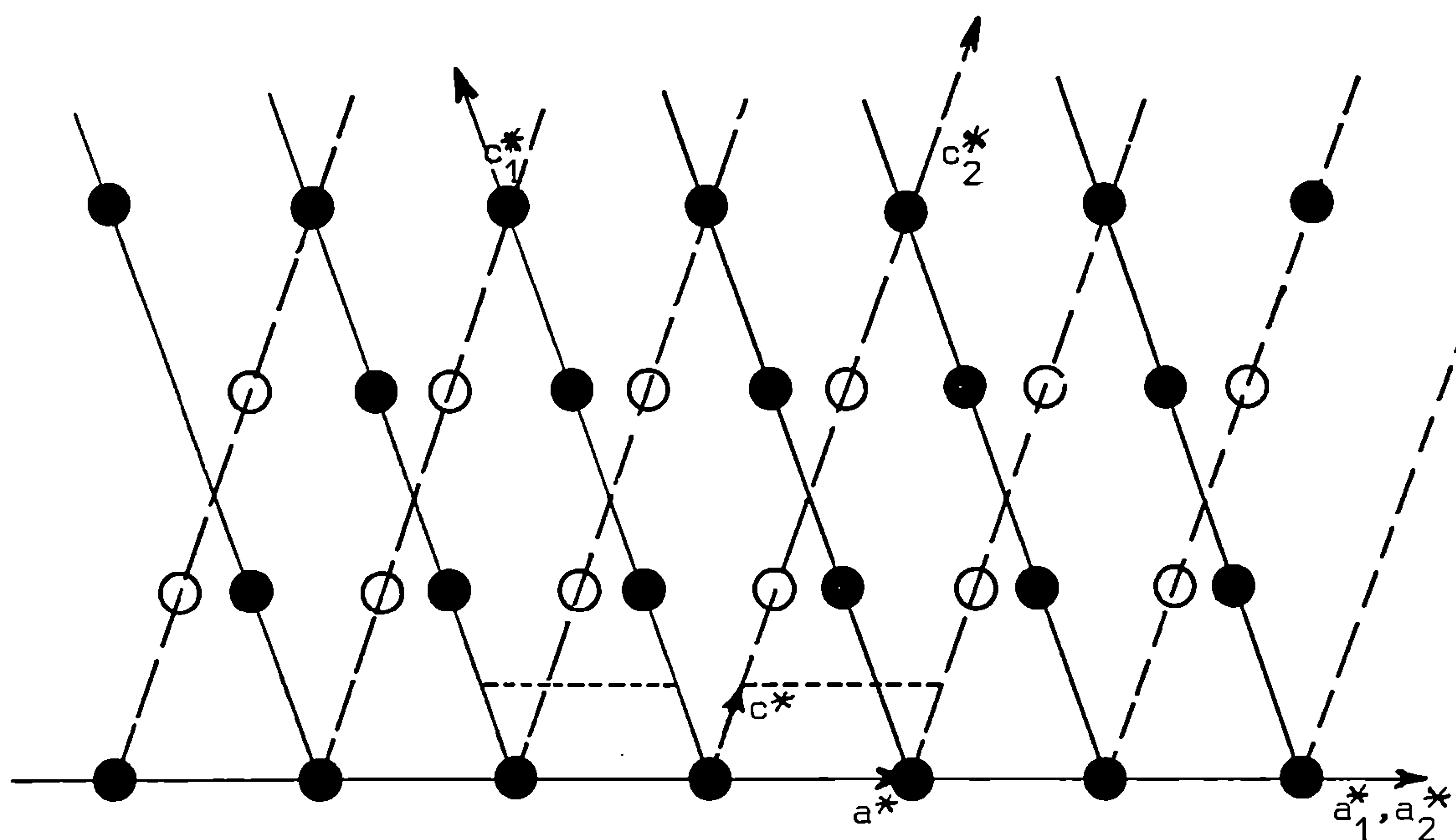


Fig. 5. — Plan (0k0)*

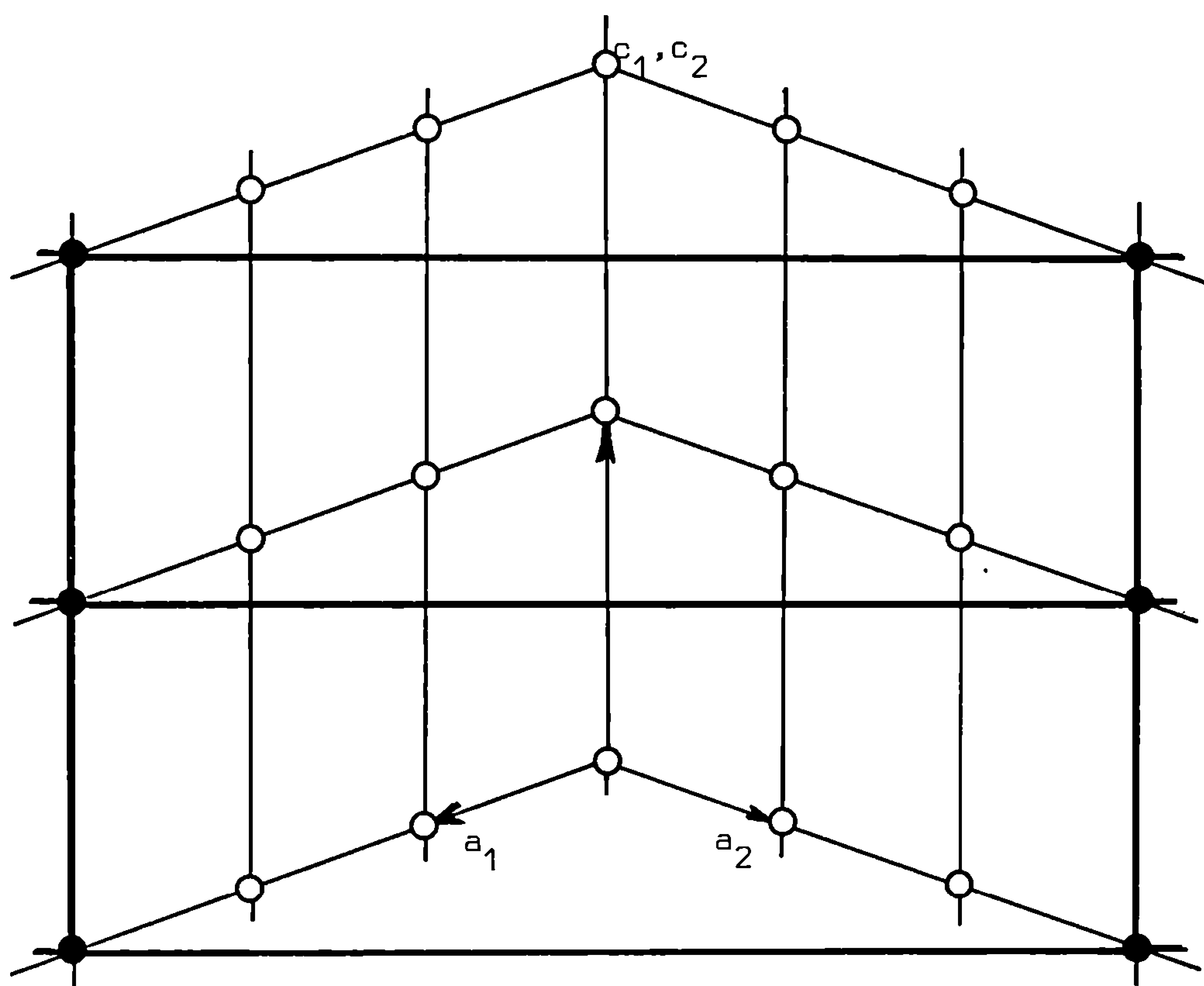


Fig. 6. — Maille multiple de macle

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux modes de réduction de l'hexafluorure d'uranium.* Note (*) de MM. **Olivier Hartmanshenn** et **Jean-Claude Barral**, présentée par M. Francis Perrin.

La réduction de l'hexafluorure d'uranium a été activée, à la température ambiante, par irradiation ultraviolette. Divers réducteurs ont été essayés qui aboutissent tous à la formation de β UF_5.

Une littérature abondante est consacrée à la réduction de l'hexafluorure d'uranium. On en trouvera un résumé dans Katz ([1]) ou dans le travail de Moncelon ([2]).

Dans la majorité des cas étudiés (hydrogène, hydracides, anhydride sulfureux, etc.) la réduction de UF_6 bien que thermodynamiquement favorable, même à l'ambiante, requiert une énergie d'activation, obtenue par exemple par une élévation de température. Ainsi l'hydrogène ne réagit nettement qu'à 300-400° [([1]), ([2]), ([3])] en formant UF_4.

Nous avons cherché à faciliter cette réduction par l'irradiation ultraviolette du mélange gazeux UF_6-réducteur, à la température ambiante.

L'hydrogène, l'anhydride sulfureux, et l'oxyde de carbone, l'oxygène et le xénon ont été étudiés comme réducteurs. Une cellule infrarouge chauffable, en monel, à double jeu de fenêtres (Ca F_2 et Ag Cl) deux à deux perpendiculaires et de 100 mm de trajet optique a été utilisée. Les moyens d'irradiation sont différents suivant l'espèce réductrice étudiée : une lampe « Osram » (H-B-O 500 W/2) pour H_2, CO, SO_2 et Xe, ou une batterie de deux lampes « Philips » OZ-4 (4 W×2) pour l'oxygène. Ces dernières permettent d'obtenir la radiation 1 850 Å qui active la synthèse de l'ozone mais sont malheureusement peu énergétiques. La cellule est prétraitée par le fluor ou le trifluorure de chlore puis dégazée à 200-250°C. Les durées d'exposition sont de l'ordre de la minute ou de l'heure pour H_2, CO et SO_2 et de l'ordre de la semaine voire du mois pour O_2 ou Xe. En général le gaz réducteur est mis en fort excès stœchiométrique par rapport à UF_6, la pression partielle de ce dernier variant de 100 à 400 Torr.

L'irradiation ultraviolette provoque sur les fenêtres de fluorine un dépôt de pentafluorure d'uranium d'un blanc très pur, de texture fine, très hydrolysable, qui par dissolution dans l'acide orthophosphorique et par analyse des ions U^{4+} et U^{6+} donne un rapport $U_4/U_6 = 1$.

L'analyse du dépôt par diffraction des rayons X (Debye-Sherrer) montre qu'on a affaire à la variété β stable à basse température.

Les espèces gazeuses formées sont caractérisées par spectrographie infrarouge (« Perkin-Elmer » 225) lorsqu'elles sont actives dans la gamme 4 500-400 cm^{-1} accessible par les fenêtres optiques en Ag Cl.

L'enthalpie standard de la réaction $UF_6 + 1/2\ H_2 \rightarrow HF + UF_5$ est de — 43 kcal et l'énergie libre de — 38 kcal. Cette réaction peut être très rapidement menée à terme en excès d'hydrogène et HF caractérisé par ses fréquences de vibration-rotation dans la bande 4 500-3 000 cm^{-1}.

L'enthalpie standard de $2\ UF_6 + CO \rightarrow {}_2UF_5 + COF_2$ est de —83,3 kcal et l'énergie libre de — 62,4 kcal. Cette réaction semble plus paresseuse sous ultraviolet que la précédente. COF_2 a été facilement caractérisé par deux bandes fondamentales de vibration à 1 942 et 1 249 cm^{-1}.

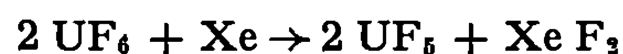
L'enthalpie standard de $2\ UF_6 + SO_2 \rightarrow 2\ UF_5 + SO_2\ F_2$ n'a pu être calculée par suite du manque de données thermodynamiques sur $SO_2\ F_2$. Ce dernier corps a été spécifiquement caractérisé par deux fréquences d'absorption infrarouge 1 502 et 1 269 cm^{-1}.

L'enthalpie standard de standard de $2\ UF_6 + O \rightarrow 2\ UF_5 + F_2 + 1/2\ O_2$ est de 17,5 kcal et la variation d'énergie libre standard de — 3,4 kcal. Les valeurs calculées montrent que la réaction serait théoriquement la moins favorable.

Si un dépôt de $\beta\ UF_5$ a bien été obtenu on n'a pu constater par contre aucune formation quelconque de $F_2\ O$, ou de O_3, lesquels auraient été détectés respectivement à 929 et 826 cm^{-1}, 1 110, 1 043 et 705 cm^{-1}.

Des essais à blanc, effectués avec UF_6 seul, dans deux cellules infrarouges en monel ou en « Kel-F » ont donné dans des conditions d'irradiation ultraviolette identique le même dépôt. Cette photolyse d'UF_6 très partielle fait peut-être intervenir les parois et résulte, d'une corrosion minime soit du « monel », soit des joints de fenêtres ou des fenêtres elles-mêmes. Sans ultraviolet nous n'observons pas de dépôts.

Nos conclusions sont les mêmes pour la réaction



$$2\ UF_6 + Xe \rightarrow 2\ UF_5 + Xe\ F_2$$

qui est légèrement exothermique dans les conditions standard (2,8 kcal). Nous n'avons pu vérifier que la présence de $\beta\ UF_5$ mais non celle de $Xe\ F_2$.

En conclusion, il ne semble pas qu'il soit possible d'affirmer que l'oxygène et le xénon puissent jouer un rôle réducteur dans nos conditions expérimentales.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) J. Katz et E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*. p. 441.
(2) B. Moncelon, *Thèse Doct. ès. Se. App.*, Paris, 1967.
(3) J. Level, Centre de recherches S.E.C.E.M.A.E.U., Communication personnelle.

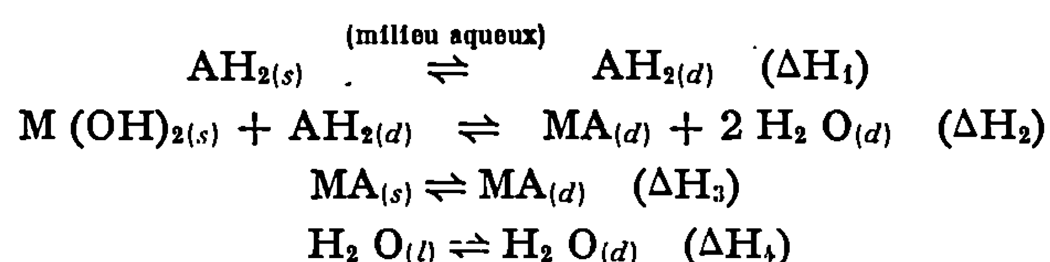
C. E. A., Service d'Études
de Séparation des Isotopes de l'Uranium
Division de la Chimie,
C. E. N.-Saclay, B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Enthalpies normales de formation des oxalates malonates et succinates de cobalt, de nickel et de cuivre.* Note (*) de M. **My Le Van**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les enthalpies normales de formation de quelques composés solides de coordination de formule générale MA (M = Co, Ni, Cu; A = oxalate, malonate, succinate) ont été déterminées par calorimétrie de dissolution. Les résultats expérimentaux sont comparées aux valeurs estimées à partir des chaleurs de dissolution des carboxylates et des acides anhydres en milieux aqueux. Des écarts parfois notables (10 kcal.mole^{-1}) sont observés entre les deux méthodes d'évaluation.

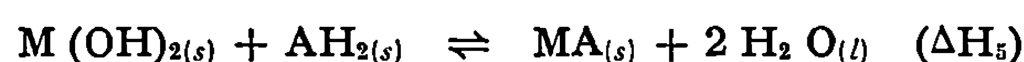
Le présent travail qui rentre dans le cadre d'une étude des énergies des liaisons métallohydrines, fait suite à une publication précédente portant sur les chaleurs de formation des monocarboxylates ou alcanoates [1].

Les enthalpies normales de formation de trois familles de dicarboxylates de formule générale MA (M = Co, Ni, Cu; A = oxalate, malonate, succinate) sont déterminées par calorimétrie de dissolution, à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet [1]. En désignant respectivement par AH_2, $M(OH)_2$ les acides dicarboxyliques et les hydroxydes métalliques, par *s*, *l*, *d* les états solide, liquide et dissous, les chaleurs de formation se déduisent des chaleurs de dissolution suivantes, mesurées au calorimètre :



$$AH_{2(s)} \xrightleftharpoons{\text{(milieu aqueux)}} AH_{2(d)} \quad (\Delta H_1)$$
$$M(OH)_{2(s)} + AH_{2(d)} \rightleftharpoons MA_{(d)} + 2\,H_2O_{(d)} \quad (\Delta H_2)$$
$$MA_{(s)} \rightleftharpoons MA_{(d)} \quad (\Delta H_3)$$
$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(d)} \quad (\Delta H_4)$$

On calcule les chaleurs de formation des carboxylates à partir de la relation



$$M(OH)_{2(s)} + AH_{2(s)} \rightleftharpoons MA_{(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad (\Delta H_5)$$

dont l'enthalpie de réaction est égale à

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\,\Delta H_4.$$

La dissolution de ces différents réactifs, à 25°C, s'effectue dans une solution aqueuse d'acide carboxylique dont on modifie parfois la concentration ou la composition de telle sorte que l'état final de toutes les solutions soit le même. L'acide oxalique anhydre a été préparé à partir du dihydrate commercial (« Prolabo RP ») soumis à la déshydratation (100-110°C pendant 48 h). Les acides malonique et succinique anhydres ont été obtenus à partir des produits commerciaux purifiés par recristallisations répétées dans l'eau suivies d'un séchage à l'étuve. Les hydroxydes métalliques sont des produits fraîchement préparés et les dicarboxylates anhydres proviennent de la déshydratation sous vide des composés hydratés [2]. Les mesures expérimentales sont entachées d'erreurs relatives ne dépassant pas 5 %.

TABLEAU

Chaleurs de dissolution et de formation (en kcal.mole^{-1})

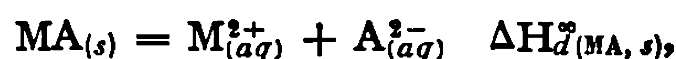
A	$\Delta H^0_{f[AH_2]}$ (3)	$\Delta H^\infty_{d[AH_2]}$	$\Delta H^0_{f[A^{2-}, aq]}$	$\Delta H^\infty_{d[MA, s]}$ M = Co	M = Ni	M = Cu	$\Delta H^0_{f[MA, s]}$ (*) Co	Ni	Cu	$\Delta H^0_{f[MA, s]}$ (**) Co	Ni	Cu
Oxalate....	—197,6 ±0,3	+1,8 ±0,1	—195,8 ±0,4	(—0,6)	(—0,2)	(+0,2)	—211,3	—210,9	—180,6	—207,8 ±3,1	207,0 ±3,1	—179,6 ±3,0
Malonate...	—212,6 ±0,4	+4,2 ±0,2	—208,4 ±0,6	—2,6	—2,8	—2,5	—221,9	—220,9	—190,5	—212,9 ±3,6	212,2 ±3,2	—184,6 ±2,8
Succinate...	—224,8 ±0,7	+5,9 ±0,3	—219,3 ±1,0	—3,0	(—3,0)	(—2,8)	—232,4	—231,6	—201,1	—221,7 ±3,6	—221,1 ±3,5	—194,7 ±3,3

(*) D'après les chaleurs de dissolution des carboxylates dans l'eau.

(**) D'après les chaleurs de dissolution des hydroxydes métalliques dans une solution aqueuse d'acide carboxylique.

Les chaleurs de formation des carboxylates (tableau) sont par contre dans une large mesure dépendantes de celles des acides carboxyliques. Ces dernières sont calculées à partir des chaleurs de combustion dues à des anciens travaux de Verkade et coll. ou de Roth et Becker [(3), (4)].

On peut également estimer les chaleurs de formation à partir des chaleurs de dissolution d'un sel en milieu aqueux. En désignant par ΔH_d^∞ l'enthalpie de dilution infinie :



$$MA_{(s)} = M^{2+}_{(aq)} + A^{2-}_{(aq)} \quad \Delta H^\infty_{d(MA,\,s)},$$

on a

$$\Delta H^0_{f(MA,\,s)} = \Delta H^0_{f(M^{2+},\,aq)} + \Delta H^0_{f(A^{2-},\,aq)} - \Delta H^\infty_{d(MA,\,s)}.$$

Les mesures expérimentales sont donc beaucoup plus simples et plus rapides. La méthode nécessite cependant la connaissance des enthalpies de formation des ions dissous. Dans la littérature, celles des ions dicarboxyliques se limitent à l'ion oxalate (5). Nous avons ainsi été amenés à en déterminer les autres valeurs (tableau) d'après la relation

$$\Delta H^0_{f(A^{2-},\,aq)} = \Delta H^0_{f(AH_2,\,s)} + \Delta H^\infty_{d(AH_2,\,s)}.$$

Les chaleurs de formation des carboxylates ainsi estimées sont assez voisines des valeurs précédemment obtenues (tableau). Des écarts notables sont toutefois observés. Signalons que si les carboxylates sont très solubles dans les solutions aqueuses d'acide carboxylique (ΔH_3 de l'ordre de 10 kcal.mole^{-1}), ils le sont nettement moins dans l'eau pure, et cette faible solubilité entraîne des chaleurs de dissolution relativement peu élevée que rend encore plus aléatoires la facile réhydratation de ces complexes au contact d'une atmosphère hymide (les valeurs entre parenthèses sont entachées d'incertitudes expérimentales de 40 à 50 %). Enfin, s'il existe souvent un bon accord entre ces dernières valeurs et celles des travaux récents [(6), (7)], on ne peut pas, contrairement à la première méthode, attribuer un ordre d'imprécision aux enthalpies de formation estimées d'après la deuxième, puisque les incertitudes commises sur les valeurs de $\Delta H^0_{f(M^{2+},\,aq)}$ ne sont pas exactement connues.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) M. Le Van et G. Perinet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2681.
(2) M. Le Van, G. Perinet, R. Lafont et F. Boubli, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1152; 267, série C, 1968, p. 474; 268, série C, 1969, p. 406; 271, série C, 1970, p. 69.
(3) P. E. Verkade, H. Hartman et J. Coops Jr, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 45, 1926, p. 373.
(4) W. A. Roth et G. Becker, *Z. Physik Chem.*, A, 179, 1937, p. 450.
(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, 46e éd., Chemical Rubber Co, 1966, p. D-50.
(6) A. Mcauley, G. H. Nancollas et K. Torrance, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 917; *Inorg. Chem.* (G. B.), 6, 1967, p. 136.
(7) J. L. Bear et Chin Tung Lin, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2026.

Laboratoire de Chimie physique
du Centre Universitaire Marseille-Luminy,
13-*Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations des propriétés électriques des sulfures de vanadium à haute température en fonction de la composition chimique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire, Henri Le Brusq** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations isothermes de la composition chimique, de la résistance électrique et de l'effet Seebeck en fonction de la pression partielle de soufre confirment l'existence d'une seule phase « $V_{1-x}S$ » homogène jusqu'à la composition $V_{0,635}S$.

Les résultats des études du système V-S à haute température ne sont pas concordants. Certains auteurs, à partir d'échantillons hors d'état d'équilibre, admettent l'existence de plusieurs phases correspondant aux différents sulfures V_2S_3, V_3S_4, V_4S_5 et V-S [(1), (2)] tandis qu'une étude

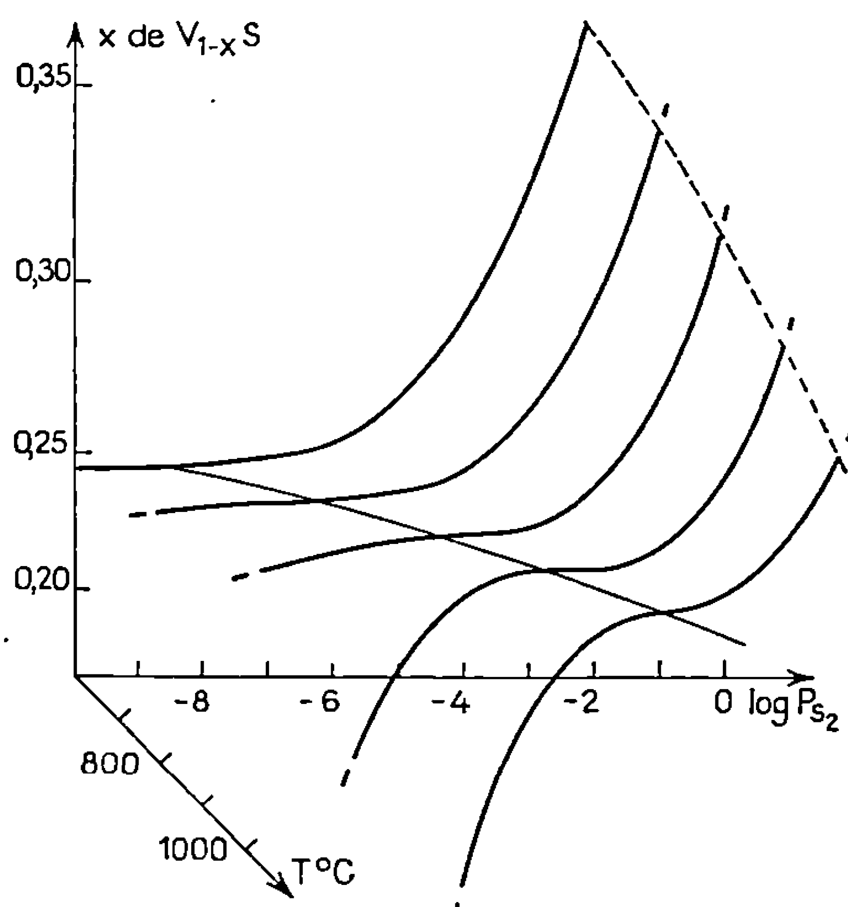


Fig. 1. — Variation de la composition chimique, exprimée par l'écart x à la stœchiométrie de la formule $V_{1-x}S$, en fonction de la température et de la pression partielle de soufre.

récente conclut à l'existence d'une seule phase non stœchiométrique $V_{1\pm x}S$ dont le domaine de composition chimique très étendu varie de $V_{1,02}S$ à $V_{0,645}S$ (3).

Cette différence d'interprétation nous a conduits à étudier les variations de composition et de propriétés électriques (résistance et effet Seebeck) des sulfures de vanadium en équilibre à haute température avec une pression de soufre contrôlée (4). Les phases sulfurées sont obtenues par sulfuration du sulfate de vanadyle anhydre pur (2).

Nos précédents résultats (5) ont montré que tout changement de phase est marqué par une discontinuité dans les variations de la composition chimique, de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique en

fonction de la pression partielle de soufre. De plus, dans le cas d'une solution solide, la conduction électrique change de type de part et d'autre de la valeur de la composition du composé défini dont dérive la solution solide (changement de mécanisme dans la répartition des défauts) [(6), (7), (8)].

Nos résultats expérimentaux (*fig.* 1, 2 *a*, *b*, *c* et 3 *a*, *b* montrent que les variations de composition de résistance électrique et d'effet Seebeck sont régulières sans aucune discontinuité.

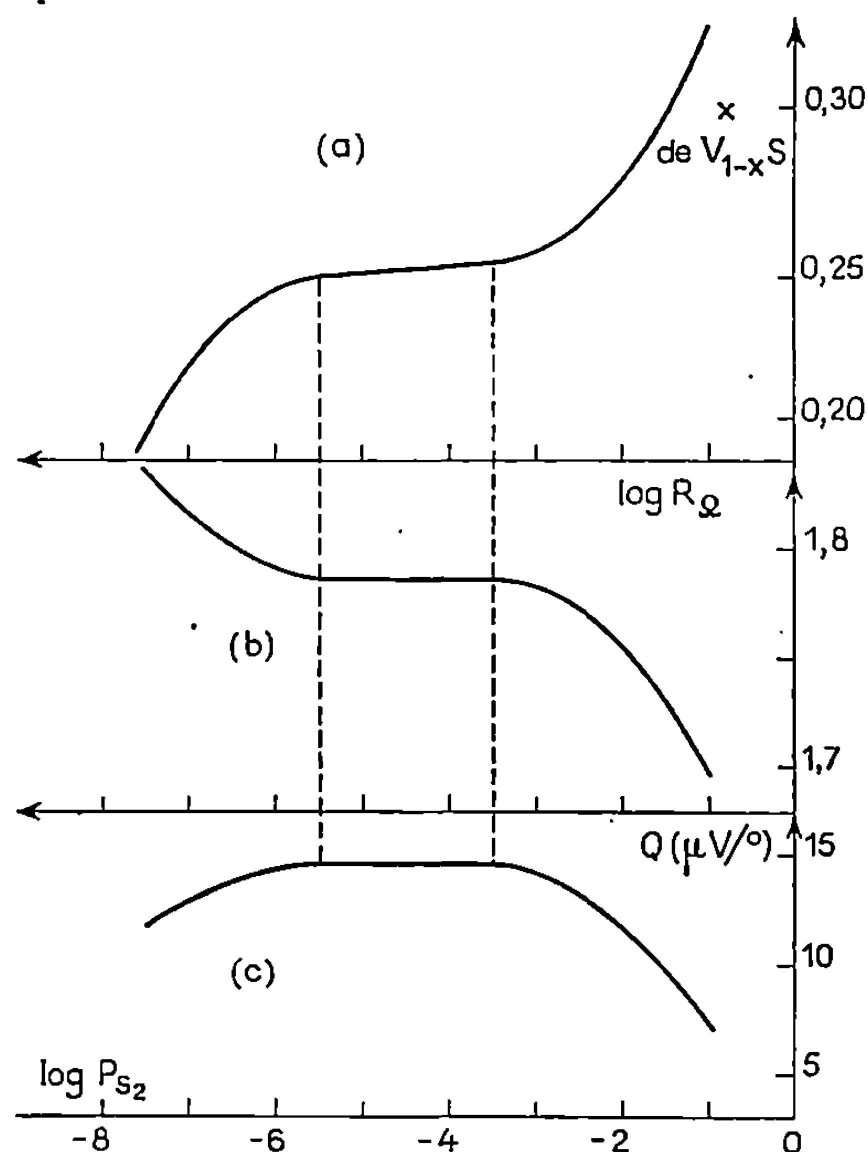


Fig. 2. — Comparaison des variations de la composition chimique (*a*), de la résistance électrique (*b*) et de l'effet Seebeck (*c*) en fonction de la pression partielle de soufre à 900°C

Le domaine de pression de soufre étudié s'étend :

à 600°C de $P_{S_2} = 8.10^{-3}$ à $P_{S_2} = 5.10^{-11}$ atm et x varie de 0,364 à 0,242;

à 800°C de $P_{S_2} = 3{,}5.10^{-2}$ à $P_{S_2} = 4.10^{-9}$ atm et x varie de 0,333 à 0,236;

à 1000°C de $P_{S_2} = 0{,}125$ à $P_{S_2} = 10^{-7}$ atm et x varie de 0,296 à 0,160.

La composition chimique de la phase sulfurée varie dans ces zones de températures et de pressions partielles de soufre de $V_{0,84}S$ à $V_{0,635}S$ (*fig.* 1). Les phases de composition V_2S_3 ($V_{0,66}S$), V_3S_4 ($V_{0,75}S$) et V_4S_5 ($V_{0,80}S$) appartiennent donc au même domaine d'une solution solide homogène; résultat confirmé par l'étude cristallographique de Grønvold et coll. (3) : cette solution solide possède une structure mono-

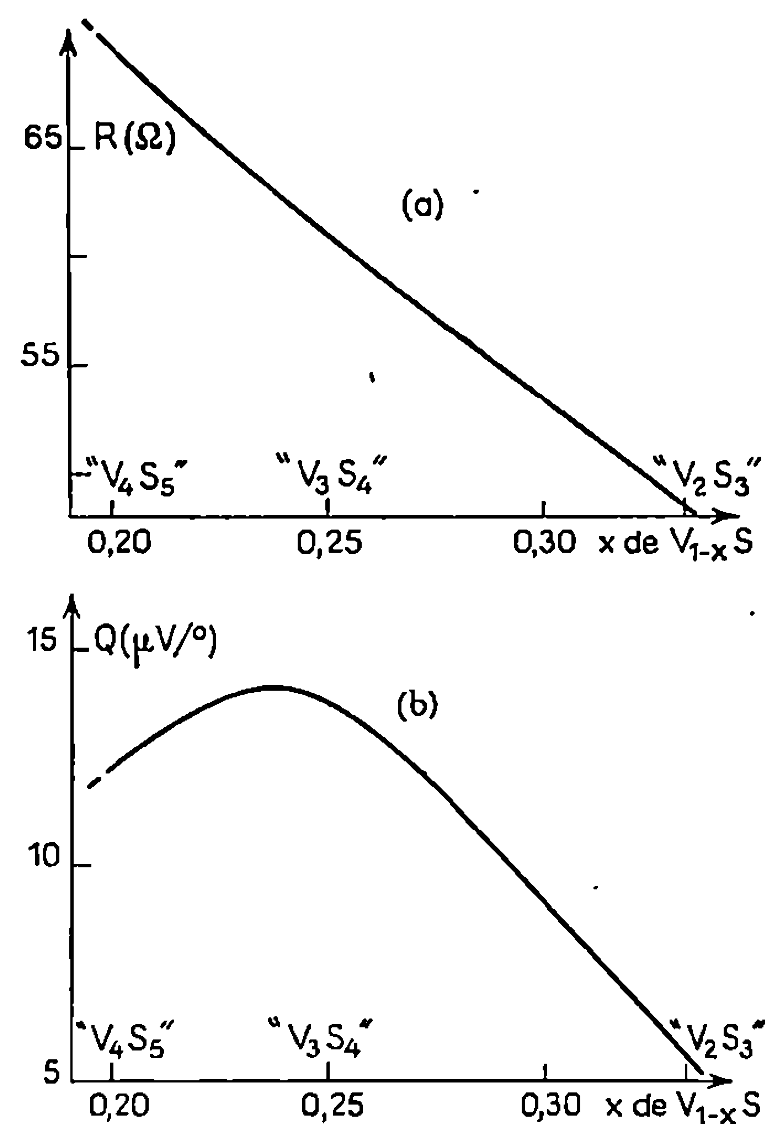


Fig. 3. — Variation de la résistance (*a*) et de l'effet Seebeck (*b*) en fonction de l'écart x à la stœchiométrie de la formule $V_{1-x}S$.

clinique pseudo-orthorhombique dont les paramètres *a*, *b*, *c* et β varient en fonction de l'écart à la stoechiométrie compté à partir de V-S orthorhombique très proche du type Ni As hexagonal

	a	*b*	*c*	β
V-S : $x = 0$	5,825	3,310	5,854	90°
« V_4S_5 » : $x = 0,20$	5,853	3,303	5,752	91.52
« V_3S_4 » : $x = 0,25$	5,870	3,286	5,692	92.10
« V_2S_3 » : $x = 0,33$	5,828	3,276	5,683	91.73

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) Loginov, *J. Neorg. Khim.*, 5, 1960, p. 221.
(2) J. Tudo, *Thèse*, Lille, 1964.
(3) F. Grønvold, H. Haraldsen, B. Pedersen et T. Tufte, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 215.
(4) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.
(5) J. P. Delmaire, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1449.
(6) A. Z. Hed et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2090-2103.
(7) H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.
(8) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens, Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes de coordination de l'oxytrichlorure de vanadium avec l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brunette**, **Robert Heimburger** et **Maurice J. F. Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

Les complexes $VOCl_3$, CH_3CN et $VOCl_3$, 2 CH_3CN ont été mis en évidence, en solution dans CCl_4, par spectroscopie visible. Le complexe $VOCl_3$, CH_3CN a été isolé à l'état solide. Les spectres infrarouges des deux composés sont reportés et discutés.

Introduction. — L'oxytrichlorure de vanadium fournit de nombreux complexes de types $VOCl_3$, 2 L et $VOCl_3$, B (L et B étant respectivement des coordinats monodentés ou bidentés) [([1]), ([2]), ([3])]. Cependant, en raison de leur faible stabilité, peu d'études physiques semblent avoir été entreprises [([4]), ([5])]. Le composé $VOCl_3$, 2 CH_3CN a été isolé à l'état solide ([6]), mais il n'existe pas de données permettant de préciser la nature des liaisons dans ce complexe.

Nous avons donc étudié les solutions de $VOCl_3$ et CH_3CN dans CCl_4 par spectroscopie visible afin d'identifier les composés présents en solution. La synthèse du complexe $VOCl_3$, CH_3CN est exposée, et les spectres infrarouges des composés $VOCl_3$, CH_3CN et $VOCl_3$, 2 CH_3CN sont reportés et discutés.

A. Étude par spectroscopie visible des solutions de $VOCl_3$ et CH_3CN dans CCl_4. — La spectroscopie visible a été choisie en raison de la coloration rouge des solutions et parce que, pour des longueurs d'ondes supérieures à 460 nm, $VOCl_3$ et CH_3CN n'absorbent pas de manière appréciable. Les manipulations ont été effectuées sous azote séché par circulation sur tamis moléculaires de 5 Å. CCl_4 et CH_3CN ont été séchés par distillation sous reflux sur P_2O_5. $VOCl_3$ a été préparé par action de $SOCl_2$ sur V_2O_5 ([7]). Les spectres ultraviolets visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 14.

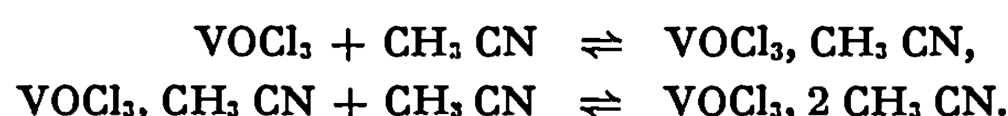
Méthode de Job ([8]). — L'étude a été faite à des concentrations globales $C = (VOCl_3) + (CH_3CN)$ égales à 0,0828 et 0,0970 mole/l, pour des longueurs d'ondes allant de 440 à 600 nm. L'épaisseur des cuves était de 0,5 cm.

Si le complexe $VOCl_3$, 2 CH_3CN était le seul composé présent en solution, les courbes de variations continues qui représentent la densité optique, à une longueur d'onde donnée, en fonction du rapport $\gamma = (CH_3CN)/C$, présenteraient toutes un seul maximum fixe pour le rapport $\gamma = 2/3$. Le fait d'observer deux maximums pour des rapports γ_1 et γ_2 tels que $45\% \leq \gamma_1 \leq 50\%$ et $60\% \leq \gamma_2 \leq 65\%$, pour des longueurs d'ondes

telles que 440 nm $\leq \lambda \leq$ 600 nm, montre que l'on a vraisemblablement en solution les deux complexes $VOCl_3$, CH_3CN et $VOCl_3$, $2\,CH_3CN$ en équilibre avec CH_3CN et $VOCl_3$.

Test de Coleman, Varga et Mastin (9). — Il s'agit d'une méthode graphique simple qui permet de déterminer le nombre d'espèces absorbantes distinctes, présentes en solution, à partir des spectres d'absorption d'une série de solutions : si l'on représente par A_{ij} l'absorbance de la solution j à la longueur d'onde i, le rang de la matrice $\| A_{ij} \|$ ainsi définie fournit le nombre d'espèces absorbantes pour l'ensemble des solutions j et des longueurs d'ondes i.

L'application de ce test à nos séries de solutions confirme que pour $\lambda > 460$ nm deux espèces distinctes absorbent et que pour $\lambda \leq 460$ nm trois espèces absorbent : l'expérience montre que la troisième espèce est $VOCl_3$. Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions relatives à la méthode de Job. Le test répété sur une série de solutions où C ($VOCl_3$) = Cte = 0,052 mole/l a donné les mêmes résultats. Nous avons, en solution dans CCl_4, les équilibres suivants :


$$VOCl_3 + CH_3CN \rightleftharpoons VOCl_3, CH_3CN,$$
$$VOCl_3, CH_3CN + CH_3CN \rightleftharpoons VOCl_3, 2\,CH_3CN.$$

B. Préparation du composé $VOCl_3$, CH_3CN. — En utilisant les résultats de l'étude des solutions de $VOCl_3$ et CH_3CN dans CCl_4, nous avons tenté, avec succès, de préparer le composé $VOCl_3$, CH_3CN par action directe de CH_3CN sur $VOCl_3$ en excès. Le produit formé a été séché sous vide et nous l'avons purifié par sublimations successives sous pression réduite et statique à une température d'environ 30°C.

L'analyse élémentaire a donné 23,65 % V, 49,15 % Cl, 1,33 % H, 11,50 % C et 6,48 % N contre 23,77 % V, 49,62 % Cl, 1,41 % H, 11,21 % C et 6,53 % N calculés dans $VOCl_3$, CH_3CN.

Le spectre ultraviolet des vapeurs en équilibre avec $VOCl_3$, CH_3CN montre deux maximums situés à 336 et 248 nm, ce qui est très voisin de ceux trouvés par F. A. Miller et coll. dans le spectre de $VOCl_3$ gazeux (333 et 244 nm) (10). La sublimation doit en fait correspondre à une dissociation du composé $VOCl_3$ et CH_3CN avec reconstitution du complexe sur les parois froides du sublimateur.

Le spectre ultraviolet de $VOCl_3$, CH_3CN *dans* CCl_4 (solution très diluée) présente deux maximums situés à 341 et 248 nm, ce qui est identique aux maximums trouvés par R. Heimburger et coll. (11) dans le spectre de $VOCl_3$ dans CCl_4. Le complexe est donc fortement dissocié et cela confirme l'équilibre :


$$VOCl_3, CH_3CN \rightleftharpoons VOCl_3 + CH_3CN.$$

C. Spectres infrarouges. — Ils ont été enregistrés sur des spectrophotomètres « Beckman » I. R. 11 et I. R. 12. Les spectres des deux complexes $VOCl_3$, CH_3CN et $VOCl_3$, $2CH_3CN$ dans le domaine spectral Na Cl ont été réalisés en films solides, sans nujol. Ils sont comparés à ceux de $VOCl_3$ et de CH_3CN dans le tableau ci-dessous.

CH_3CN (12)	$VOCl_3$ (13)	$VOCl_3$, CH_3CN	$VOCl_3$, $2CH_3CN$	Attribution
749	–	–	–	Harmonique
917	–	951 m	930 f, 944 f	ν (C—C)
–	1 035	1 016 Fl	992 Fl	ν (V=O)
1 047	–	–	1 024 epm	ρ (CH_3)
1 376	–	1 362 f, 1 357 epf	1 365 f, 1 355 epf	δ (CH_3) sym.
1 443	–	–	–	δ (CH_3) asym.
2 254	–	2 296 mf	2 285 epf, 2 301 mF	ν (C≡N)
2 293	–	2 321 mf	2 325 mF	Combinaison
–	–	2 328 epf?	–	ν (C—C) + δ (CH_3) sym.

f : faible; m : moyen; F : fort; ép : épaulement; l : large. Les valeurs sont en cm^{-1}.

Discussion. — Si l'on considère les bandes situées respectivement à 2 296 et 2 301 cm^{-1} dans les spectres des composés 1/1 ($VOCl_3$, CH_3CN) et 1/2 ($VOCl_3$, $2CH_3CN$), on peut raisonnablement les attribuer à la vibration d'élongation de la liaison C≡N par comparaison à cette vibration dans CH_3CN libre. Les accroissement respectifs de cette fréquence de 42 et 47 cm^{-1} sont comparables à ceux trouvés par différents auteurs [(14) à (10)] en ce qui concerne les complexes de nombreux chlorures, oxychlorures et ions métalliques avec CH_3CN. En particulier G. S. Rao (15) attribue la bande située à 2 290 cm^{-1} dans le spectre de $TiCl_4$, $2CH_3CN$ à la vibration d'élongation de la liaison C≡N.

Nous avons attribué les bandes fortes et larges situées à 1 016 et à 992 cm^{-1} dans les spectres des composés 1/1 et 1/2 à la vibration d'élongation de la liaison V=O (1 035 cm^{-1} pour $VOCl_3$ libre). Le déplacement bathochrome de cette vibration et l'accroissement de la fréquence de vibration de la liaison C≡N fournissent une preuve de la coordination entre $VOCl_3$ et CH_3CN dans les complexes 1/1 et 1/2.

Le faible déplacement de la vibration de valence C≡N, du composé 1/1 au composé 1/2, est en accord avec les conclusions de H. J. Coerver et C. Curran (14) qui veulent qu'un complexe 1/1, d'un nitrile avec un chlorure métallique, absorbe dans un domaine très proche de celui d'un complexe 1/2 en raison du peu de différence sur la charge de l'atome accepteur dans les deux complexes.

Le domaine spectral des vibrations d'élongation des liaisons V—Cl devrait nous permettre de distinguer entre des composés monomères ou polymères. Malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas significatifs à cause, en particulier, de la forte tendance à la dissociation des

deux complexes et de leur réactivité vis-à-vis des plaques de polyéthylène. Cependant, en utilisant des fenêtres en KBr et en prenant rapidement les spectres, on observe des bandes vers 470 cm^{-1} qui pourraient correspondre aux vibrations d'élongation des liaisons V—Cl dans $VOCl_3$ coordiné [4].

Conclusion. — Nous avons pu mettre en évidence les complexes $VOCl_3$, CH_3CN et $VOCl_3$, 2 CH_3CN, en solution dans CCl_4 par spectroscopie visible. Nous avons préparé le composé nouveau $VOCl_3$, CH_3CN et mis en évidence sa forte tendance à se dissocier tant à l'état de vapeur qu'en solution dans CCl_4.

Les spectres infrarouges, dans le domaine spectral Na Cl, nous ont permis de caractériser les deux composés et de montrer qu'il s'agit bien de complexes de coordination entre $VOCl_3$ et CH_3CN. Une étude ultérieure plus approfondie du domaine spectral (200-600 cm^{-1}) nous permettra peut-être de trancher entre des composés monomères ou polymères.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) D. Nicholls, *Coord. Chem. Rev.*, 1, 1966, p. 379-414.
(2) A. Slawisch et A. Jannopulos, *Chemiker Ztg.*, 94, 1970, p. 547-555.
(3) R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elvesier, 1968.
(4) R. C. Paul, A. Kumar et S. L. Chadha, *Chem. and Ind.*, 1969, p. 831-832.
(5) Chr. Ringel et H. A. Lehmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 158-166.
(6) H. Funk, W. Weiss et M. Zeising, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 296, 1958, p. 36-45.
(7) H. Hecht, G. Jander et H. Schlapmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 255-264.
(8) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113-134.
(9) J. S. Coleman, L. P. Varga et S. H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1015-1020.
(10) F. A. Miller et W. B. White, *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 98-100.
(11) R. Heimburger, J. Demuynck et J. P. Brunette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2649-2652.
(12) P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 293-298.
(13) F. A. Miller et L. R. Cousins, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 329-331.
(14) H. J. Coerver et C. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3522-3523.
(15) G. S. Rao, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 304, 1960, p. 351-356.
(16) R. A. Walton, *Quart. Rev.*, 19, 1965, p. 126-143.
(17) A. Feltz, *Z. anorg, allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 225-234.
(18) J. Reedijk, A. P. Zuur et W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 1967, p. 1127-1137.
(19) M. Webster et H. E. Blayden, *J. Chem. Soc.* (London), A, 1969, p. 2443-2451.

Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Biaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* TlF-UF_4. Note (*) de MM. **Daniel Avignant** et **Jean-Claude Cousseins**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude du système TlF-UF_4 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de caractériser neuf phases nouvelles : deux variétés polymorphiques de Tl_4UF_8, Tl_3UF_7, deux variétés polymorphiques de Tl_2UF_6, $Tl_7U_6F_{31}$, $TlUF_5$, TlU_3F_{13} et TlU_6F_{25}. Les caractères cristallographiques de quatre de ces phases ont été précisés : Tl_3UF_7 cubique, Tl_2UF_6 « basse température » orthorhombique, $Tl_7U_6F_{31}$ rhomboédrique et TlU_6F_{25} hexagonal.

Le système TlF-UF_4 n'a fait l'objet d'aucune étude jusqu'ici. Nous l'avons étudié par analyse thermique différentielle et diffraction X. Le diagramme des équilibres liquide-solide a été établi suivant une technique décrite antérieurement (1). La volatilité de TlF étant très importante à haute température, ce diagramme n'a pas pu être établi de façon complète pour la partie riche en UF_4 (*fig.*).

UF_4 est préparé par déshydratation sous gaz fluorhydrique du tétrafluorure d'uranium hydraté. Les réactions de préparation sont effectuées à des températures allant de 200 à 600°C en creuset de platine ou en tube d'or scellé. Nous avons mis en évidence sept composés de rapports molaires TlF/UF_4 : 4/1, 3/1, 2/1, 7/6, 1/1, 1/3 et 1/6. Ceux-ci correspondent aux formules : Tl_4UF_8, Tl_3UF_7, Tl_2UF_6, $Tl_7U_6F_{31}$, $TlUF_5$, TlU_3F_{13} et TlU_6F_{25}.

Tl_4UF_8. — Il se décompose à 317°C en Tl_3UF_7 et en un liquide B (81 moles TlF %) et forme un eutectique avec TlF à 274°C pour 87,5 moles TlF %. Ce composé présente une transformation polymorphique réversible à 227°C. La variété « haute température » n'a pas pu être obtenue par trempe.

Tl_3UF_7. — Il se décompose également par réaction péritectique à 542°C en Tl_2UF_6 et en un liquide C (77 moles TlF %). Tl_3UF_7 n'est pas stable à la température ordinaire; au-dessous de2 85°C il se décompose selon la réaction :



$$2\,Tl_3UF_7 \rightarrow Tl_4UF_8 + Tl_2UF_6.$$

Tl_3UF_7 a pu être obtenu à température ordinaire en trempant dans l'azote liquide un mélange 3 TlF + UF_4 chauffé à 500°C. Il est isotype de $(NH_4)_3ZrF_7$ (2). Nous l'avons indexé dans le système cubique avec :

$$a = 9,434\ \text{Å}.$$

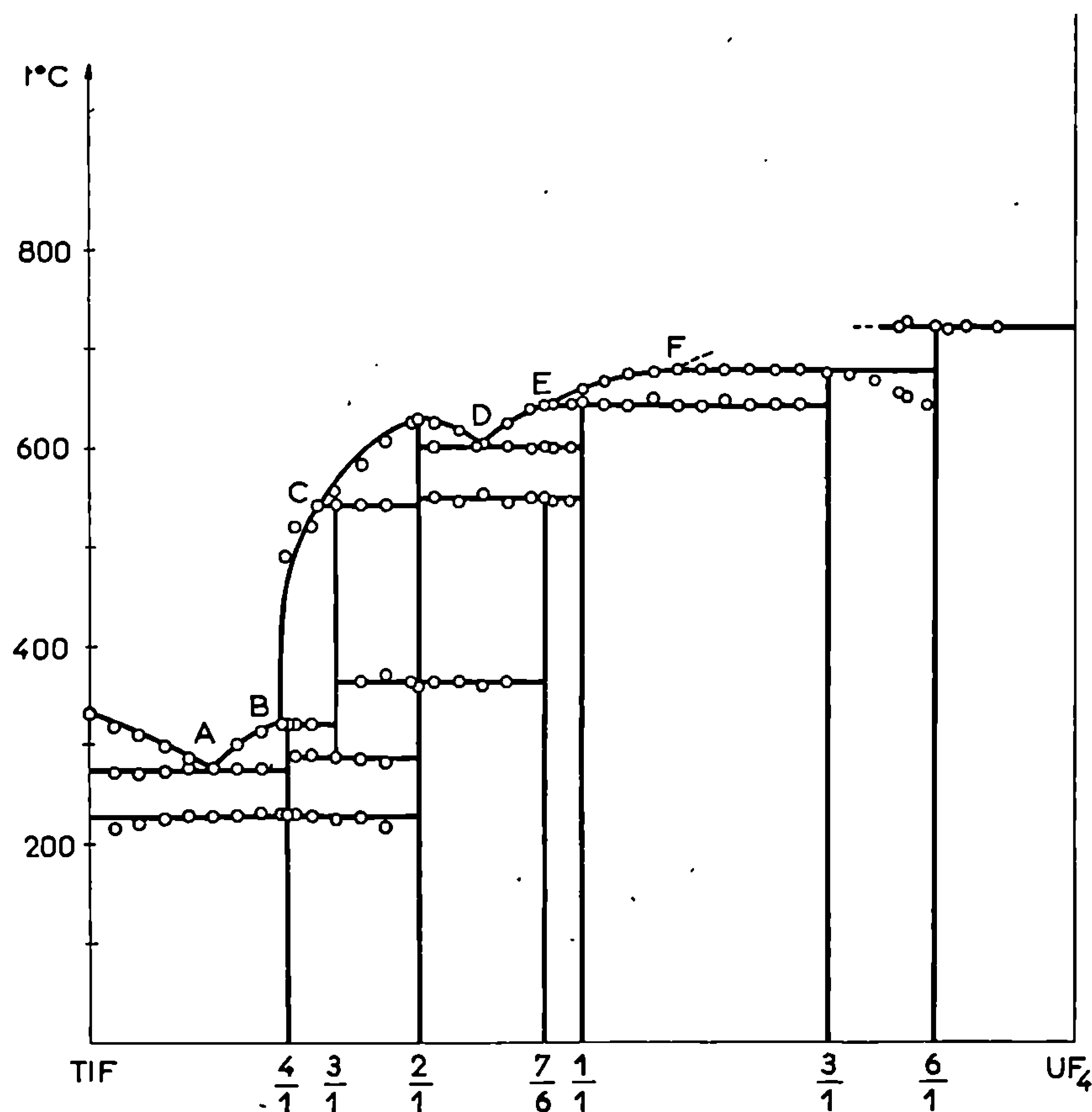
La densité expérimentale, 7,92, correspond à quatre motifs par maille.

Tl_2UF_6. — Il fond sans décomposition à 620°C et donne un eutectique D avec $TlUF_5$ à 598°C pour 61 moles TlF %. Tl_2UF_6 est orthorhombique;

les paramètres de la maille ont sensiblement la même valeur que ceux trouvés pour la variété $\gamma\ (NH_4)_2UF_6$ (3) :

$$a = 4{,}07\ \text{Å},$$
$$b = 6{,}97\ \text{Å},$$
$$c = 11{,}56\ \text{Å}.$$

Les règles d'extinction observées sont compatibles avec le groupe spatial P *mcm* retenu également pour $\gamma\ (NH_4)_2UF_6$. La densité expérimentale, 7,54, implique deux motifs par maille.



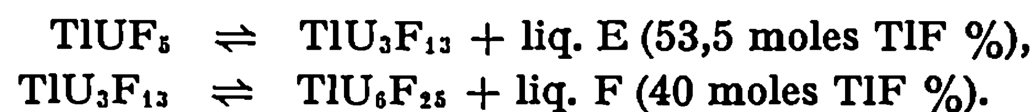
$Tl_7U_6F_{31}$. — Il se décompose dans l'état solide à 548°C selon la réaction :


$$Tl_7U_6F_{31} \rightarrow Tl_2UF_6 + 5\ TlUF_5.$$

Ce composé est rhomboédrique, isotype de $Na_7Zr_6F_{31}$ (4). Nous l'avons indexé dans le système hexagonal avec comme paramètres :

$$a = 15{,}39_5\ \text{Å}, \qquad c = 10{,}80\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale, 7,74, correspond à trois motifs par maille. $TlUF_5$ et TlU_3F_{13} se décomposent par réaction péritectique, respectivement à 640 et 674°C :


$$TlUF_5 \rightleftharpoons TlU_3F_{13} + \text{liq. E (53,5 moles TlF \%)},$$
$$TlU_3F_{13} \rightleftharpoons TlU_6F_{25} + \text{liq. F (40 moles TlF \%)}.$$

TlU_6F_{25}. — Il se décompose également selon une réaction péritectique à 717°C en UF_4 et en un liquide dont nous n'avons pas pu déterminer la composition. Ce composé est isotype de CsU_6F_{25} [5]. Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 8{,}18 \text{ Å}.$$
$$c = 16{,}46 \text{ Å}.$$

TABLEAU

Tl_4UF_8		$TlUF_5$		TlU_3F_{13}	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
3,57	18	6,90	7	5,53	12
3,35	100	3,99	9	4,60	35
3,31	57	3,83	7	4,26	22
3,24	22	3,50	64	3,76	42
3,20	22	3,46	100	3,68	54
3,05	8	3,35	4	3,54	100
2,996	2	3,26	25	3,39	73
2,852	8	3,24	27	3,35	42
2,648	8	3,16	5	3,26	61
2,461	6	3,03	7	3,12	30
2,365	21	2,706	3	2,921	37
2,306	7	2,633	5	2,715	18
2,285	6	2,600	10	2,642	21
2,264	4	2,499	2	2,605	4
2,166	10	2,479	2	2,417	9
2,077	8	2,435	4	2,360	4
2,069	7	2,368	15	2,287	3
1,978	7	2,309	2	2,264	24
1,924	31	2,266	3	2,204	2
1,909	10	2,134	11	2,165	12

La densité expérimentale, 7,19, correspond à deux motifs par maille. Les spectres de diffraction X de Tl_4UF_8, $TlUF_5$, TlU_3F_{13} sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 14 juin 1971.

[1] D. AVIGNANT et J. C. COUSSEINS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 230.
[2] H. T. HURST et J. C. TAYLOR, *Acta Cryst.*, 26, 1970, p. 417.
[3] R. A. PENNEMAN, F. H. KRUSE, R. S. GEORGE et J. S. COLEMAN, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 309.
[4] J. H. BURNS, R. D. ELLISON et H. A. LÉVY, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 230.
[5] G. BRUNTON, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 245.

Faculté des Sciences,
Service de Chimie minérale,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.

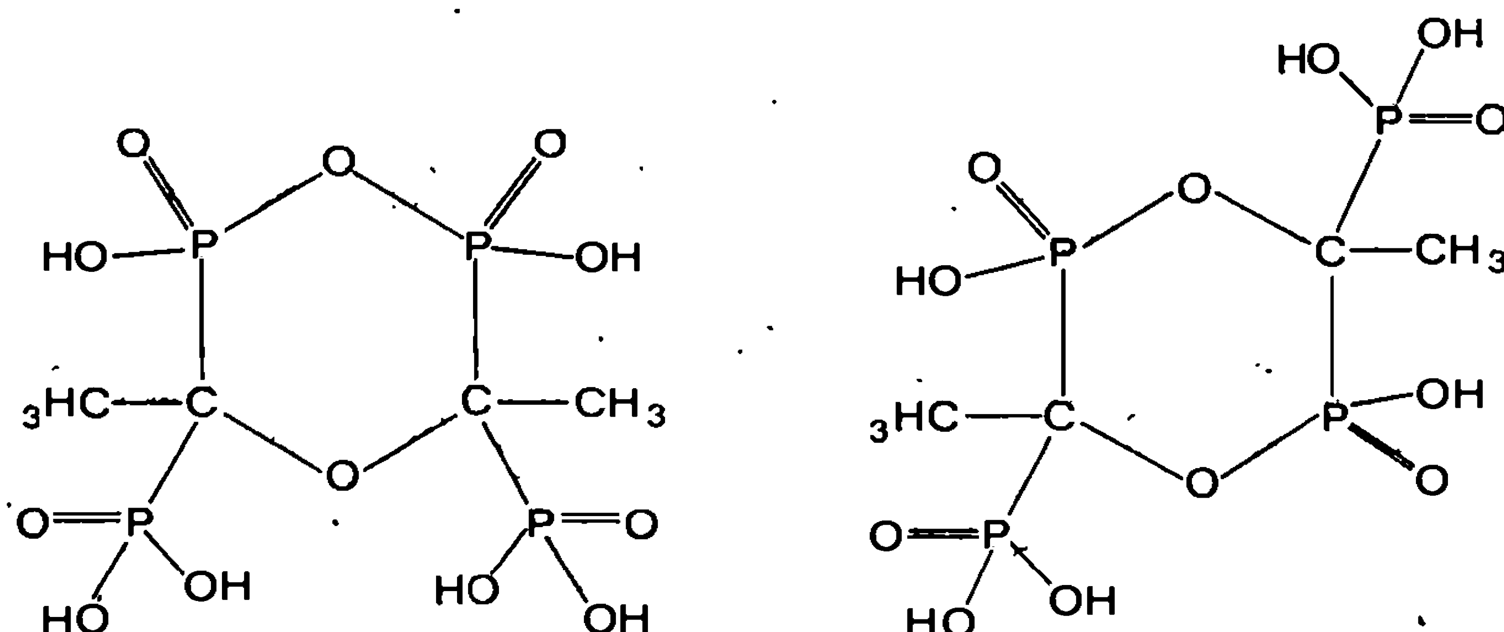
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et la caractérisation physico-chimique et structurale d'un acide tétraphosphonique et de ses sels.* Note (*) de M. **Gérard Brun** et Mme **Christiane Blanchard**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure d'acétyle $CH_3 CO Cl$ sur l'acide phosphoreux $H_3 PO_3$ cristallisé permet d'obtenir un acide tétraphosphonique de composition correspondant à $C_4 H_{12} O_{12} P_4$ et de structure cyclique. Quelques caractéristiques physico chimiques et structurales de ce composé et de ses sels sont données.

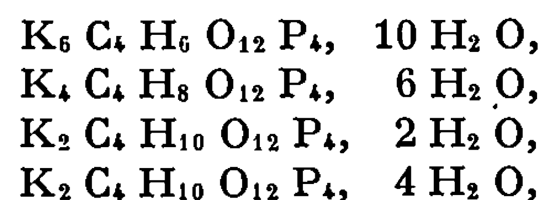
Poursuivant nos travaux sur l'étude de la condensation de l'acide phosphoreux et des phosphites $MH_2 PO_3$ [(1), (2)], nous avons envisagé l'action d'anhydrides et de chlorures d'acide qui, dans le cas de composés du phosphore trivalent, sont connus pour être des initiateurs de liaisons phosphore carbone P—C avec formation de produits d'addition (3). Ce sujet a suscité de nombreux travaux, certains déjà anciens de Menschutkin (4), Wedensky (5), Bayer et Hofmann (6), d'autres plus récents de Brooks (7), Cooke et Gerard (8), Cade (9). Nous nous sommes intéressés surtout aux résultats de Menschutkin qui par action du chlorure d'acétyle $CH_3 CO Cl$ sur l'acide phosphoreux $H_3 PO_3$ déclare obtenir un acide acétyl phosphoreux $CH_3 COH_3 P_2 O_6$ qui serait à la fois un composé d'addition et un produit de condensation. Faisant réagir en tube scellé à 120°C, des quantités équimoléculaires d'acide phosphoreux $H_3 PO_3$ cristallisé et de chlorure d'acétyle fraîchement distillé nous obtenons un composé solide, cristallisé, blanc, après lavage dans l'acétone, broyage et séchage. L'analyse chimique correspond à la formule brute $C_2 H_6 O_6 P_2$: C %, 12,78 (12,8 théor.); P %, 32,32 (32,97); H %, 3,26 (3,19). C'est un acide qui fond à 203°C; la courbe de neutralisation par une base forte (Na OH) tracée par potentiométrie et conductimétrie révèle la présence d'au moins trois acidités différentes, pour lesquelles nous avons effectué un calcul simple de pK : $pK_1 = 2,93$, $pK_2 = 3,14$, $pK_3 = 9,62$. Les spectres de résonance du proton réalisés en solution aqueuse et dans le DMSO deutérié, et le spectre de résonance du phosphore ^{31}P (10) nous ont amenés à proposer comme structures possibles les deux modèles suivants (*fig.*) (11).

En effet, on observe sur le spectre du proton un triplet (1-2-1) dont le maximum se situe à + 112 c/s (par rapport au TMS) que l'on peut expliquer sur les deux types de structures envisagés par un couplage entre les protons des $—CH_3$ et les deux atomes de phosphore ^{31}P (constante de couplage : 11,5 c/s). Sur le spectre du phosphore ^{31}P deux pics d'égale intensité apparaissent, situés à + 98 et + 108 p. p. m. par rapport à la résonance étalon de ^{31}P dans l'anhydride $P_4 O_6$. Les deux modèles structuraux I et II sont également compatibles avec ces résultats puisqu'ils présentent

deux atomes de phosphore distincts. Les spectres infrarouge et Raman de l'acide anhydre ne permettent pas de trancher de manière plus sûre. Ceux de l'acide hydraté $C_4 H_{12} O_{12} P_4$, 4 H_4O présentent par contre dans la région des vibrations d'élongation ν_{OH} un pic d'absorption très fin à 3 650 cm^{-1} caractéristique d'un groupement hydroxyle faiblement lié. Une ouverture du cycle en solution aqueuse et la cristallisation d'un composé où toute l'eau fixée ne serait pas uniquement de l'eau d'hydratation pourrait apporter un élément d'explication. D'autant mieux qu'on observe une discontinuité dans la déshydratation de l'acide à basse température : la tension de vapeur constante pour un intervalle de composition allant

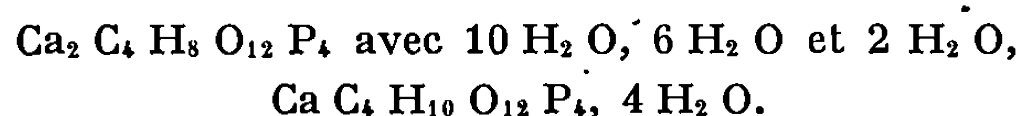


de 4 à 2,5 H_2O (11 mm de mercure à 35°C) devient quasiment nulle pour une composition de 1,5 à 1 H_2O sans que le diagramme Debye-Scherrer de l'échantillon soit caractéristique d'un composé nouveau. Parmi les sels de potassium que nous avons obtenus bien cristallisés :



$K_6 C_4 H_6 O_{12} P_4$, 10 H_2O,
$K_4 C_4 H_8 O_{12} P_4$, 6 H_2O,
$K_2 C_4 H_{10} O_{12} P_4$, 2 H_2O,
$K_2 C_4 H_{10} O_{12} P_4$, 4 H_2O,

seul le troisième présente la même bande de vibration ν_{OH} (3 650 cm^{-1}), tandis que ceux de calcium donnés, ci-dessous, présentent tous cette caractéristique :



$Ca_2 C_4 H_8 O_{12} P_4$ avec 10 H_2O, 6 H_2O et 2 H_2O,
$Ca C_4 H_{10} O_{12} P_4$, 4 H_2O.

Le sel de calcium $Ca_2 C_4 H_8 O_{12} P_4$, 10 H_2O a pu être isolé sous la forme de petits monocristaux sur lesquels nous avons commencé une étude radiocristallographique. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P $2_1/c$. Les paramètres affinés à partir des mesures des diagrammes de poudre sont les suivants :

a = 10,093 Å,
b = 8,489 Å,
c = 16,960 Å,
β = 130°826.

Le volume de maille calculé avec ces valeurs est égal à 1100,12 Å^3 et la densité pour Z = 2 est 1,908 g/cm^3 (densité mesurée $\rho_{exp.}$ = 1,906 g/cm^3).

L'étude de la structure de ce sel devrait nous permettre de choisir entre les modèles moléculaires I et II et de préciser l'hypothèse d'une éventuelle hydrolyse.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) G. Brun et B. Barnoyer, *Comptes rendus*, 270, 1970, série C, p. 1959.

(2) G. Brun, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 839.

(3) Kosolopoff, *Organophosphorus compounds*, Wiley, New-York, 1950, p. 14.

(4) Menschutkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1864, p. 122 et 241.

(5) Wedensky, *J. Russ. physik. Chem. Ges.*, 20, 1889, p. 29.

(6) H. V. Bayer et K. A. Hofmann, *Chem. Ber.*, 30, 1898, p. 1973.

(7) B. T. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1912, p. 492.

(8) Cooke, Gerard et Green, *Chem. and Ind.*, 1953, p. 351.

(9) J. A. Cade, *J. Chem. Soc.*, (London), 1960, p. 1948.

(10) M. Laurent, Département de Chimie inorganique, Faculté des Sciences de Toulouse a bien voulu réaliser ce spectre.

(11) Dans un Mémoire qui vient de paraître (12) la même structure est proposée pour un composé issu de la condensation de l'acide hydroxyéthane-1.1 diphosphonique (HEDP) en solution alcaline concentrée; après séparation d'un sel de sodium $Na_6C_4H_6O_{12}P_4$, l'acide s'obtient par échange d'ions. Cette préparation paraît beaucoup plus laborieuse que la nôtre et d'un rendement très inférieur (environ 10 %); nous récupérons directement entre 75 et 85 % du phosphore initial sous forme d'acide pur.

(12) B. Blaser, K. H. Worms, H. G. Gemscheid et K. Wollmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, 1971, p. 247-259.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés de coordination de l'acide tétrachlorobismuthique avec l'aniline et la pyridine.* Note (*) de MM. **André G. Galinos** et **P. B. Issopoulos**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les composés de coordination de l'acide tétrachlorobismuthique avec l'aniline et la pyridine sont préparés à l'état cristallisé. Les caractéristiques de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge, et de leurs spectres de diffraction des rayons X sont déterminées.

Il est connu depuis longtemps que l'aniline et la pyridine forment des composés de coordination avec les halogénures métalliques [(1) à (14)]. Nous avons nous-mêmes préparé récemment de tels composés de coordination par une méthode originale (15). Jusqu'à présent, cependant, la formation de composés de coordination de l'aniline et de la pyridine avec des acides halogénés complexes n'a jamais été décrite. Nous présentons dans cette Note une méthode de préparation de tels composés avec l'acide tétrachlorobismuthique isolé récemment (16), et l'étude de quelques-unes de leurs propriétés.

Méthode de préparation. — On utilise un ballon tricol comportant une ampoule à décanter et un agitateur. La troisième ouverture est reliée, par l'intermédiaire de deux pièges successifs, à une pompe à vide. On introduit dans le ballon une quantité d'aniline ou de pyridine en excès par rapport à la quantité théorique. L'ampoule à décanter contient l'acide tétrachlorobismuthique sous forme de son complexe éthéré $HBiCl_4, 2Et_2O$. Celui-ci est ajouté goutte à goutte et sous agitation dans le ballon. Il se produit alors une réaction violemment exothermique, accompagnée d'un dégagement de vapeurs blanches. Celles-ci se liquéfient dans le premier piège, refroidi par un mélange de glace carbonique et d'acétone; une faible partie des vapeurs se condense dans le second piège, plongé dans l'air liquide. Ces vapeurs sont constituées d'éther éthylique, qui se libère quantitativement suivant la réaction



$$HBiCl_4, 2Et_2O + 2B \rightarrow HBiCl_4, 2B + 2Et_2O,$$

où B = aniline (An) ou pyridine (Py).

A la fin de la réaction, le liquide du ballon est devenu limpide et homogène. Il est transféré dans un cristallisoir qu'on place dans un dessiccateur à vide sur de l'acide sulfurique concentré. L'évaporation de la base organique en excès s'effectue par épuisement continu de ses vapeurs. Après deux recristallisations, le produit obtenu est séché sous vide pendant une à trois semaines. Les deux composés ainsi préparés ($HBiCl_4$, 2 An : F 171°C; $HBiCl_4$, 2 Py : F 178°C) sont analysés par des méthodes classiques [(17), (18), (19)].

SPECTRES D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE. — Les spectres d'absorption ultraviolette ont été tracés avec un appareil « Cary » 14 à enregistrement automatique, dans l'éthanol absolu. Si on les compare aux spectres des bases organiques pures, on constate que les maximums d'absorption ont été déplacés. Ainsi, alors que l'aniline pure présente des maximums à $\lambda_1 = 283$ nm, $\lambda_2 = 243$ nm et $\lambda_3 = 230$ nm, le composé de coordination H Bi Cl_4, 2 An présente un maximum λ_1 déplacé vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda'_1 = 287$ nm); les maximums λ_2 et λ_3 sont confondus à $\lambda'_{2,3} = 238$ nm. De même, la pyridine pure présente des maximums à $\lambda_1 = 254$ nm et $\lambda_2 = 205$ nm, tandis que le composé de coordination H Bi Cl_4, 2 Py présente ces maximums nettement déplacés vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda'_1 = 285$ nm; $\lambda'_2 = 217$ nm). On remarque enfin que ces composés ne présentent aucune absorption dans la région visible du spectre.

SPECTRES INFRAROUGES. — Les spectres infrarouges des deux composés, sous forme de pastilles de K Br, ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à prisme de Na Cl. Le tableau I présente les caractéristiques de ces spectres.

TABLEAU I

Spectres infrarouges des complexes

H Bi Cl_4, 2 An		H Bi Cl_4, 2 Py	
ν (cm^{-1})	Caractéristique	ν (cm^{-1})	Caractéristique
3 470-3 380	B	3 220	S
3 050-2 850	VB	3 160	VS
2 565	M	3 060	VS
2 530	S	2 490	SHP
2 490	SHP	1 630	S
1 595	S	1 610-1 590	M
1 550-1 570	S	1 525	S
1 480	VL	1 475	L
1 180	S	1 440-1 420	S
1 110-1 080	M	1 195	S
1 030	S	1 160	VS
985	SHP	1 110	S
740	VL	985	SHP
680	L	870-840	M
		735	VL
		700	S
		660	VL

Notation des bandes : VB, très large; B, large; M, moyenne; VS, très courte; S, courte; SHP, aiguë; VL, très longue; L, longue.

SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X. — Les spectres de diffraction des rayons X des composés de coordination H Bi Cl_4, 2 An et H Bi Cl_4, 2 Py ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Philips » (tension : 40 kV; intensité : 20 mA; lampe de cuivre; raie d'émission : $K\alpha_1 = 1{,}5405$ Å). Le tableau II donne l'analyse des diagrammes obtenus expérimentalement.

TABLEAU II

Spectres de diffraction X

$HBiCl_4$, 2 An			$HBiCl_4$, 2 Py		
2θ (°)	I_r	*d*	2θ (°)	I_r	*d*
11,9	100,00	7,446	9	100,00	9,830
26,1	39,70	3,415	11	96,40	8,040
32,8	42,90	2,730	11,8	79,53	7,510
33,7	34,20	2,660	13,2	80,73	6,710
38,9	7,90	2,315	15	75,91	5,910
41,1	10,33	2,196	17	69,89	5,221
44,6	11,92	2,031	20,1	79,53	4,640
46,9	17,49	1,937	25,8	33,74	3,541
49,9	9,54	1,828	27,6	16,87	3,240
54,3	13,43	1,688	29,4	18,07	3,029
55,3	7,90	1,660	31,5	16,87	2,841
58,7	18,28	1,577	32,5	36,15	2,756
60,6	6,36	1,528	33,2	21,69	2,699
			36	12,05	2,495
			39,2	9,64	2,298
			41	9,64	2,201
			43,2	9,64	2,092
			44,5	12,05	2,036
			46,5	22,89	1,953
			49,5	9,64	1,842
			54	10,84	1,698
			55	9,64	1,669
			58,5	13,25	1,578

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) GRÄFFINGHOFF, *J. Prakt. Chem.*, 95, 1865, p. 229.
(2) TOMPECK, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 961.
(3) LEEDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1881, p. 145.
(4) DUBSKY et RABAS, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1, 1929, p. 528.
(5) REINTZENSTEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 18, 1898, p. 253.
(6) R. VARET, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 465.
(7) N. N. GREENWOOD, *Seventh International Conference on Coordination Chemistry* (I. U. P. A. C.), Sweden, 1962, p. 85-96.
(8) WILKE-DÖRFURT et BALZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1926, p. 197.
(9) FUNK et BINDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1926, p. 121.
(10) G. SPACU, *Bull. Soc. Stiinţe din Cluj*, 1, 1921, p. 72.
(11) C. ASKITOPOULOS et A. DANOPOULOS, *Praktika Akadimias Athinon*, 27, 1952, p. 340.
(12) K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOT, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 1120.
(13) N. S. GILL et coll., *J. inorg. nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 79.
(14) N. S. GILL et coll., *J. inorg. nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 88.
(15) P. B. ISSOPOULOS, *Thèse*, 1970.
(16) A. G. GALINOS et P. B. ISSOPOULOS, *Chim. Chronika Epistem. Ekdosis*, 34, 1969, p. 133.
(17) K. L. GHENG et coll., *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 24.
(18) J. A. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 279.
(19) J. S. FRITZ, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1028.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Patras,
Patras, Grèce.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution optique de solutions salines sursaturées. Étude par diffusion de la lumière.* Note (*) de MM. **Démosthène-Renos Svoronos** et **Claude Magnier**, présentée par M. Gaston Charlot.

Variations du « facteur de dissymétrie optique Z » de solutions aqueuses de quelques sels de potassium et d'aluminium saturées à 25°C en fonction de la température.

Reprenant la méthode de dissymétrie employée antérieurement [(1), (2)], nous avons étudié le comportement des solutions aqueuses saturées suivantes : K_2CrO_4; $K_2Cr_2O_7$; $K_2C_2O_4.1H_2O$; K_2SO_4; $Al_2(SO_4)_3.xH_2O$; $K_2Al_2(SO_4)_4.24H_2O$.

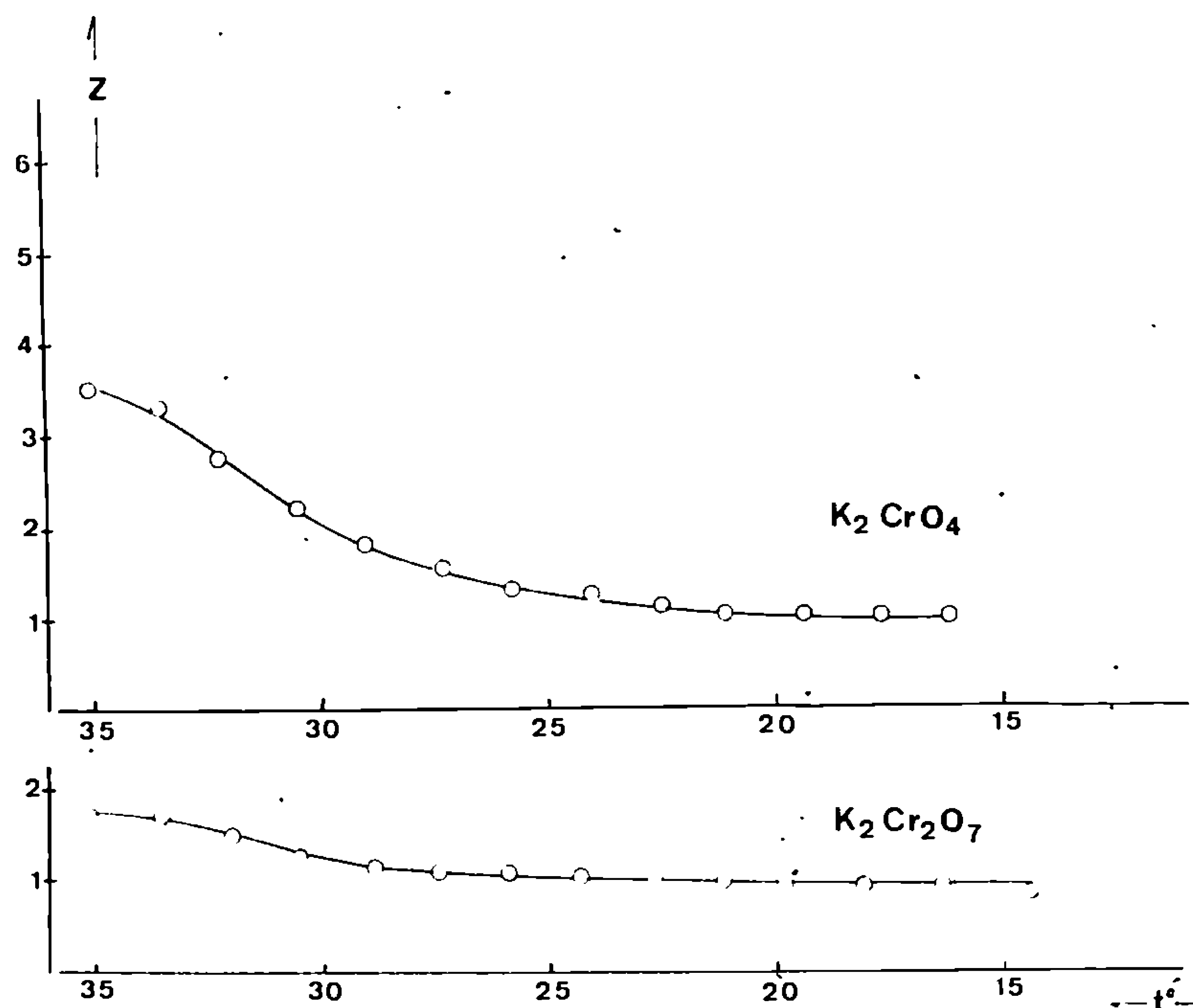


Fig. 1

Ces solutions sont saturées à 25°C par pesée en utilisant les données bibliographiques (3). Par suite de l'hydratation variable du sulfate d'aluminium, la solution correspondant à ce sel a été préparée dans un bac à saturation et la quantité nécessaire prélevée par filtration sous pression. Toutes ces solutions sont ensuite filtrées sur filtre « Millipore » 0,45 μ.

Les solutions de K_2CrO_4 et $K_2Cr_2O_7$ (*fig.* 1) sont colorées et présentent une absorption notable. Les deux courbes sont analogues avec un changement de pente vers 28°C. Dans les deux cas Z, qui est égal à $I_{45°}/I_{135°}$, atteint un palier égal à 1. Toutefois les variations de Z sont beaucoup

plus importantes pour K_2CrO_4. Ce sel a cristallisé vers 16°C alors que $K_2Cr_2O_7$ a présenté vers 14°C une augmentation très importante de l'intensité de lumière diffusée. Cela ne nous a pas permis de continuer les mesures bien que la solution n'ait pas cristallisé. Cette solution présentait deux couches de densités bien distinctes. Une analyse thermique directe par refroidissement de cette solution ne comporte aucun accident sur la courbe avant la cristallisation survenue vers 13°C. Nous avons ici encore une preuve de la très grande sensibilité de la méthode optique.

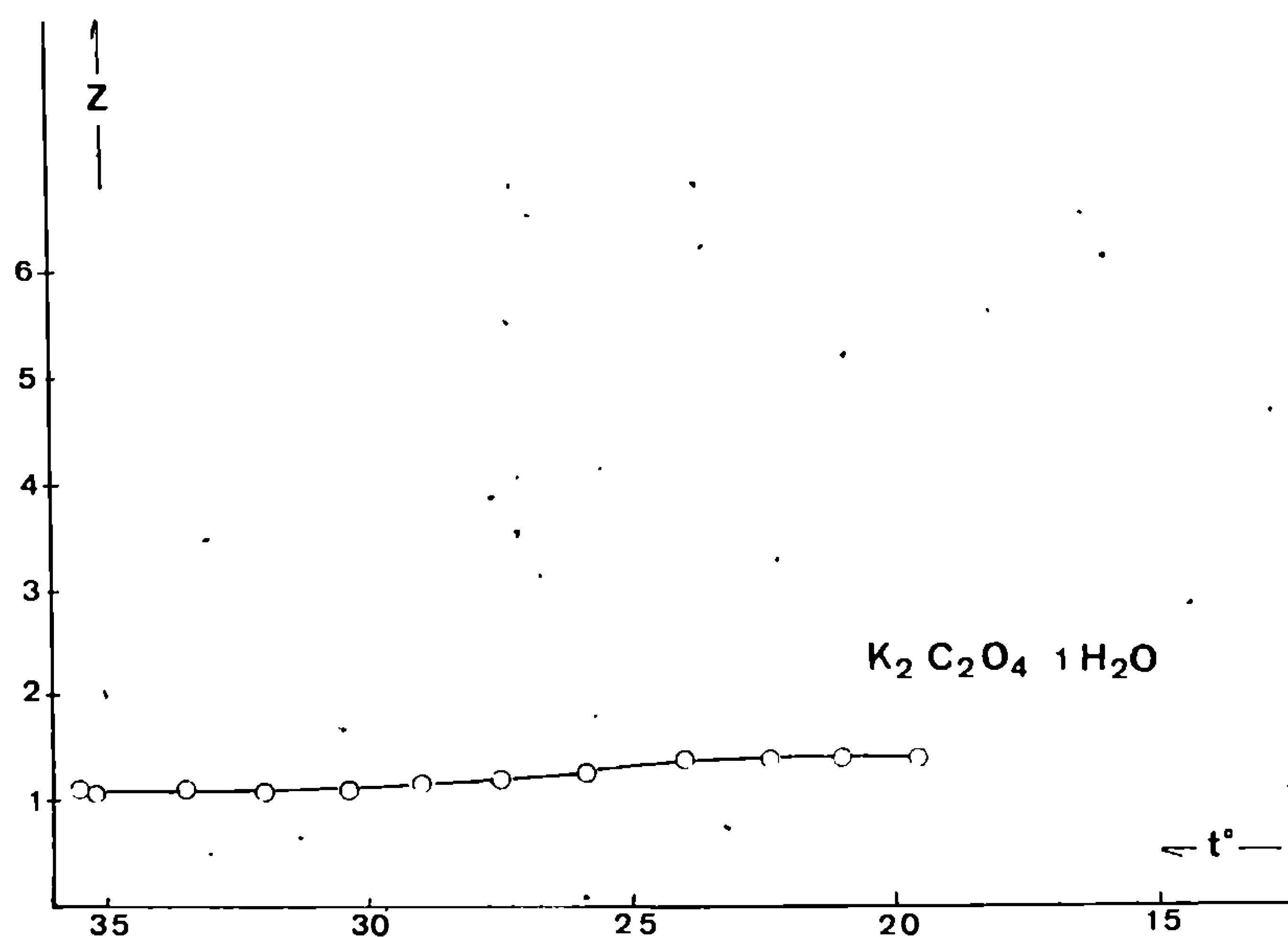


Fig. 2

La courbe de $K_2C_2O_4.1\,H_2O$ (*fig.* 2) a une allure différente de celles des autres sels : elle présente une augmentation de Z aux alentours de la température de saturation. Les valeurs de Z atteignent ensuite un palier. Cette courbe présente une analogie avec celle de $KBrO_3$ (²) mais la sursaturation maximale obtenue est faible, la solution ayant cristallisé vers 19°C.

Les courbes de K_2SO_4 et de l'alun de potassium (*fig.* 3) présentent de très faibles variations de Z. La solution de K_2SO_4 a cristallisé vers 18°C et la courbe est identique à celle de KIO_3 (²). L'alun a présenté une grande sursaturation; la solution est restée dans un état métastable à 10°C pendant plusieurs jours sans cristalliser. La grande hydratation de ce sel pourrait l'expliquer. L'hydratation des ions diminue fortement leur vitesse de diffusion et, de ce fait, la probabilité de formation de « nuclei » stables. D'autre part, d'après l'allure très différente des trois courbes : K_2SO_4, alun de potassium et sulfate d'alluminium, nous pensons à l'existence de l'entité « alun de potassium » en solution.

La courbe correspondant au sulfate d'aluminium (*fig.* 3) se distingue de celles des autres sels car Z augmente dès le début. Le passage par un

état colloïdal, observé à plusieurs reprises pendant la préparation de solutions de sulfate d'aluminium, peut en être l'explication. La grande hydratation de ce sel peut justifier, ici encore, la forte sursaturation observée.

En résumé, le changement de pente des courbes Z = f (T) aux alentours de la température de saturation se retrouve pour tous les sels considérés. Cependant, la courbe obtenue pour la solution de sulfate d'aluminium se

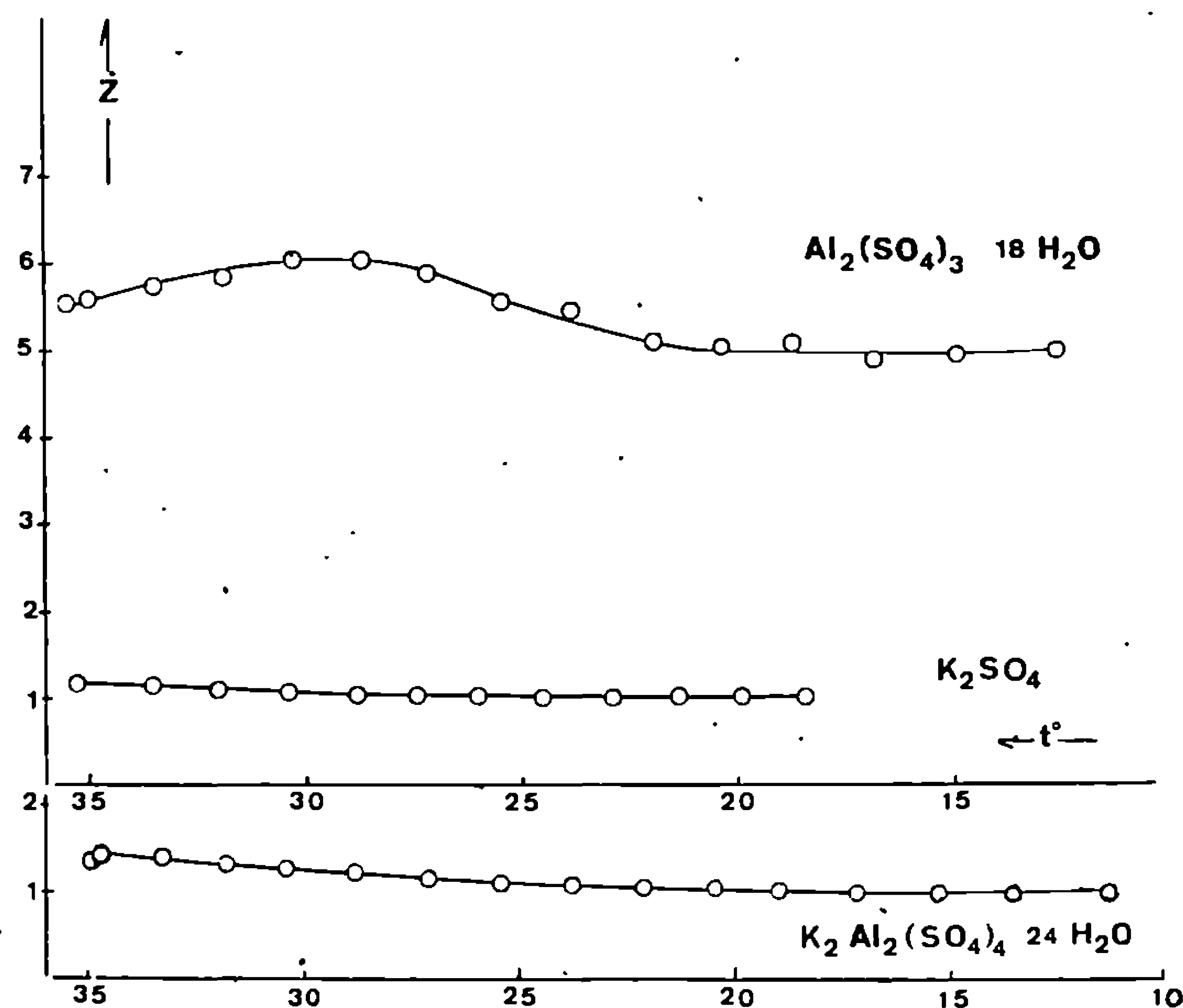


Fig. 3

distingue de celles des autres sels anhydres ou hydratés que nous avons étudiés jusqu'à présent [(1), (2)], par une augmentation de la dissymétrie Z avant de présenter un changement de pente aux alentours de la température de la saturation.

Cette étude se poursuit en mettant en jeu une nouvelle série de sels. L'interprétation de la forme des différentes courbes suivant la théorie de Samoilov (3) d'hydratation négative et des ions briseurs ou organisateurs de la structure environnante du solvant a donné dans la grande majorité des cas une explication satisfaisante.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 133.
(2) C. Magnier et D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1272.
(3) F. Linke, *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, American Chemical Society, 1958.
(4) O. Ya. Samoilov, *Structure of aqueous electrolyte solutions*, Consultant Bureau, New York, 1965.

Sorbonne,
Laboratoire de Chimie minérale,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, étude structurale et magnétique d'une nouvelle famille de composés oxygénés du nickel* + III. Note (*)

de MM. Gérard Demazeau, Alain Marbeuf, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller et John B. Goodenough [1], présentée par M. Henri Moureu.

Une série inédite de composés T Ni O_3 où T est une terre rare (T = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) a été préparée sous haute pression d'oxygène. La Ni O_3 est rhomboédrique de groupe d'espace D_{3d}^{6}, Nd Ni O_3 orthorhombique pseudo-cubique de groupe V_h^{16}, les autres phases T Ni O_3 sont de type Gd Fe O_3. L'étude magnétique entreprise pour Y Ni O_3, La Ni O_3 et Lu Ni O_3 explique le caractère métallique de La Ni O_3 et montre que le nickel + III comporte une configuration à spin faible; la nature de la localisation de l'électron e_g permet de justifier les couplages antiferromagnétiques observés pour Y Ni O_3 et Lu Ni O_3. Une structure magnétique de type G est proposée.

Parmi les rares composés du nickel trivalent dérivés de la perovskite seul La Ni O_3 a été préparé à pression ordinaire [(2), (3), (4)]. Bi Ni O_3 a été obtenu sous pression de 70 kb (5).

Nous avons pensé que l'utilisation de très hautes pressions d'oxygène permettrait de stabiliser le nickel trivalent dans des phases T Ni O_3 autres que La Ni O_3, T étant une terre rare. Il était intéressant de vérifier également si la tendance à une configuration de spin faible observée lors du passage de Fe^{3+} à Co^{3+} se trouverait renforcée pour Ni^{3+} et de préciser la nature des interactions *d-d* qui en résulteraient.

L'appareillage utilisé comme générateur de haute pression est une enceinte annulaire de type « belt ». Les constituants de la réaction T_2 O_3 (T = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Ni O et K Cl O_3, dans les proportions molaires 1/2/1,5, sont placés dans une capsule de platine scellée, puis soumise 12 mn à une pression de 60 kb et une température de 950°C. Le rôle de K Cl O_3 est de fournir *in situ* une très forte pression d'oxygène. La réaction est suivie d'une trempe.

Les traces de K Cl O_3 restant et K Cl formés sont éliminés par lavage à l'eau. Le produit résiduel est recuit 48 h à 500°C sous pression d'oxygène de 4 kb.

La détermination thermogravimétrique du degré d'oxydation du nickel montre que les phases obtenues, qui sont noires, répondent toutes à la formule T Ni O_3.

Toutes les phases ont une structure de type perovskite « déformée ». Le spectre de La Ni O_3 de haute pression est analogue à celui obtenu par A. Wold et coll. (2); de symétrie rhomboédrique (groupe R $\bar{3}$ *c*, D_{3d}^{6}) ses

paramètres sont : $a = 5,393$ Å, $\alpha = 60^{o}48'$. Le spectre de Nd Ni O_3 s'indexe pour une maille orthorhombique pseudo-cubique ($a \simeq b = 5,384$ Å, $c = a\sqrt{2} = 7,615$ Å). Les autres phases sont orthorhombiques de type Gd Fe O_3 par isotypie ([6]), les paramètres sont donnés au tableau ci-dessous :

TABLEAU

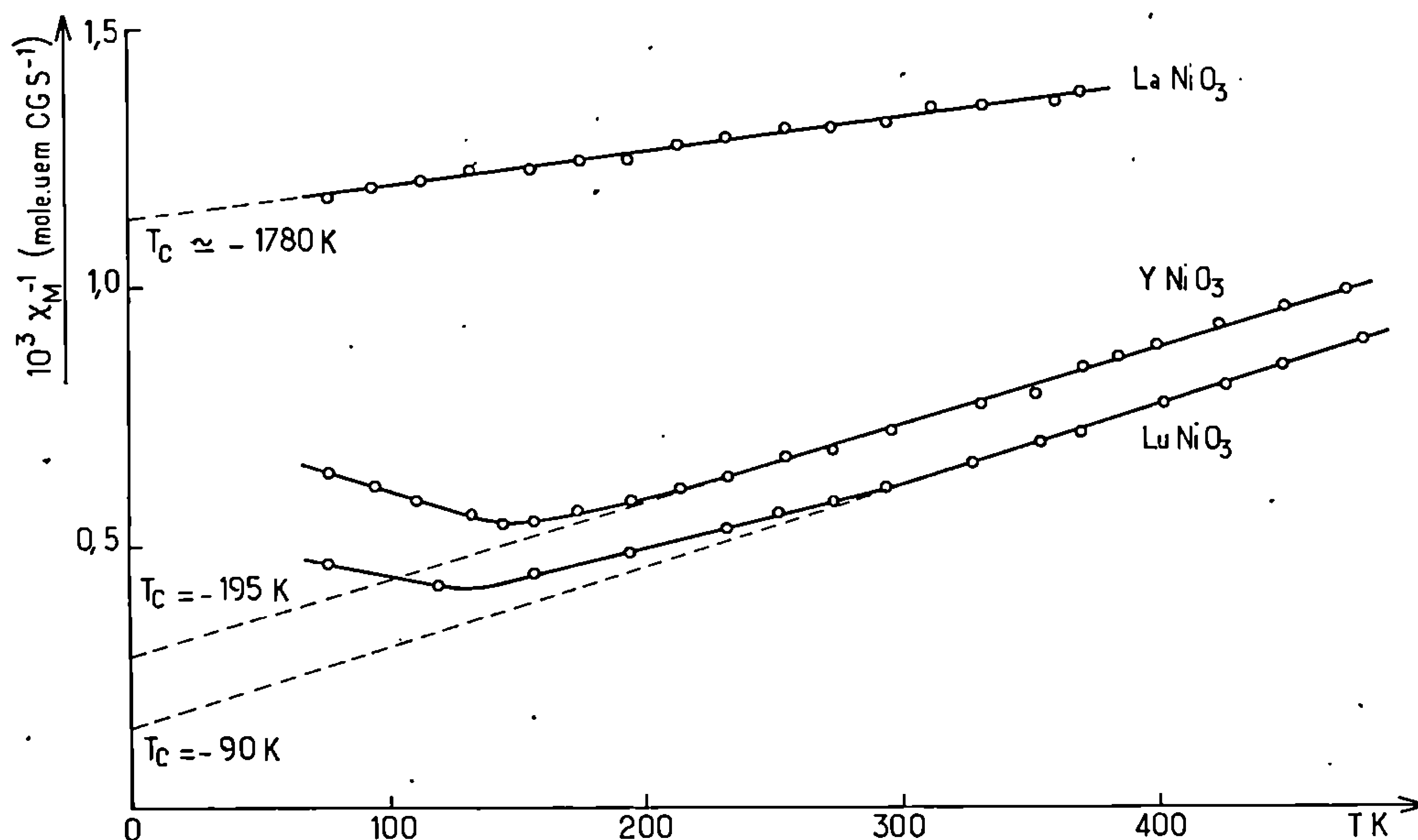
	a (Å) ± 0,002 Å	b (Å) ± 0,002 Å	c (Å) ± 0,003 Å	$\frac{c}{a}$ ± 0,004
Sm Ni O_3	5,336	5,431	7,568	1,418
Eu Ni O_3	5,293	5,466	7,542	1,421
Gd Ni O_3	5,258	5,492	7,506	1,427
Dy Ni O_3	5,212	5,500	7,445	1,428
Ho Ni O_3	5,181	5,510	7,425	1,433
Y Ni O_3	5,178	5,516	7,419	1,433
Er Ni O_3	5,160	5,514	7,381	1,426
Tm Ni O_3	5,149	5,495	7,375	1,432
Yb Ni O_3	5,131	5,496	7,353	1,433
Lu Ni O_3	5,117	5,499	7,356	1,437

Une étude structurale sur poudre de la phase Ho Ni O_3 conduit à une distance moyenne Ni—O de 1,94 Å. Si [conformément à la classification de Shannon et Prewitt ([7])] on attribue à l'ion oxygène un rayon de 1,40 Å, il en résulte pour Ni^{3+} un rayon ionique de 0,54 Å, valeur proche de celle proposée par ces auteurs pour une configuration à spin faible (0,56 Å) et nettement inférieure à celle qu'ils suggèrent pour une configuration à spin fort (0,60 Å).

Les valeurs des rapports c/a calculés pour les phases T Ni O_3 sont supérieures à $\sqrt{2}$, ce qui exclut selon J. B. Goodenough ([8]) toute contribution d'un effet Jahn-Teller sur la distorsion de la maille.

Pour les phases Y Ni O_3, La Ni O_3 et Lu Ni O_3 caractérisées par la présence d'un seul atome magnétogène, le nichel, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 77 et 500 K selon la méthode de Faraday. Les valeurs expérimentales des constantes de Curie molaires de Y Ni O_3 et Lu Ni O_3, 0,66 et 0,63 u. e. m. CGS.K.mole^{-1}, confirment la configuration à spin faible du nickel au sein de ces composés, avec la structure électronique $t_{2g}^{6}\,e_{g}^{1}$; elles sont cependant légèrement supérieures à la valeur théorique (0,37 u. e. m. CGS.K.mole^{-1}) suggérant ainsi un début de délocalisation électronique. La Ni O_3, qui comporte une susceptibilité magnétique moins importante, s'en différencie également par une température de Curie paramagnétique T_C de valeur négative très élevée, propriétés impliquant un caractère métallique (*fig.*) ([9]).

Cette différence de comportement peut s'expliquer par comparaison du paramètre de covalence b_σ qui caractérise la liaison σ (Ni—O) avec les paramètres critiques b_m et b_c définis par J. B. Goodenough [8]. Pour La Ni O_3, $b_\sigma > b_m$, le caractère covalent est suffisamment important pour entraîner une conductivité métallique dans une bande e_g au quart remplie. Pour Y Ni O_3 et Lu Ni O_3, $b_c < b_\sigma < b_m$, la distorsion structurale diminuant l'angle Ni—O—Ni, b_σ y reste cependant proche de b_m : les valeurs



franchement négatives obtenues pour T_C (— 195 et — 90 K) excluent des couplages ferromagnétiques entre nickels proches voisins. Cette propriété les différencie de composés homologues tels que La Mn O_3 ($b_\sigma < b_c$), où la distorsion de type Jahn-Teller statique à basse température impose une structure magnétique de type A; un effet Jahn-Teller dynamique conduit en outre à plus haute température à des couplages ferromagnétiques. La délocalisation électronique partielle de l'électron e_g entraîne pour les phases T Ni O_3 la disparition de l'effet Jahn-Teller et affaiblit les interactions électrons d-phonons. Les couplages antiferromagnétiques importants observés résultant d'une répartition statistique de l'électron e_g de Ni^{3+} selon les trois axes de coordonnées, celle-ci implique une structure magnétique de type G.

Le couplage antiferromagnétique de Y Ni O_3 et Lu Ni O_3 est analogue à celui observé dans Co Se_2 où l'ion Co^{2+} présente également la configuration $t_{2g}^6\, e_g^1$ et où $b_\sigma \simeq b_m$. Il diffère du couplage ferromagnétique observé dans la phase métallique Co S_2 où b_σ est plus petit [11].

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) Adresse actuelle : Lincoln Laboratory, MIT, Lexington, Mass., U. S. A.

([2]) A. Wold, B. Post et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4911.
([3]) F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129.
([4]) M. Foëx, M. Mancheron et M. Line, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3027.
([5]) Yu Ya Tomashpol'skii, E. V. Zubova, K. P. Burdina et Yu. N. Venetsev, *Physics Cristal;* 13 (6), 1969, p. 859.
([6]) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1236.
([7]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
([8]) J. B. Goodenough et J. Longo, *Landolt-Bornstein Tabellen*, Neue Serie, III/4 *a*, Springer Verlag, Berlin, 1970.
([9]) J. B. Goodenough et P. M. Raccah, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1031.
([10]) J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott et N. Menyuk, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 37.
([11]) J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 26.

Service
de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques hydrazones* N-*substituées du glyoxal et du phénylglyoxal.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Analogies des principales relations spectrales qualitatives entre les hydrazones N-substituées des glyoxal, phénylglyoxal et du benzaldéhyde. Effets d'anticonjugaison spectrale des groupements C_6H_5 et CO pour certaines de ces hydrazones.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les dérivés fonctionnels azotés des composés dicarbonylés ([1]) et, en particulier, sur leurs phénylosazones ([2]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen des dérivés fonctionnels azotés des composés α-dicarbonylés du type (A) :

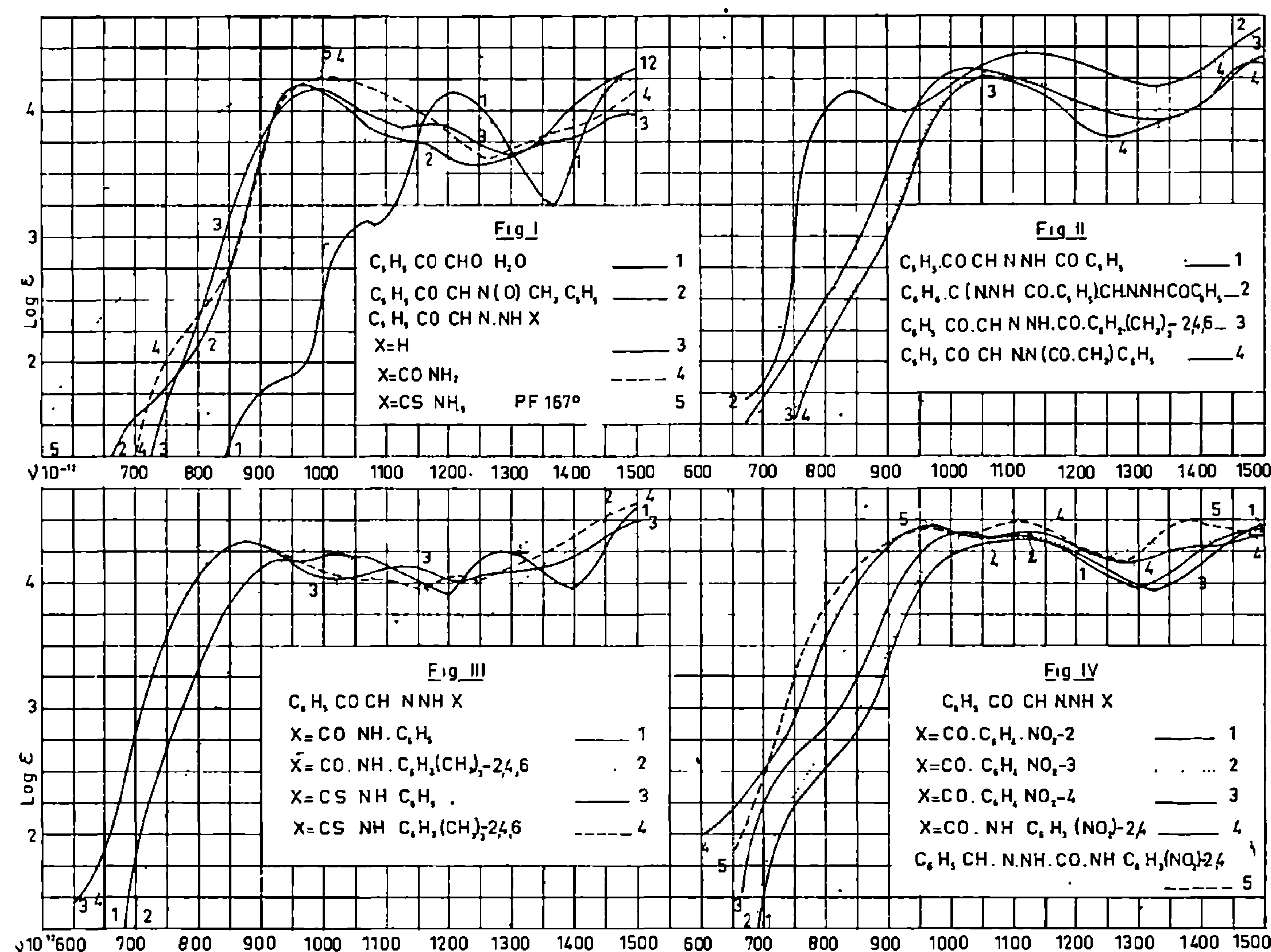
(A) 

(où R, R' = H, alkyle, aryle ou aryloïde; Y, Y' = O, S, NR, NOR, SR, N.NRR″ où R″ = R, acyle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([3]) du *phénylglyoxal*, des dérivés fonctionnels azotés de son groupement CHO : *N-benzyloxime* (124°; j.) ([4]), *hydrazone* (121°; incol.), *semicarbazone* (223°, 230°; feuillets incol.), *thiosemicarbazone* [167°; jp., 160°; r. ([5])], *benzoylhydrazone* (170°; pr. incol.), *triméthyl*-2.4.6- (212°, 215°; pr. incol.), *nitro*-2- (185°, 190°; j.), *nitro*-3- (214°; pr. incol.) et *nitro*-4-*benzoylhydrazone* (250°, 256°; jv.), *phénylsemicarbazone* (196°; pr. incol.), *triméthyl*-2.4.6- (212°, 222°; pr. incol.) et *dimitro*-2.4-*phénylsemicarbazone* (216°, 230°; j.) *phénylthiosemicarbazone* (135°, 137°; jc.), *triméthyl*-2.4.6 *phénylthiosemicarbazone* (220°, 238°; lj.), *méthyl*-2- (94°; jo.), *méthyl*-3- (87°, j.), *méthyl*-4- (134°; ro.), *N-méthyl*- (79°; lj.), *N-benzyl*- (128°; jc.), *N-phényl*- (149°; j.), *nitro*-2- (147°; jaune d'or, 117°; r.), *nitro*-4- (202°, jo.), *dinitro*-2.4- (217°; jo.) et *N-acétyl-phénylhydrazone* (128°; feuillets incol.) et des dérivés fonctionnels azotés de ses deux groupements carbonylés : *bis-benzoylhydrazone* (235°, 240°; pr. incol.), *bis-N-phényl*- (158°; j.), *bis-nitro*-2- (240°; r.) et *bis-nitro*-4-*phénylhydrazone* (350°, 385°; r.) ainsi que la préparation et l'absorption de : *bis-benzoylhydrazone* ($F_{inst} \simeq 395°$; incol.), *bis-triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* ($F_{inst} > 400°$; incol.), *bis-N-acétylphénylhydrazone* ($F_{inst} > 400°$; incol.) et *bis-phénylhydrazone* (180°; r.) du glyoxal et de la *dinitro*-2.4- *phénylsemicarbozone du benzaldéhyde* (265°, 277°; jv.).

Les dérivés fonctionnels azotés des composés carbonylés précédents ont été synthétisés suivant les méthodes utilisées pour la préparation des mêmex dérivés fonctionnels du benzaldéhyde ([6]). Notons que la plupart de ces dérivés du phénylglyoxal, surtout les thiosemicarbazone, phényl-

thiosemicarbazone et malonylhydrazone, sont sensibles à la chaleur et à la lumière, avec formation des produits rouges en cours d'étude. En accord avec son effet spectral, la triméthylation-2.4.6 du phényle des phénylsemicarbazone, phénylthiosemicarbazone et benzoylhydrazone augmente leur stabilité.



Les bis-hydrazones N-acylées du glyoxal sont sublimables et presque insolubles dans l'alcool, mais bien plus solubles dans le benzonitrile et l'acétonitrile bouillants.

La comparaison des absorptions des hydrazones N-substituées du benzaldéhyde ([6]) avec celles des mono- et bis-hydrazones correspondantes du glyoxal et du phénylglyoxal (*fig.* I-VIII) montre que, *grosso modo*, les principales relations spectrales qualitatives entre ces hydrazones sont indépendantes de la nature du composé carbonylé, excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux. En accord avec ceci, les différents indices spectraux de conjugaison (ISC),

$(C_6H_5.CH:N|N(R).X)$, $(C_6H_5|CH:N.N(R).X)$,

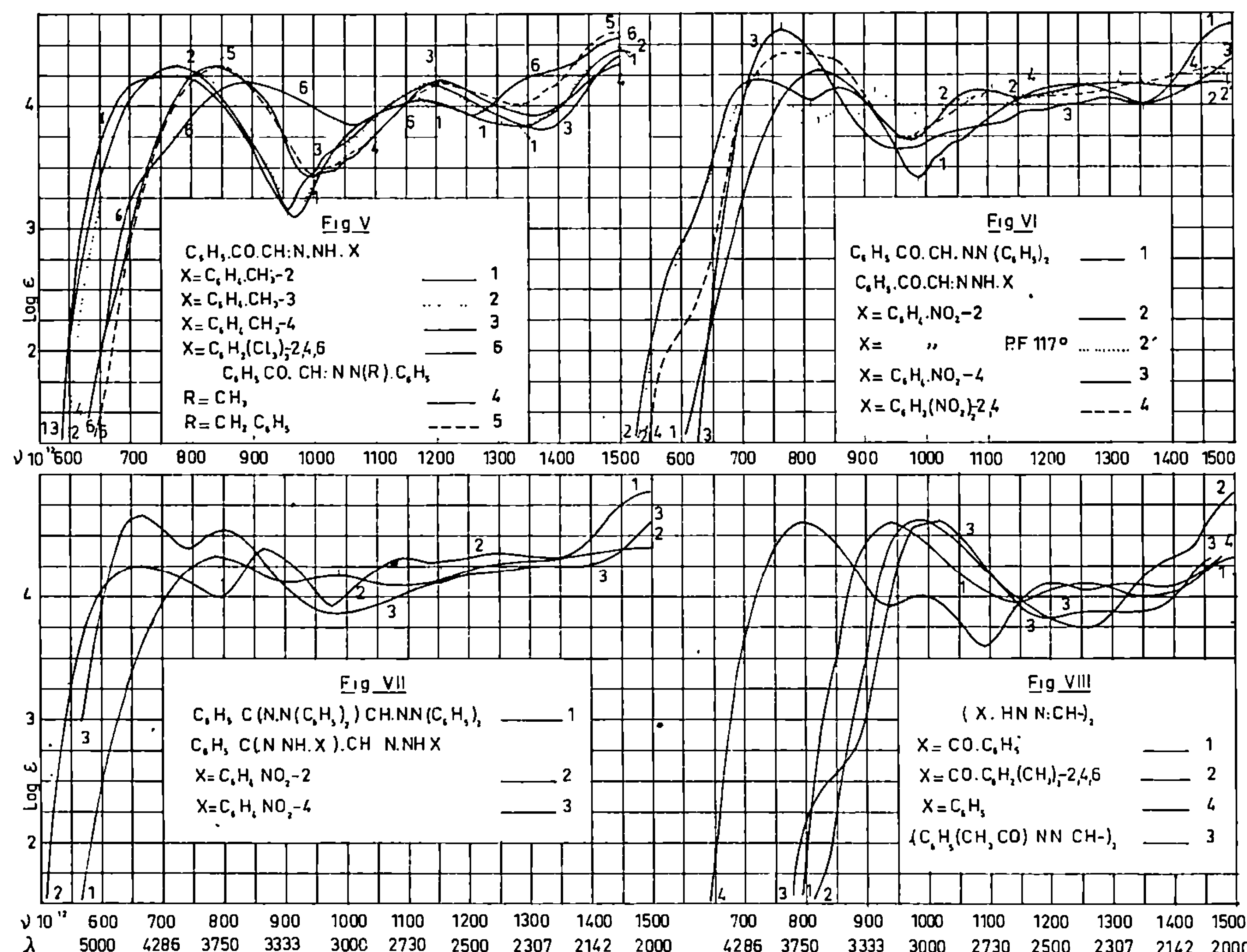
$(C_6H_5.CO.CH:N|N(R).X)$, $(C_6H_5CO|CH:N.N(R).X)$,

$(C_6H_5|CO.CH:N.N(R).X)$, $(X(R)N.N:C(R)|(R')C:N.N(R').X)$, etc.

(où X = arylc, acyle), sont dans une certaine mesure, qualitativement covariants (presque constants), excepté certains ISC de quelques acylhydrazones du phénylglyoxal. La possibilité d'attri-

buer ces exceptions à la présence des formes tautomères (énoliques, azoïques, etc.) en équilibre sera examinée dans un mémoire ultérieur. En particulier, on constate, entre autres, que :

1° l'absorption du phénylglyoxal étudié, voisine de celle de l'acétophénone, correspond au phénylglyoxal hydraté ($C_6H_5.CO.CH(OH)_2$) (*fig.* I);



2° l'effet spectral d'anticonjugaison ([7]) [ν et/ou log ε)] de la triméthylation-2.4.6 et de la trichloration-2.4.6 du phényle des phényl- et acylhydrazones des glyoxal et phénylglyoxal est analogue à celui constaté pour les mêmes dérivés du benzaldéhyde. Il en est de même pour l'effet des N-substitutions de leurs phénylhydrazones (*fig.* II-VIII);

3° la bande principale A (825-1275) des acylhydrazones du phénylglyoxal est, généralement, large et, très souvent, constituée par deux bandes plus ou moins rapprochées et se transformant par anti- ou syntropie [ν et/ou log ε] lorsqu'on passe d'une acylhydrazone à une autre; ceci peut, dans certains cas, entraîner des exceptions, du moins apparentes, aux relations régulières observées jusqu'ici entre les acylhydrazones. Notons, en particulier, que l'anomalie spectrale de la semicarbozone du phénylglyoxal en solution alcoolique ($\nu_{\max A} = 1006$) disparaît en solution chloroformique ($\nu_{\max A} = 1070$); ce dernier maximum est voisin de ceux

(à peu près constants dans les solvants précédents) des hydrazones spectralement équivalentes (N-acétylphénylhydrazone, malonylhydrazone (1066), triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone, etc.);

4° le passage des monohydrazones N-substituées aux bis-hydrazones correspondantes se traduit, entre autres, dans le domaine spectral au deçà de (1050), par un effet d'antitropie hétérotélique sur le système de deux bandes dans ce domaine, analogue à l'effet observé pour le passage de l'*o*-nitrophénylhydrazone du phénylglyoxal F 147° à son stéréoisomère F 117° et à sa phénylosazone (effet d'anticonjugaison) (*fig.* VII et VIII);

5° le passage des hydrazones N-substituées du glyoxal et du benzaldéhyde aux hydrazones correspondantes du phénylglyoxal est, très souvent, accompagné par des effets d'anticonjugaison analogues, dans une certaine mesure, aux effets des C-substitutions (alkyle, aryle) du CH.CH des phénylosazones du glyoxal ([2]). En particulier, le remplacement, dans les hydrazones N-substituées du benzaldéhyde, du $C_6H_5.CH$: par le $C_6H_5.CO.CH$: se traduit, très souvent, par un effet hypo- et batho-chrome (*fig.* I-VIII).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine d'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1574.

([2]) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1139; 224, 1947, p. 1509 et recherches inédites.

([3]) Les commentaires concernant l'absorption et les points de fusion des composés étudiés sont ceux des Notes précédentes ([1]). L'absorption des solutions chloroformiques des substances étudiées est, sauf celle de quelques acylhydrazones du phénylglyoxal, voisine de leur absorption dans l'alcool à 95 % donnée dans la présente Note.

([4]) Les composés étudiés purifiés par cristallisation, généralement, dans l'alcool se présentent, sauf indication contraire, sous forme d'aiguilles rouges (r), rouge-orangées (ro), jaunes (j), jaune-orangées (jo), jaune-citron (je), jaune-paille (jp), jaunâtres (lj), jaune-vertes (jv), presque incolores (pr. incol.) ou incolores (incol.). Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie et l'interprétation de leurs spectres d'absorption seront données dans un mémoire ultérieur.

([5]) Les absorptions dans l'alcool de ces deux thiosemicarbazones sont très voisines ayant le même maximum A.

([6]) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 76 et 2066 et références de ces Notes.

([7]) Limité, sauf indication contraire, sur les bandes benzéniques principales A (simples ou doubles) au deçà de (1250).

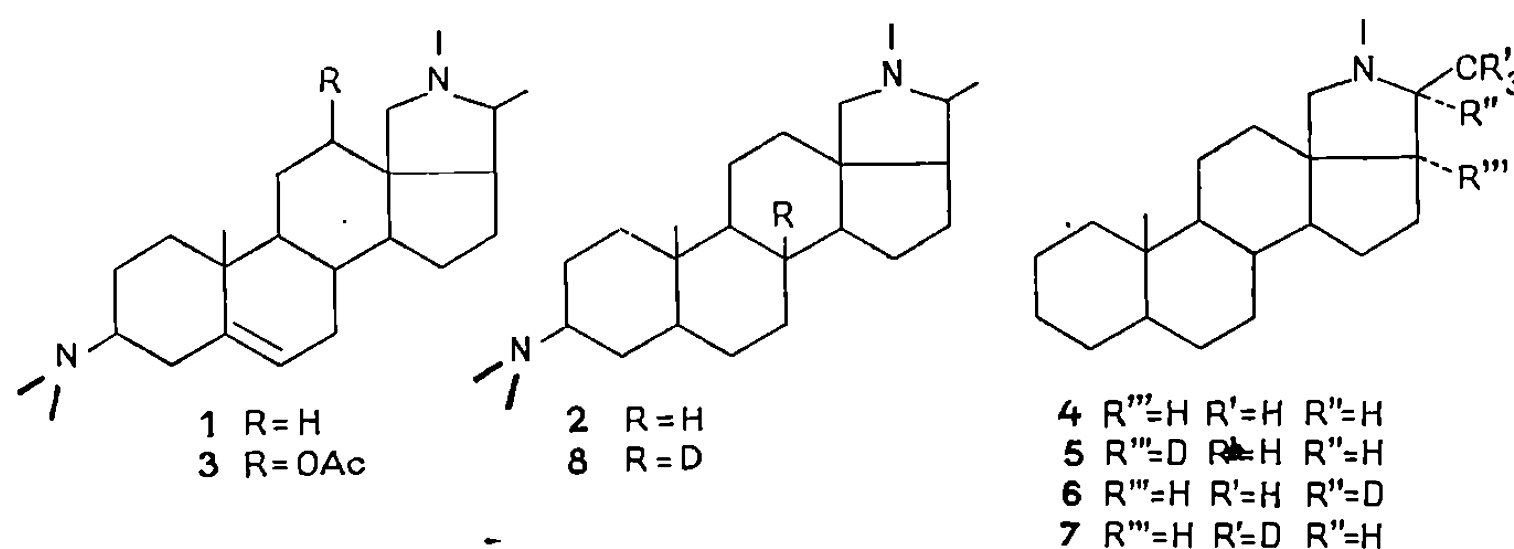
Laboratoire de Chimie organique I
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques*, CXXV ([1]). *Résonance magnétique nucléaire* ^{13}C *de la conessine et de ses dérivés*. Note (*) de

MM. **Gabor Lukacs**, **André Picot**, **Xavier Lusinchi**, **Hans J. Koch** et **Arthur S. Perlin**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire ^{13}C de la conessine et de certains de ses dérivés ont été enregistrés et les signaux ont été identifiés.

L'utilité de la résonance magnétique nucléaire du ^{13}C dans l'étude de problèmes structuraux ou dans l'analyse conformationnelle n'est plus à démontrer. Cette méthode est particulièrement efficace dans l'étude d'une substance naturelle compliquée dont le spectre de RMN protonique ne permet pas une analyse complète en raison de sa complexité.



Poursuivant nos recherches dans le domaine des alcaloïdes stéroïdiques de la famille de la conessine **1** nous nous sommes proposés d'étudier le spectre de RMN ^{13}C de cet alcaloïde et celui d'un certain nombre de ses dérivés.

Les alcaloïdes stéroïdiques examinés contenaient tous du ^{13}C en richesse naturelle, la figure 1 représente le spectre de RMN ^{13}C de la dihydroconessine **2** ([2]).

Les signaux ont été identifiés, soit par comparaison des spectres des dérivés de la conessine avec ceux des dérivés du cholestérol ([3]), soit par découplage partiel ([4]), soit par deutériation sélective [([3]), ([5])] (*voir* tableau).

Le spectre partiellement découplé de la dihydroconessine **2** (*fig.* 1 A) permet d'identifier le C-13 et le C-10 (présence de deux singulets à 141,6 et 156,6 attribuables à deux carbones quaternaires). L'attribution des singulets aux carbones respectifs résulte d'un examen du spectre de découplage partiel de l'acétoxy-12 β conessine **3**. Le signal à champ fort est déplacé vers les champs faibles de 155,6 à 155,3, ces valeurs correspondent

sensiblement à celles données pour le C-10 du cholestanol ([3]) et du cholestérol ([3]) et permettent d'attribuer le signal à champ fort au C-10. Le signal à 141,6 doit donc être attribué au C-13 et le déplacement du signal correspondant vers les champs faibles pour le dérivé acétoxylé **3** (3,8.10^{-6}) est en accord avec la proximité entre la fonction oxygénée et le C-13.

TABLEAU

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
Conanine **4**...	153,4	170,7	165,5	163,3	145,7	163,3	160,3	154,7
Conessine **1**....	154,0	167,2	127,7	156,9	50,6	71,8	160,3	158,9
Dihydro-conessine **2**...	154,4	167,6	128,2	161,0	146,6	163,3	160,1	154,7

	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16
Conanine **4**...	137,8	156,3	170,2	164,9	141,7	136,5	167,7	153,2
Conessine **1**....	142,3	155,5	170,4	164,7	142,3	136,5	167,6	153,6
Dihydro-conessine **2**...	138,0	156,6	170,2	164,9	141,6	136,5	167,6	153,2

	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	$N(CH_3)_2$	$N—CH_3$
Conanine **4**...	138,6	127,4	180,1	129,5	177,5	–	151,6
Conessine **1**....	138,8	127,7	172,9	129,6	177,4	150,7	151,5
Dihydro-conessine **2**...	138,5	127,4	180,1	129,6	177,4	150,7	151,6

On voit distinctement d'autre part sur la figure 1 A les deux signaux centraux des deux quadruplets dûs aux carbones des groupes $N(CH_3)_2$ (centré à 150,7) et $N—CH_3$ (centré à 151,6). Leur différentiation est basée sur le fait que le signal à 150,7 d'une intensité suggérant deux atomes de carbone est absent sur le spectre de la conanine **4**.

L'identification des carbones C-17, C-20 et C-21 a été effectuée par introduction sélective de deutérium sur ces carbones. Les synthèses de la conanine-17 α *d* **5** ([6]), de la conanine-20 α *d* **6** ([7]) et de la conanine-21 d_3 **7** ([6]) ont déjà été décrites.

Le C-8 a été également localisé dans le spectre de la dihydroconessine par deutériation sélective. La synthèse de la dihydroconessine-8 β *d* **8** (M^+ 359; OD 8,5 %, 1 D 86 %, 2 D 5,5 %) a été réalisée selon la méthode de Djerassi ([9]) à partir de la céto-12 dihydroconessine ([10]).

Le signal correspondant au C-8 du cholestane apparaît à 156,7 ([3]). Le C-8 de la dihydroconessine résonne donc à champ plus faible (déplacement de 2.10^{-6}).

Roberts remarque que le C-8 du cholestane résonne à champ plus fort que celui qui est généralement observé pour un carbone trisubstitué et attribue ce fait à un effet stérique exercé par les méthyles-19 et 18 sur le C-H 8 β.

Si on se réfère à cette interprétation le C-8 de la dihydroconessine (*fig.* 2) devrait subir un effet stérique moins important que celui exercé sur le C-8

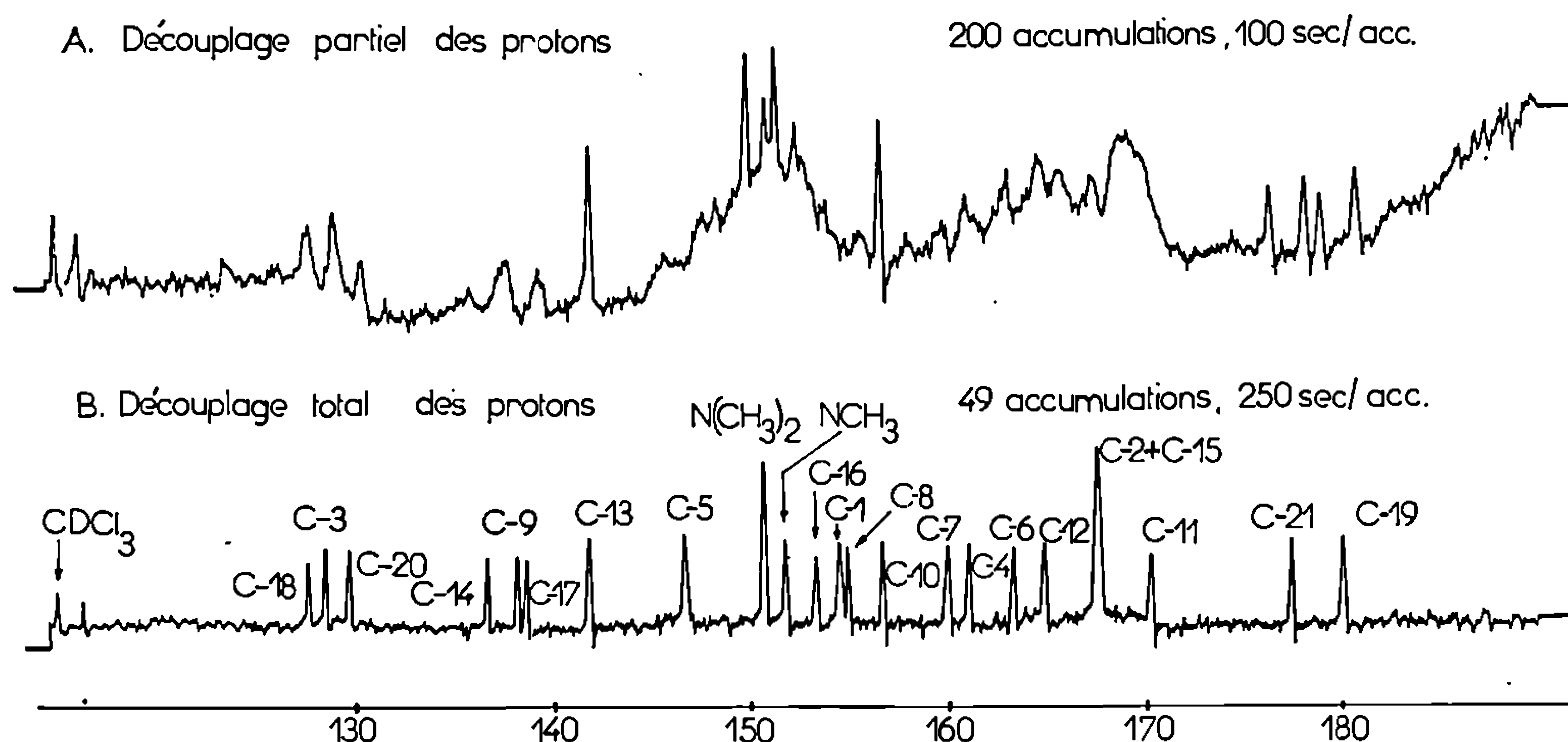


Fig. 1. — Dihydroconessine **2**; 25,15 MHz; 400 mg/ml, CD Cl_3.

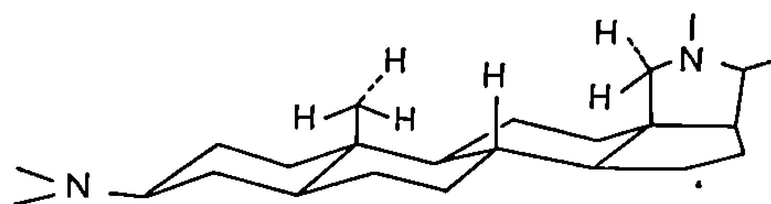


Fig. 2

du cholestane. A cet égard les deux composés diffèrent essentiellement par leur structure en 18. L'interaction entre le C-18 et le C-8 serait donc moins importante pour la dihydroconessine que pour le cholestane. Deux facteurs peuvent intervenir : un accroissement de la distance C-18—C-8 dû à la formation du cycle E et une diminution de l'interaction due à une orientation différente des H autour du C-18 (Cogwheel effect) ([11]). On constate en effet sur un modèle que du fait de la conformation fixe du CH_2-18 de la dihydroconessine la distance H 18 β-H 8 β est plus grande pour ce dérivé que la distance H 18-H 8 β pour le cholestane, le méthyle étant orienté selon sa conformation stable décalée. Comme on doit s'y attendre l'effet observé sur le déplacement chimique en RMN reste inférieur à celui résultant de la suppression d'un méthyle (stéroïde-nor-19; $5,4.10^{-6}$) ([3]).

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) *Alcaloïdes stéroïdiques*, CXXIV : F. Frappier, J. Thierry et F. X. Jarreau, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(2) Les mesures ont été effectuées à 25,15 MHz sur un appareil HA100 « Varian », les déplacements chimiques sont donnés en partie par million par rapport au sulfure de carbone. Solvant : $CDCl_3$; concentration 0,6-1,2 M.

(3) H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7445.

(4) (*a*) D. M. Grant et E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2984; (*b*) D. K. Dalling et D. M. Grant, *Ibid.*, 98, 1967, p. 6612; (*c*) C. F. Kulhman et D. M. Grant, *Ibid.*, 90, 1968, p. 7355.

(5) (*a*) H. Spiesecke et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722; (*b*) F. J. Weigert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2967; (*c*) A. S. Perlin, B. Casu et H. J. Koch, *J. Can. Chem.*, 48, 1970, p. 2596.

(6) G. Lukacs, A. Picot, L. Cloarec, A. Kornprobst, L. Alais et X. Lusinchi, *Tetrahedron* (sous presse).

(7) J. P. Jeanniot, *Thèse de Doctorat* de 3e *cycle*, Orsay, 1969.

(8) De même que la présence de substituants différents sur le C-3 n'influe pas sur le déplacement chimique du C-8 du cholestane, la présence du groupe $N(CH_3)_2$ en position C-3 n'affecte pas le déplacement chimique du C-8 de la conanine.

(9) R. H. Shapiro et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2825.

(10) L. Van Hove, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 104.

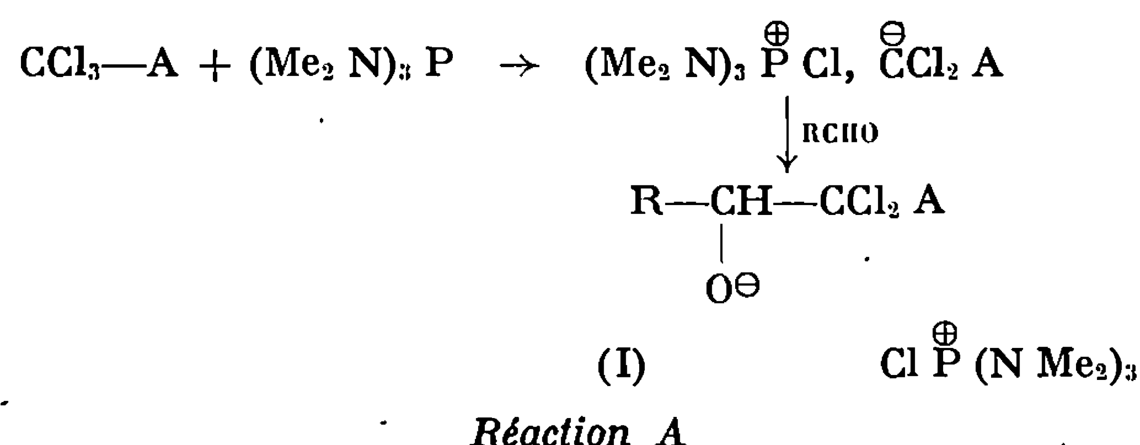
(11) E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, 1962, p. 215 et 338.

G. L., A. P. et X. L. :
Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne;
H. J. K. et A. S. P. :
Department of Chemistry, McGill University, Montréal, Canada.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation sélective de la réaction du couple aminophosphine-dérivé polyhalogéné fonctionnel avec des composés carbonylés. Synthèse d'halogénoépoxydes et d'halogénooléfines fonctionnels.* Note (*) de MM. **Gilbert Lavielle, Jean-Claude Combret** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de la tris (diméthyl-amino) phosphine avec les esters et amides trihalogénoacétiques en présence de composé carbonylé évolue de façon sélective en fonction de la stœchiométrie et de la nature du solvant vers la formation d'esters ou amides glycidiques α-halogénés ou d'esters ou amides α-éthyléniques α-halogénés.

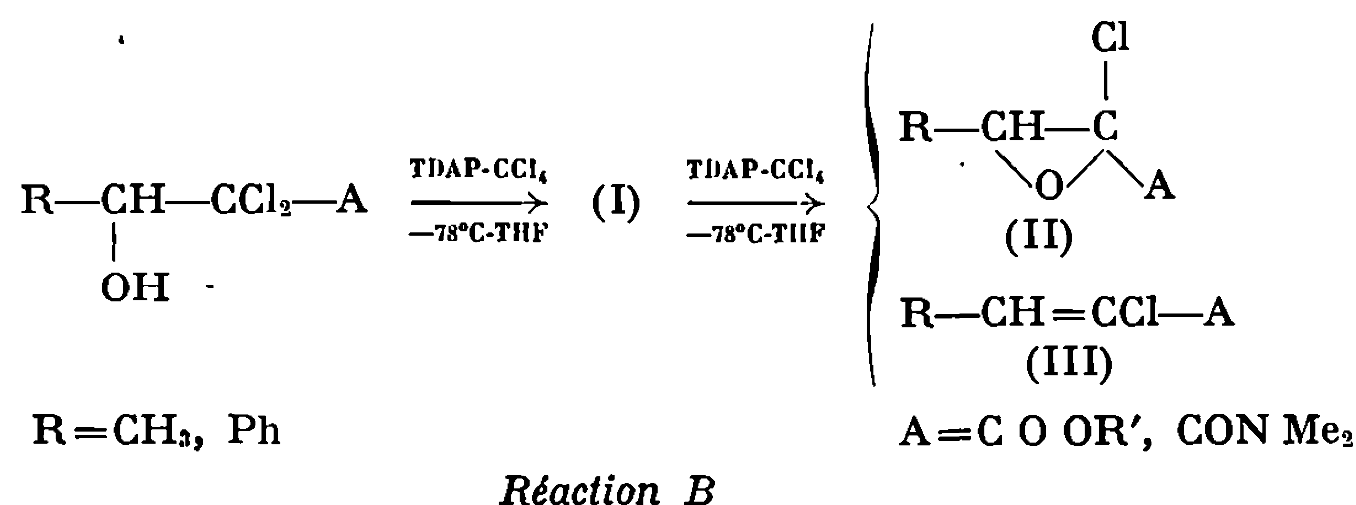
L'action *in situ* de la tris-(diméthylamino)phosphine (TDAP) sur les dérivés de l'acide trichloracétique en présence de réactif carbonylé conduit initialement à un alcoolate de chlorophosphonium (I) (réaction A) :



Réaction A

Généralement, I se cyclise en époxyde chloré fonctionnel [(1), (2)]. Cependant dans certains cas, cette cyclisation est lente [cas de R = Ph, CH_3, C_2H_5) et peut être concurrencée par la formation de composés éthyléniques α-chlorés fonctionnels (R = CH_3)] (2).

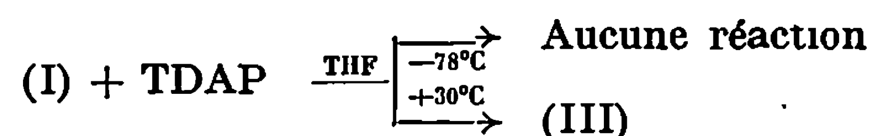
Par ailleurs, il est possible de préparer les alcoolates (I) par action du couples TDAP-CCl_4 sur les β-hydroxyesters ou amides dichlorés (2). Dans le cas où la cyclisation ultérieure est difficile, nous avons observé que l'addition d'un second équivalent de réactif (TDAP-CCl_4) provoquait l'apparition d'un mélange de dérivé cyclique et d'éthylénique dès — 78°C *dans le THF* (réaction B).



Réaction B

Lorsque les réactions A ou B sont effectuées dans CH_2Cl_2 la cyclisation de (I) en époxyde est la réaction la plus rapide. Il est alors possible de préparer directement tous les époxydes chlorés fonctionnels dans ces conditions pour autant que la réaction initiale A s'effectue (cas des aldéhydes et des cétones très électrophiles).

Dans le but d'établir le mécanisme de formation des éthyléniques, nous avons étudié l'action de la TDAP seule sur l'alcoolate (I) (réaction C).

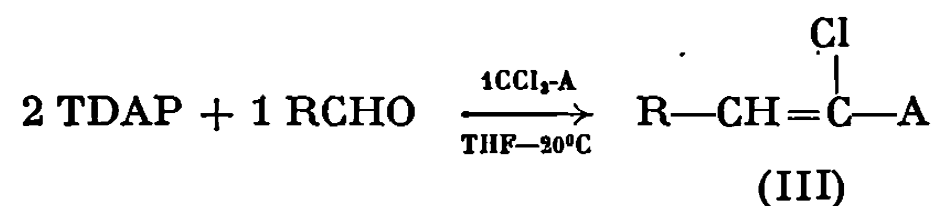


Réaction C

On peut tirer deux conclusions de l'examen de ces résultats :

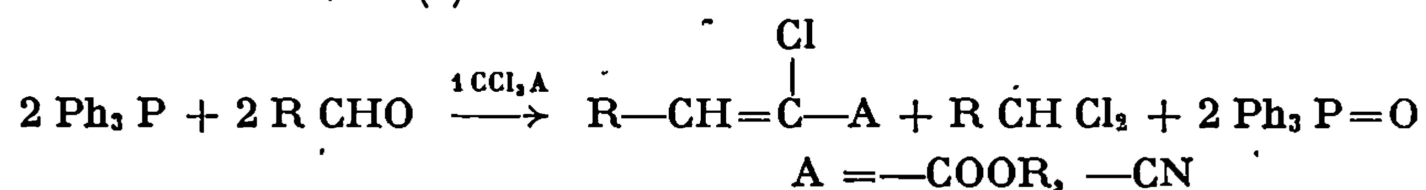
1° Dans la réaction B, seule une action particulière du couple TDAP-CCl_4 sur l'alcoolate (I) peut expliquer la formation de (III) à — 78°C dans le THF. On aurait alors une réaction analogue à celle que nous avons récemment proposée pour expliquer la formation des dihalo-1.1 oléfines à partir des mêmes réactifs ([3]).

2° L'action directe du dérivé trichloracétique sur le composé carbonylé en présence de deux équivalents de TDAP doit conduire exclusivement à l'éthylénique (III). L'ordre d'introduction des réactifs est alors primordial (réaction D).



Réaction D

La réaction D est formellement identique à celle décrite par Burton et Greenwald avec Ph_3P ([4]) :

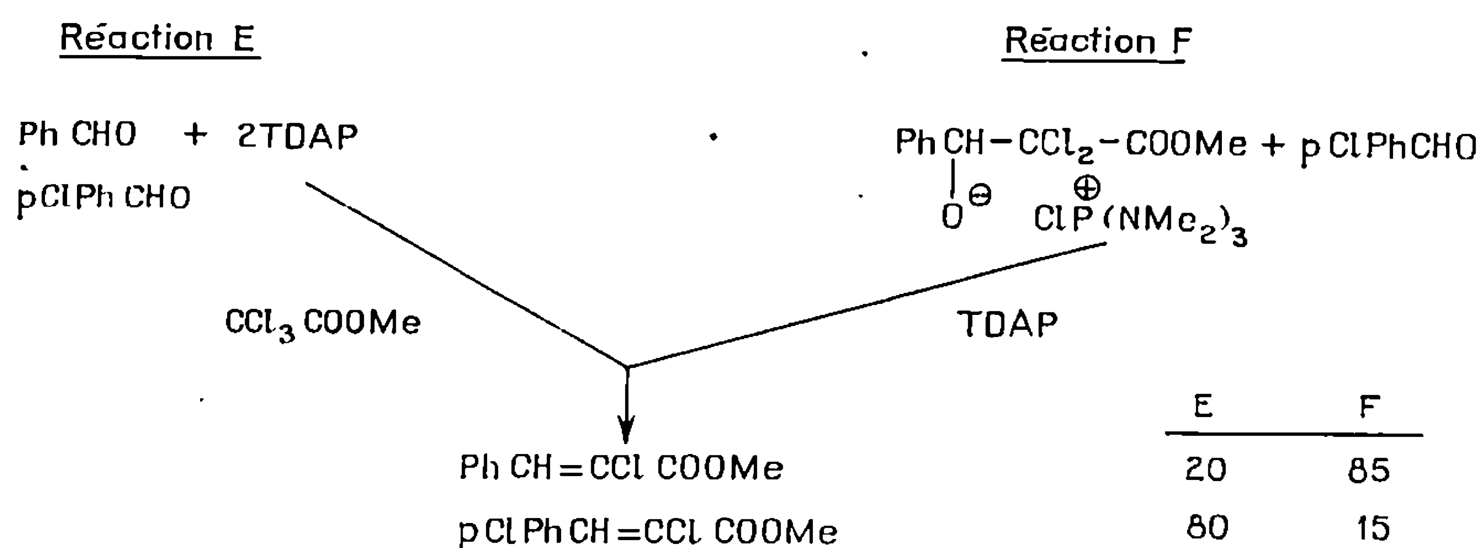


Dans ce dernier cas, l'obtention de l'éthylénique est assujettie à la formation de l'ylure $Ph_3P = CCl—A$ dont l'existence est bien établie.

La comparaison de nos résultats avec ceux des auteurs précédents fait apparaître un certain nombre de différences [formation concurrente d'époxydes, alcoolate (I) intermédiaire] et conduit à envisager un autre mécanisme d'oléfination.

En effet, l'existence et l'importance de l'alcoolate intermédiaire (I) et la formation concurrente d'époxydes rendent douteux l'intervention d'un intermédiaire ylure dans le cas de notre réaction.

Les résultats des deux réactions de compétition suivantes confirment cette hypothèse.



La réaction E (voie directe analogue à la réaction D) fournit un mélange de composés éthyléniques dans un rapport 80/20 en faveur de l'aldéhyde le plus réactif.

Au contraire, au départ de l'alcoolate (I) (réaction F) le rapport est inversé 15/85 : il y a donc rétrogradation partielle de (I).

TABLEAU

R	A	Rdt % en R—CH=C(Cl)(A) formé suivant la réaction D	Rdt% en R—CH—C(Cl)(A) (époxyde, —O—) ou R—CHCl—COA isomère : suivant la réaction B dans CH_2Cl_2	Rdt% en R—CH—C(Cl)(A) (époxyde, —O—) ou R—CHCl—COA isomère : par réaction directe dans CH_2Cl_2
CH_3	CO OCH_3	20	90	60
C_2H_5	»	40	–	80
C_6H_5	»	50	80	–
	CO NMe_2	30	82	–
p-Cl C_6H_4	CO OCH_3	68	–	65
	CO NMe_2	44	–	67
p-$Me_2NC_6H_4$	CO OCH_3	51	–	0 (*)
	CO NMe_2	40	–	0 (*)
p-Me OC_6H_4	CO OCH_3	50	–	–
	CO NMe_2	40	–	–

(*) Dans ce cas, la réaction initiale de piégeage A n'a pas lieu.

La formation de l'ylure $(Me_2N)_3P{=}CCl{-}CO\,O\,Me$, intermédiaire éventuel de la réaction d'oléfination, nécessiterait une rétroaldolisation complète de (I) et l'on devrait observer un rapport proche de celui de la réaction E.

Les pourcentages observés dans la réaction F nous font donc rejeter l'hypothèse de l'intervention d'un intermédiaire ylure. Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore clairement établi. Néanmoins il ne s'agit pas non plus d'une réduction du cycle époxydique (II) par la phosphine : l'action de la TDAP sur (II) ne fournit pas de composé éthylénique.

Nous poursuivons actuellement l'étude de ce mécanisme et de l'influence de la nature du solvant.

Le tableau résume les possibilités synthétiques de cette réaction : orientation sélective vers la formation d'esters et amides glycidiques α-halogénés ou d'esters et amides α-éthyléniques α-halogénés.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) J. Villieras, G. Lavielle, R. Burgada et B. Castro, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1164; J. Villieras, P. Coutrot et J. C. Combret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1250.

(2) J. Villieras, G. Lavielle et J. C. Combret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 898.

(3) J. C. Combret, J. Villieras et G. Lavielle, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1035; G. Lavielle, J. C. Combret et J. Villieras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2047.

(4) Burton et J. R. Greenwald, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1535.

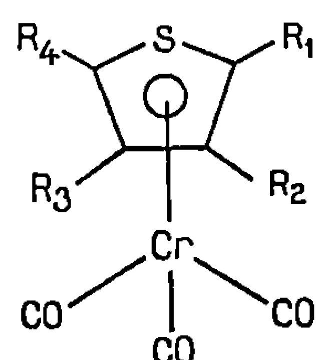
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
Équipe de Recherche associée
au C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés π-arène chrome tricarbonyles en série thiophénique.* Note (*) de Mlle **Catherine Segard**, MM. **Bernard Roques** et **Claude Pommier**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de nouveaux thiophène-chrome tricarbonyles par réaction entre le tris (cyanométhyl) chrome tricarbonyle et divers dérivés substitués thiophéniques.

L'action de dérivés benzéniques sur le chrome hexacarbonyle conduit à la formation de complexes du type *bz*-Cr $(CO)_3$ dans lesquels les liaisons entre le métal et le cycle aromatique font intervenir les électrons π de ce cycle. Nous avons précédemment étudié la synthèse, les spectres de masse et de RMN de benzène chrome tricarbonyles diversement substitués ainsi que la séparation de ces composés par chromatographie en phase gazeuse ([1]).

Tableau I

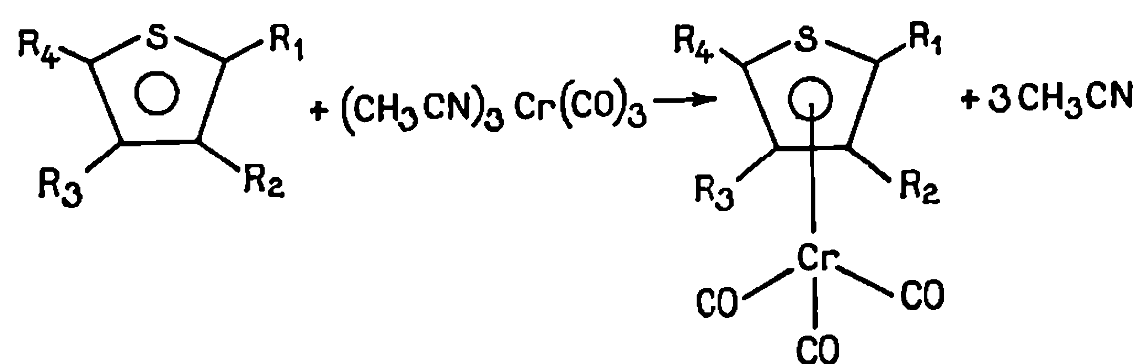


R_1	R_2	R_3	R_4
H	H	H	H
CH_3	H	H	H
C_2H_5	H	H	H
n-C_3H_7	H	H	H
i-C_3H_7	H	H	H
t-C_4H_9	H	H	H
H	CH_3	H	H
H	t-C_4H_9	H	H
CH_3	CH_3	H	H
CH_3	H	CH_3	H
CH_3	H	H	CH_3
H	CH_3	CH_3	H
t-C_4H_9	H	H	t-C_4H_9
CH_3	H	H	OCH_3

Nous décrivons dans cette Note préliminaire la préparation de thiophène chrome tricarbonyles qui sont étudiés par les méthodes physiques mentionnées précédemment.

Le thiophène chrome tricarbonyle a été obtenu pour la première fois par Fischer et Öfele ([2]) par action du thiophène sur Cr $(CO)_6$. Deux autres dérivés, le méthyl-2 et le méthyl-3 thiophène chrome tricarbonyle ont été

décrits plus récemment [3]. Nous avons employé une méthode de préparation utilisant l'action de divers thiophènes substitués sur le tris (cyanométhyl) chrome tricarbonyle selon [4] :



Les composés préparés sont rassemblés dans le tableau I.

Au cours de cette étude chimique, nous avons pu remarquer :

a. que le rendement de la réaction est nettement plus élevé avec des thiophènes portant des substituants à effet + I (CH_3, C_2H_5, ...) et que ce rendement ne semble pas affecté par l'introduction de substituants très encombrants comme les groupes *t*-butyle aussi bien en position 2 qu'en position 3, ce qui est assez inattendu compte tenu de la structure des complexes;

b. que les substituants donneurs par effet mésomère + M (Br, OCH_3) semblent interdire la formation des complexes, à moins de minimiser cet effet + M par introduction d'un substituant à effet + I (cas du méthyl-2 méthoxy-5 thiophène).

On sait en effet d'après l'étude de la structure du thiophène chrome tricarbonyle [5] que les différentes liaisons du métal central se font selon un modèle octaédrique dans lequel l'hétérocycle tout en gardant son caractère aromatique semble exiger une liaison préférentielle chrome-soufre. Ceci implique que la nature et l'encombrement des différents substituants, en particulier en positions 2 et 5, ne provoquent pas de distorsions trop importantes du système hétérocycle-métal tricarbonyle.

Les microanalyses et les spectres de masse et de RMN des composés synthétisés correspondent à ceux attendus et seront publiés par ailleurs. Nous étudions actuellement par des méthodes spectrométriques, en particulier la RMN, les problèmes de la conformation de ces nouveaux composés.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 43, 1971 (sous presse).
(2) E. O. Fischer et K. Öfele, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2395.
(3) A. Mangini et F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 1968, p. 12.
(4) E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Dreiter, H. D. Simmons, K. Sonogashira et S. D. Wild, *J. Organometal Chem.*, 14, 1968, p. 359.
(5) M. F. Bailey et L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1306.

Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, rue Descartes, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de méthyl-4 benzopyryliums à partir des sels de benzopyrylium non substitués en -4.* Note (*) de MM. **Jean Andrieux, Bernard Bodo, Hamilton Cunha** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

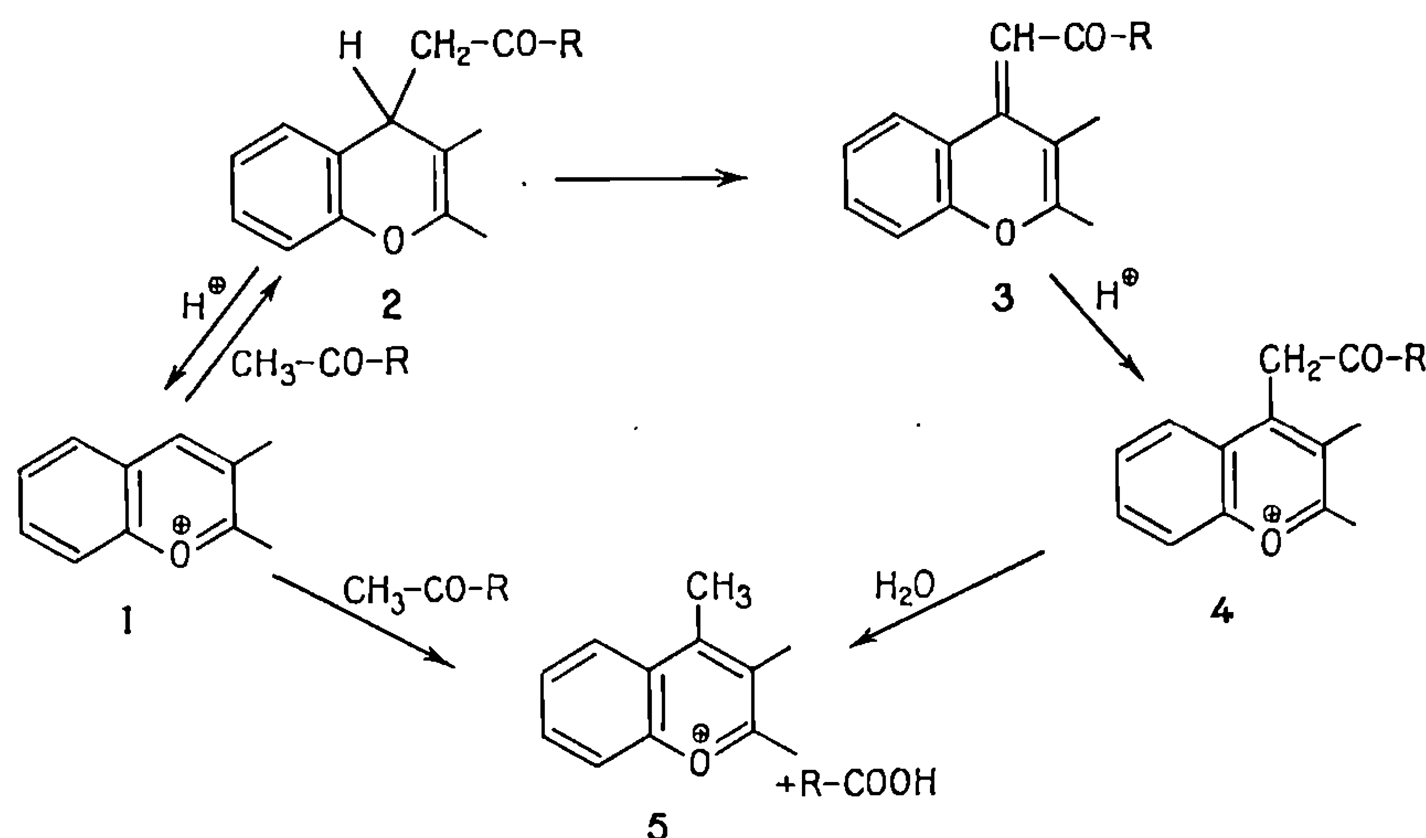
L'oxydation spontanée ou provoquée par le perchlorate de triphényl-méthyle, d'acétonyl- ou phénacyl-4 Δ-2 chromènes **2** donne lieu à la formation d'acétonyl- ou phénacyl-benzopyryliums **4**, intermédiaires plus ou moins stables. Par hydrolyse ceux-ci conduisent à des méthyl-4 benzopyryliums **5**. Cette propriété a ouvert une nouvelle voie de synthèse de méthyl-4 flavylium, méthyl-9 xanthylium et de méthyl-4 benzopyryliums plus complexes.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit que l'acétone ou l'acétophénone réagissait sur un certain nombre de benzopyryliums, permettant d'obtenir des dérivés acétonylés ou phénacylés en position 4,2. Cependant, dans certains cas, le même traitement conduit à la formation du méthyl-4 benzopyrylium **5** ; l'isolement d'intermédiaires devait permettre d'expliquer le processus de cette réaction. Trois étapes essentielles ont été mises en évidence :

— oxydation spontanée des acétonyl **2** en acétonylidène-4 Δ-2 chromènes **3** ;

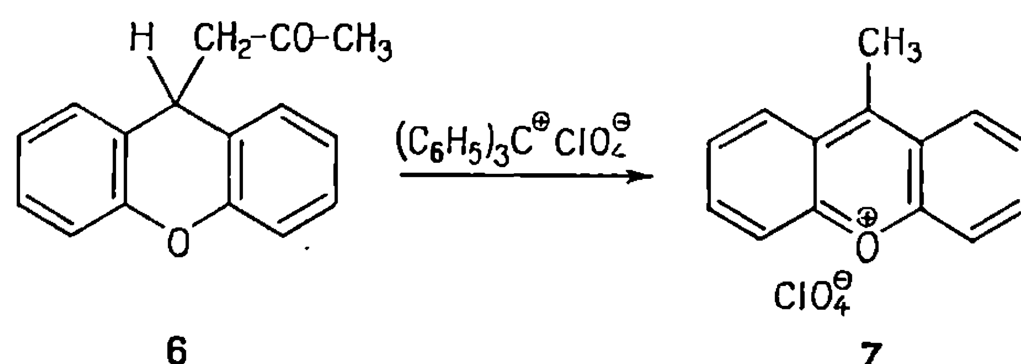
— protonation de **3** donnant **4** ;

— coupure hydrolytique de **4** en méthyl-benzopyrylium **5**.

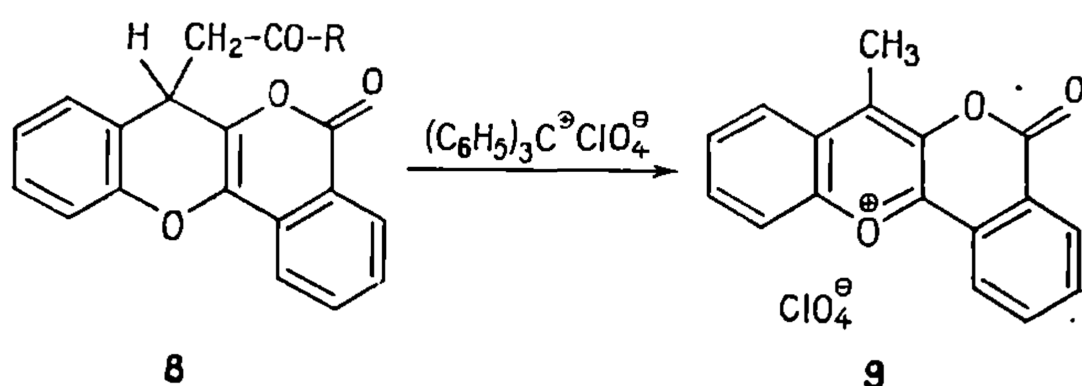


L'acétonyl-9 xanthène **6** (F 103°). Spectre RMN (effectué sur spectrographe Varian A 60) ($CDCl_3$ + TMS réf. interne) : $2{,}03.10^{-6}$, singulet (3 protons), $-CH_3$; $2{,}87.10^{-6}$, doublet, $-CH_2-$, J = 7 Hz ; $4{,}77.10^{-6}$,

triplet, H en -9, J = 7 Hz; 7,1 à $7,7.10^{-6}$, massif (8 protons aromatiques), préparé par action de l'acétone sur le perchlorate de xanthylium ([2]), ne s'oxyde pas spontanément; en milieu acide fort, il est décomposé en xanthylium et acétone. En revanche, oxydé par une quantité équimoléculaire de perchlorate de triphényl-méthyle dans l'acide acétique à l'ébullition, il conduit directement, avec un rendement de 90 %, au perchlorate de méthyl-9 xanthylium **7**, cristallisant dans le milieu par refroidissement. [Microcristaux jaunes, F_{Inst} 240°, décomposition à partir de 200°, litt. ([3]) : 202-204°. Spectre de RMN ($CD\ Cl_3$ + TFA) : $3,74.10^{-6}$, singulet (3 protons), $—CH_3$; 8,12 à $9,15.10^{-6}$, massif (8 protons aromatiques).]



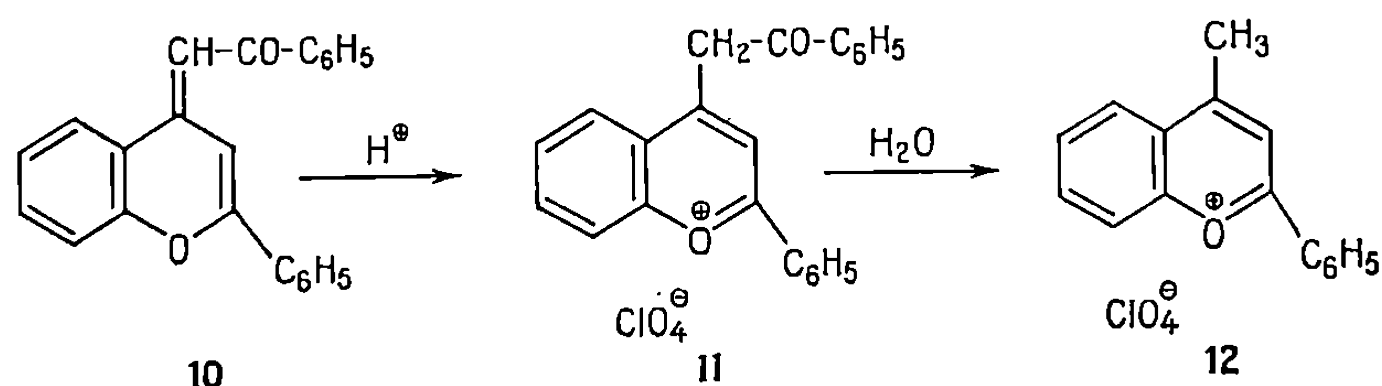
Cette réaction a été étendue à d'autres acétonyl et phénacyl flavènes plus complexes, comme **8** (R = CH_3 et C_6H_5), qui se comportent de façon semblable et donnent, par oxydation, le méthyl-4 benzopyrylium correspondant **9**. Ce composé s'est révélé identique à un échantillon préparé par condensation de l'*o*-hydroxy-acétophénone avec l'isochromanne dione-1.4 en présence d'acide perchlorique anhydre selon une méthode que nous avons décrite ([4]).



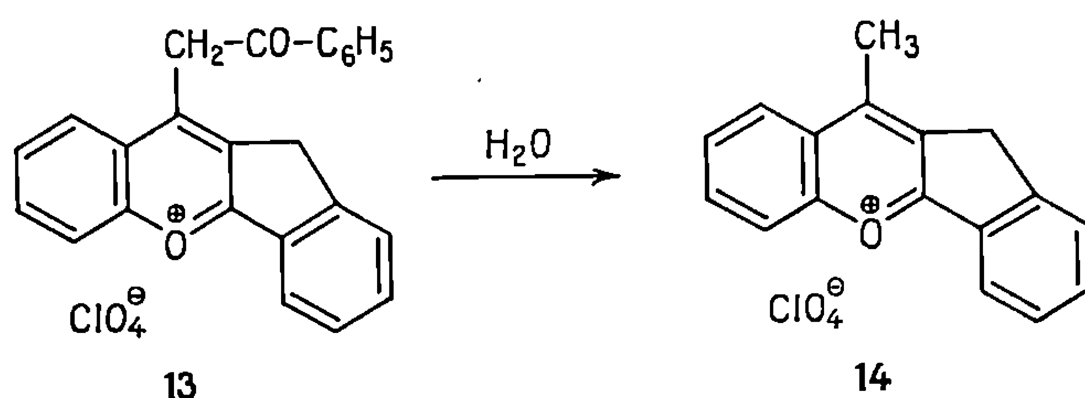
Le phénacylidène-4 flavène **10** (F 128°) peut être obtenu par dismutation du phénacyl-4 flavène en suivant la technique de Hill ([5]). Lorsqu'il est chauffé pendant quelques minutes en solution dans un mélange d'acide acétique et d'acide perchlorique aqueux, il subit également, avec un rendement de 95 %, la coupure en méthyl-4 flavylium **12** [cristaux jaune or, F 210°, décomposition litt. ([6]) : 197-199°]. Spectre de RMN ($CD\ Cl_3$ + TFA) : $3,25.10^{-6}$, singulet (3 protons), $—CH_3$; 7,77 à $8,64.10^{-6}$, massif (10 protons aromatiques).

10 peut être protonné au moyen d'acide perchlorique anhydre dans un mélange d'acide et d'anhydride acétiques à chaud pour donner **11**, stable dans ces conditions, et qui a pu être isolé (microcristaux jaune orangé, F 210°, décomposition). Spectre de RMN ($CD\,Cl_3$ + TFA) : $5{,}47.10^{-6}$, singulet (2 protons), $-CH_2-$; 7,60 à $8{,}80.10^{-6}$, massif (15 protons aromatiques). Spectre infrarouge (pastille K Br), $\nu_{C=O} = 1666\ cm^{-1}$.

Lorsque le perchlorate **11** est placé dans un milieu qui n'est plus anhydre (solution acétique d'acide perchlorique aqueux à 67 %), il se coupe par chauffage pour donner le méthyl-4 flavylium **12**. Ceci montre la nature hydrolytique de cette réaction.



Un autre exemple est fourni par le phénacyl-4 benzopyrylium **13** (microcristaux beiges, F 210°, décomposition). Infrarouge (pastille K Br) $\nu_{C=O} = 1681\ cm^{-1}$. Spectre de RMN ($CD\,Cl_3$ + TFA) : $4{,}46.10^{-6}$, singulet (2 protons) $-CH_2-$; $5{,}52.10^{-6}$, singulet (2 protons) $-CH_2-CO$; 7,74 à $8{,}75.10^{-6}$, massif (13 protons aromatiques), préparé selon la méthode décrite pour l'acétonyl-4 benzopyrylium correspondant ([1]). Chauffé à ébullition dans l'acide acétique en présence d'acide perchlorique aqueux pendant 1 h, il conduit au méthyl benzopyrylium attendu **14**. On isole en outre la quantité stœchiométrique d'acide benzoïque, ce qui confirme la nature hydrolytique de cette rupture carbone-carbone.



Cette réaction permet donc d'obtenir, avec d'excellents rendements, un certain nombre de méthyl-4 benzopyryliums en partant des benzopyryliums correspondants, et constitue une nouvelle méthode de synthèse souvent plus avantageuse que celles précédemment décrites.

Nous nous proposons de la généraliser de façon à introduire en position -4 du benzopyrylium d'autres groupements plus complexes.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) J. Andrieux, J. Aknin, H. Cunha, C. Deschamps-Vallet et D. Molho, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 426.

(2) F. Kröhnke et K. Dickore, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 46.

(3) R. Wizinger et U. Arni, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2309.

(4) J. Andrieux, J. Aknin, C. Deschamps-Vallet et D. Molho, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 90.

(5) D. W. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1255.

(6) R. Wizinger et H. Tobel, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1305.

Laboratoire de Chimie,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,*
75-*Paris,* 5e.

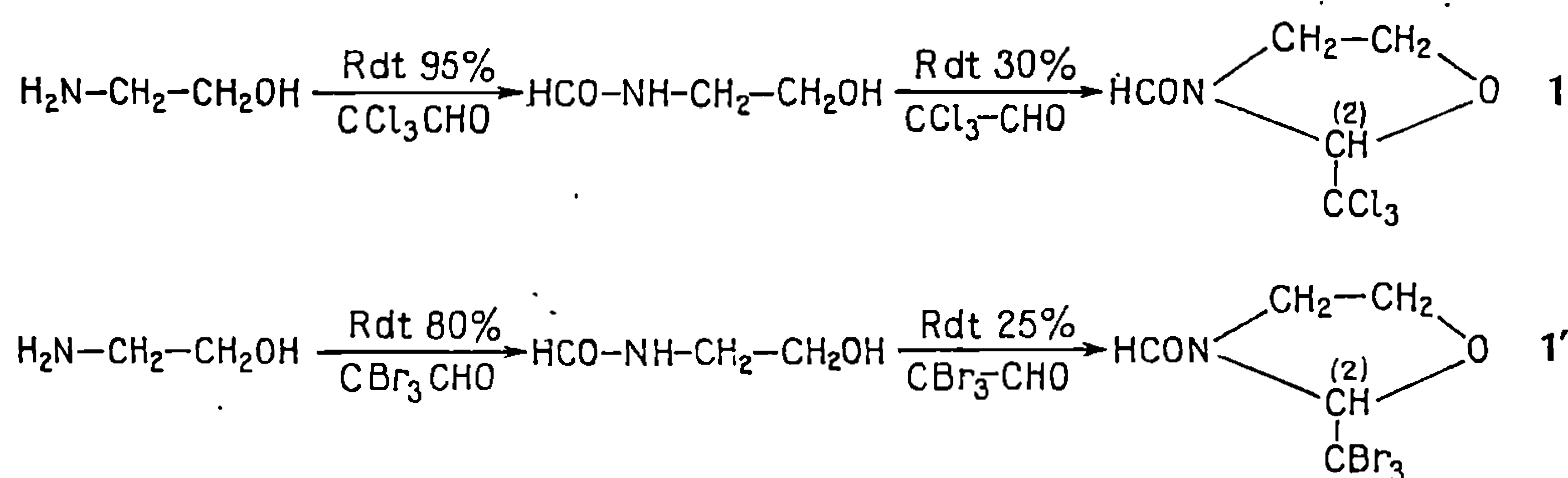
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de trihalogénométhyl-2 oxazolidines par action du chloral ou du bromal sur quelques aminoalcools.* Note (*) de

Mlle **Paulette Lambert**, MM. **Alain Wauquiez** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que le chloral et le bromal permettent, non seulement de formyler des aminoalcools, mais encore de les cycliser en oxazolidines substituées.

La littérature fait mention de la formylation de l'éthanolamine par le chloral ([1]), grâce à la rupture de celui-ci avec formation de chloroforme. Mais en présence d'un excès de chloral, nous avons noté la formation de trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine. Nous avons de plus constaté que le bromal conduit lui aussi au dérivé formylé et à une oxazolidine.

Ainsi, avec l'éthanolamine, le chloral ou le bromal conduisent au N-formyéthanolamine puis respectivement à la trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine **1** ou tribromométhyl-2 formyl-3 oxazolidine **1'**.

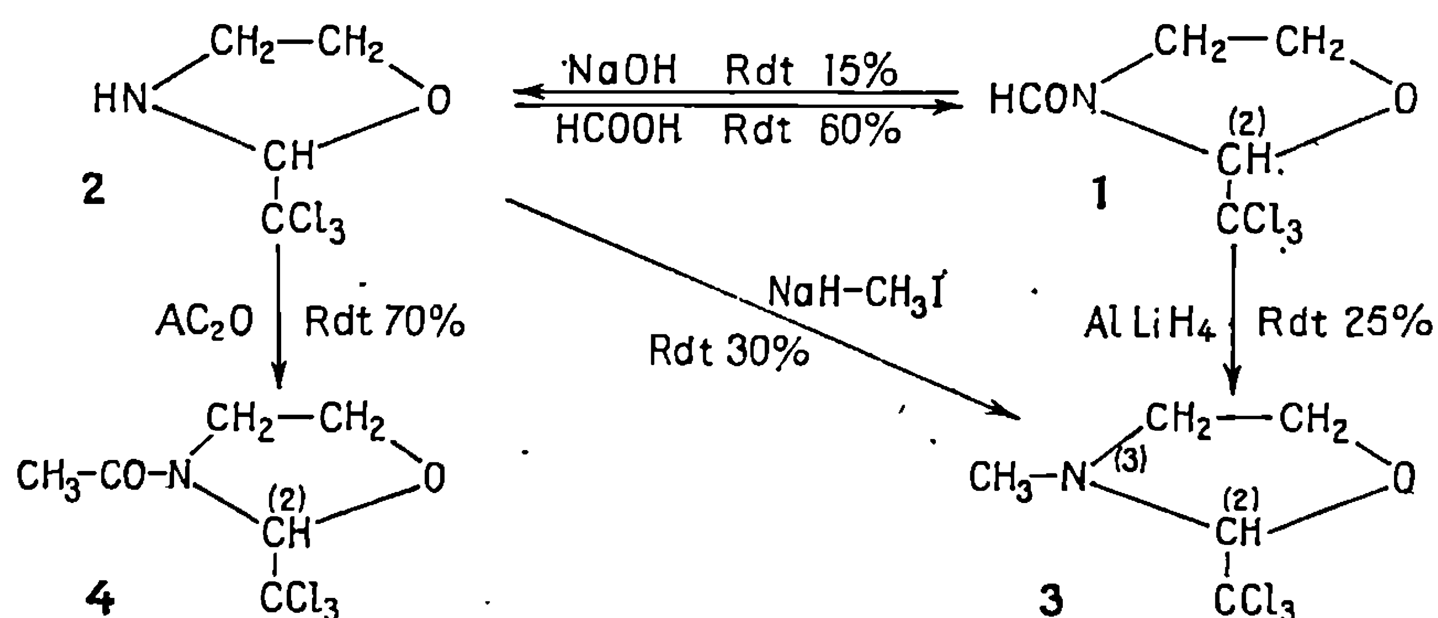


La synthèse de la trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine a été réalisée par formylation classique de la trichlorométhyl-2 oxazolidine déjà connue ([2]).

La trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine se prête à la réduction, l'alkylation et l'acétylation. La déformylation de cette oxazolidine est possible par l'hydrure de sodium ([3]). La réduction du groupe formyle est possible par l'hydrure double de lithium-aluminium ([4]). L'acétylation se fait directement par l'anhydride acétique à chaud sur la trichlorométhyl-2 oxazolidine, avec de très bons rendements ([5]).

Le bromal réagit sur la N-formyléthanolamine pour conduire à la tribromométhyl-2 formyl-3 oxazolidine. Il faut noter que ce dernier composé est également obtenu avec de bons rendement, par action directe de 2 moles de bromal sur 1 mole d'éthanolamine en présence d'acide acétique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *La formylation par le chloral* s'effectue en faisant réagir mole à mole l'aminoalcool et l'hydrate de chloral. Ce dernier est ajouté par petites quantités à l'aminoalcool sous agitation, en modérant la réaction dans un bain d'eau froide. On termine la réaction par 30 mn de chauffage à reflux du chloroforme formé.



La formylation par le bromal s'effectue sensiblement de la même façon. En début de réaction, il faut éviter tout échauffement qui favoriserait une polymérisation.

PRÉPARATION DE LA TRICHLOROMÉTHYL-2 FORMYL-3 OXAZOLIDINE **1**.

a. Directement à partir de la formyléthanolamine :

Formyléthanolamine : 1 mole; hydrate de chloral : 1 mole.

Chauffage au bain marie : 1 h, puis 3 h à reflux. $\acute{E}_{20}$ 170-175°; F 85°,5 (cyclohexane); Rdt 35 %.

Analyse : $C_5H_6O_2NCl_3$, calculé %, N 6,37; Cl 48,21; trouvé %, N 6,35; Cl 48,23.

RMN : H (ald.), singulet, $8,2.10^{-6}$; H (2), singulet, $5,5.10^{-6}$, méthylènes, massif, 3,5 à $4,7.10^{-6}$.

b. Par formylation de la trichlorométhyl-2 oxazolidine :

Trichlorométhyl-2 oxazolidine : 1 mole; acide formique : 1 mole.

Chauffage à reflux après addition de l'acide formique durant 30 mn. Distillation. Rdt 60 %.

PRÉPARATION DE LA TRIBROMOMÉTHYL-2 FORMYL-3 OXAZOLIDINE **1'**.

a. A partir de la formyléthanolamine :

Formyléthanolamine : 0,05 mole; bromal : 0,05 mole.

Chauffage au bain-marie (70-80°) 1 h. Dissolution dans le chloroforme et lavage à l'eau. Séchage et élimination du solvant sous vide à température ambiante. F 125°; Rdt 25 %.

Analyse : $C_5H_6O_2NBr_3$, calculé %, C 17,04; H 1,70; N 3,93; O 9,09; Br 68,12; trouvé %, C 16 84; H 1,57; N 3,99; O 9,04; Br 68,29.

RMN : H (ald.), singulet, $8,62.10^{-6}$; H (2), singulet $5,75.10^{-6}$, méthylènes, massif, 3,65 à $4,7.10^{-6}$.

b. Directement à partir de l'éthanolamine :

Éthanolamine : 0,05 mole; acide acétique : 0,05 mole; bromal : 0,1 mole.

L'acide acétique est additionné à froid à l'éthanolamine, puis l'on ajoute le bromal et l'on chauffe au bain-marie (60-70°) 1 h. Rdt 42 %.

Préparation de l'hémiacétal.

N-méthyl N-formyl (hydroxy-1 trichloro-2.2.2 éthoxy)-2 éthylamine.

A partir de la N-méthyl N-formyléthanolamine :

N-méthyl N-formyléthanolamine : 0,1 mole; chloral anhydre : 0,1 mole.

Addition lente du chloral avec agitation. Dissolution dans le chloroforme et lavage à l'eau. Séchage. Élimination à température ambiante et sous vide du solvant. Rdt. de l'ordre de 10 %; liquide se décomposant à la distillation.

Spectre RMN : H (—OH), doublet, $6,7.10^{-6}$; H (—CH), doublet, 5.10^{-6}.

Échange à l'eau lourde : disparition de H (—OH); H (—CH), singulet affiné.

Préparation de la trichlorométhyl-2 oxazolidine **2** :

a. CH_3COOH (1 mole) ajoutée lentement à froid à l'éthanolamine (1 mole); puis addition de CCl_3CHO (1 mole). Chauffage 2 h à reflux.

$É_{16}$ 116-118°; F 75° (cyclohexane); Rdt 90 %.

b. Par réduction de la trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine :

Trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine **1** : 0,05 mole; Na H : 0,05 mole.

Sur l'hydrure de sodium en suspension dans le dioxanne, on verse l'oxazolidine formylée, elle-même en solution dans le dioxanne. Reflux 3 à 5 h. jusqu'à l'arrêt de dégagement gazeux. Hydrolyse. Extraction à l'éther. Rdt 15 %.

Préparation de la trichlorométhyl-2 méthyl-3 oxazolidine **3** :

a. Par méthylation de la trichlorométhyl-2 oxazolidine.

Trichlorométhyl-2 oxazolidine **2** : 0,05 mole; Na H : 0,05 mole; CH_3I : 0,05 mole.

L'hydrure de sodium réagit sur l'amine dissoute dans le dioxanne pour donner le dérivé sodé. Puis après addition de l'iodure de méthyle, chauffage à reflux 3 h. Hydrolyse. Extraction sélective au chloroforme. Liquide se décomposant à la distillation. Rdt 30 %.

RMN : H (2), singulet, $4{,}7.10^{-6}$; méthylènes, massif, 3,4 à $4{,}4.10^{-6}$; CH_3 (3), singulet, $2{,}9.10^{-6}$.

b. Réduction de la trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine par hydrure double d'aluminium qui transforme le groupement CHO en radical méthyle.

Trichlorométhyl-2 formyl-3 oxazolidine : 1/20 mole; Al Li H_4 : 1/40 mole.

Sur une solution éthérée d'oxazolidine formylée est ajouté l'hydrure double en suspension dans l'éther. Chauffage 1 h à reflux. Hydrolyse. Extraction au chloroforme. Rdt 20 %.

PRÉPARATION DE LA TRICHLOROMÉTHYL-2 ACÉTYL-3 OXAZOLIDINE **4**.

A partir de la trichlorométhyl-2 oxazolidine :

Trichlorométhyl-2 oxazolidine **2** : 0,05 mole; anhydride acétique : 0,05 mole.

On utilise la méthode classique d'acétylation.

$É_{15}$ 164-166°; F 86°; Rdt 90 %.

RMN : H (2), singulet, $6{,}1.10^{-6}$; méthylènes, massif, 3,9 à $4{,}7.10^{-6}$; CH_3, singulet, $2{,}3.10^{-6}$.

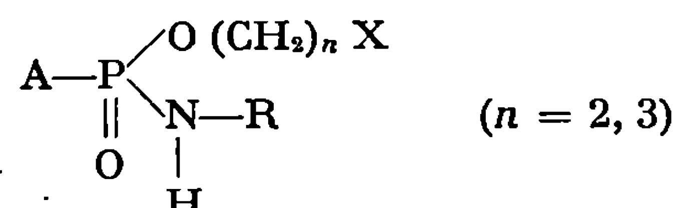
(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) F. F. BLICKE et CHI JUNG LU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3933.
(2) W. RUSKE et J. HARTMANN, *J. Prakt. Chem.*, 18, nos 3-4, 1962, p. 146.
(3) J. C. POWERS et R. SEIDNER et T. G. PARSONS, *Tetrahedron*, 22, 1965, p. 1713.
(4) V. M. MICOVIC et M. L. MIKAILOVIC, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1190.
(5) F. D. CHATTAWAY, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 494.

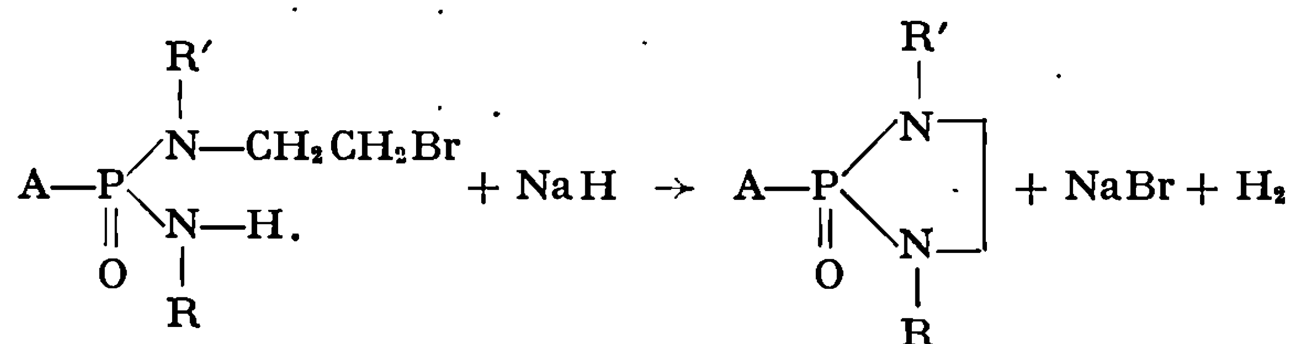
Laboratoire de Chimie organique,
Institut Catholique,
12, *rue Cassette*, 75-*Paris*, 6e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphoramides ω-halogénés. Synthèse d'oxo-2 oxazaphospholane-1.3.2 et d'oxo-2 oxazaphosphorinanne-1.3.2.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac, Michel Dreux** et **Jacques Chenault**, présentée par M. Henri Normant.

Les oxazaphospholanes et les oxazaphosphorinannes substitués à l'azote sont obtenus par action de l'hydrure de sodium sur des monophosphoramides halogénés

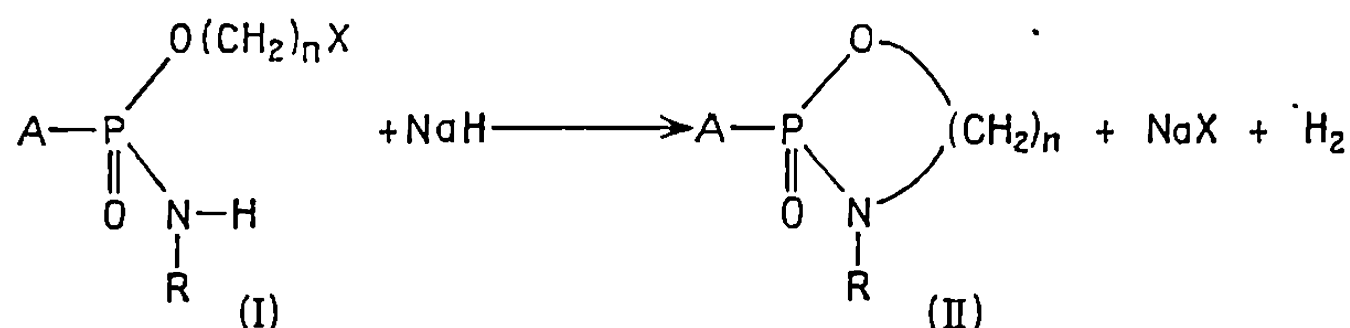


Lors d'une Note précédente ([1]) nous avons décrit une nouvelle méthode de synthèse de diazaphospholannes obtenus par cyclisation de diphosphoramides β-bromés, en présence d'hydrure de sodium, dans le benzène ou le tétrahydrofuranne (THF) suivant la réaction A :



Réaction A

Nous envisageons ici une étude identique mettant en jeu des monophosphoramides possédant un groupement ω-halogéno-alkylphosphate (I) qui conduisent après cyclisation aux hétérocycles correspondants, oxazaphospholannes et oxazaphosphorinannes, suivant la réaction B :

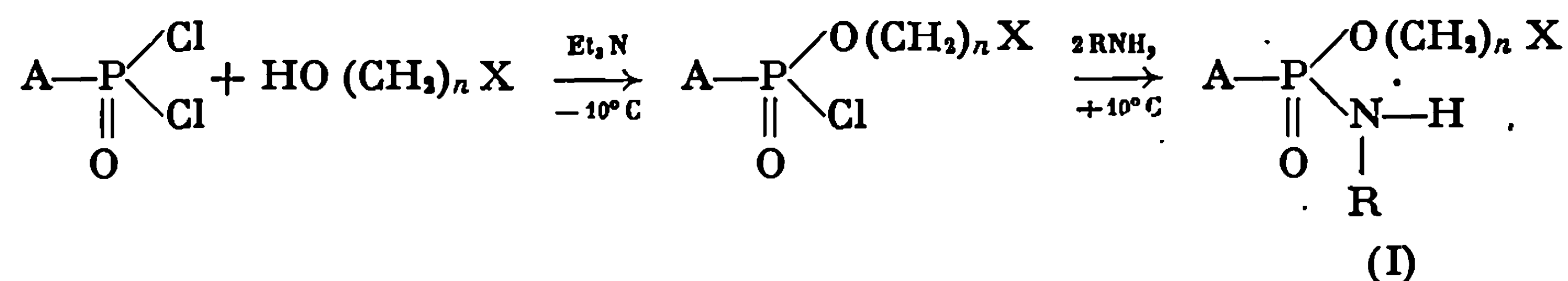


Réaction B

D'une manière générale, les hétérocycles phosphorés (II) sont préparés par action d'un aminoalcool, soit sur un dichlorophosphate ([2]), soit sur

un dichlorophosphite [3]; dans ce dernier cas, on oxyde ensuite le dérivé trivalent obtenu.

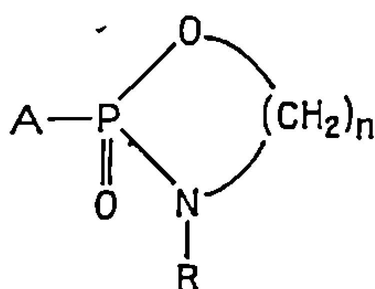
Les monophosphoramides (I) sont obtenus directement par condensations successives sur un alkyl ou aryl-dichlorophosphate, d'un alcool ω-halogéné et d'une amine primaire, puis lavage à l'eau du milieu réactionnel.



A = C_2H_5O, C_6H_5O.
R = CH_3, C_2H_5, etc. X = Br, Cl ; n = 2, 3.

Ces composés, de préparation aisée, sont isolés avec des rendements de l'ordre de 90 %. Leurs analyses centésimales, les spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire du proton et du ^{31}P sont satisfaisants; aussi les utilise-t-on sans purification ultérieure.

Tableau



A	R	n	É (°C/10^{-2} mm Hg)	Rdt (%)	^{31}P (10^{-6})
C_2H_5O.....	C_2H_5	2	75	40	—20
	iso-C_3H_7	–	80	15	—18
	C_3H_7	–	87	45	—20,2
	iso-C_4H_9	–	84	35	—20,8
C_6H_5O.....	iso-C_3H_7	–	125	50	—14,7
	iso-C_4H_9	–	125	45	—16,2
C_2H_5O.....	C_3H_7	3	92	35	— 4,5
	iso-C_3H_7	–	87	33	— 3,6
C_6H_5O.....	C_2H_5	–	130	54	Très voisins
	iso-C_3H_7	–	134	56	de
	iso-C_4H_9	–	134	63	H_3PO_4
	C_4H_9	–	144	45	–

Leur cyclisation est réalisée en présence d'hydrure de sodium dans le benzène suivant la réaction B. Quel que soit l'halogène X (Cl ou Br) nous n'avons pas observé de modifications du rendement en hétérocycle; au

cours de notre étude nous avons employé des alcools β et γ-chlorés. Nous donnons dans un tableau général les résultats obtenus. Son examen appelle plusieurs remarques.

Si nous comparons les rendements en composés cycliques, ils sont toujours plus faibles lorsque $n = 2$. Les monophosphoramides halogénés (I), après métallation à l'azote, évoluent soit vers la substitution du chlore et la formation de l'hétérocycle, soit vers l'attaque du proton en α de l'oxygène et la formation d'éthylénique. Cette deuxième réaction dont l'apparition dépend à la fois de A et de la longueur de la chaîne carbonée, nous l'observons essentiellement avec les phosphoramides β-halogénés ($n = 2$) qui, seuls, donnent l'éthylénique en notable proportion par rapport à l'hétérocycle. Un solvant basique, le tétrahydrofuranne (THF) par exemple, favorise cette réaction. L'examen infrarouge du produit de distillation montre une bande de faible intensité caractéristique du groupement >P (O) NH à 3 300-3 200 cm^{-1}.

Nous notons que la réaction ne semble pas être affectée par l'encombrement stérique de l'amine; les rendements observés ne sont pas suffisamment différents pour retenir ce facteur.

Par contre, le choix du substituant A porté par le phosphore est important. S'il est électronégatif, il augmente l'effet attracteur d'électrons du groupement phosphoryle. La réaction sera donc satisfaite en choisissant des substituants A peu donneurs et l'attaque du proton lié à l'azote se fait alors rapidement. De tels substituants stabilisent l'anion $\overline{N}$ et régularisent l'attaque nucléophile sur le carbone porteur de l'halogène.

Effectivement, nous avons toujours de meilleurs rendements en produits cycliques lorsque $A = C_6H_5O$.

Le dernier facteur que nous ayons examiné est la température. A température ambiante dans le benzène nous n'observons aucun dégagement d'hydrogène. En opérant entre 50 et 70°C, les rendements en produits cycliques sont relativement constants. Il nous est difficile de dégager une conclusion nette, les résultats en fonction de la température n'étant pas toujours reproductibles. Toutefois, les températures élevées semblent favoriser la formation d'éthyléniques : on note expérimentalement la présence de fortes proportions de résines dues probablement à des polymérisations.

Ces diverses considérations nous amènent à réaliser la cyclisation des monophosphoramides (I) dans le benzène à 50°C. La réaction achevée, on hydrolyse à froid et purifie soigneusement par distillation les produits obtenus. Ceux-ci sont caractérisés par l'analyse centésimale, leurs spectres infrarouge, de résonance magnétique du proton et du ^{31}P. Les valeurs de ^{31}P sont données dans le tableau précédent; la référence externe utilisée est H_3PO_4, les déplacements sont comptés positivement vers les champs

forts et les spectres sont réalisés avec les liquides purs ou avec les solides en solution dans le benzène. Une étude plus détaillée des spectres est actuellement en cours.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) P. SAVIGNAC et J. CHENAULT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2164.

(2) H. ARNOLD et F. BOURSEAUX, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 539; R. FUSCO et G. M. BERTULLI, *Chim. e. Ind.*, 37, 1955, p. 849; K. H. FEL'DMAN et A. I. BERLIN, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 1604; R. K. VALETDINOV, E. V. KUZNECOV et I. E. BEKETOVA, *Ibid.*, 38, 1968, p. 581.

(3) T. MUKAIYAMA et Y. YOKOTA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 858; T. MUKAIYAMA et Y. KODAIRA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 1297; Y. KODAIRA et T. MUKAIYAMA, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 2903.

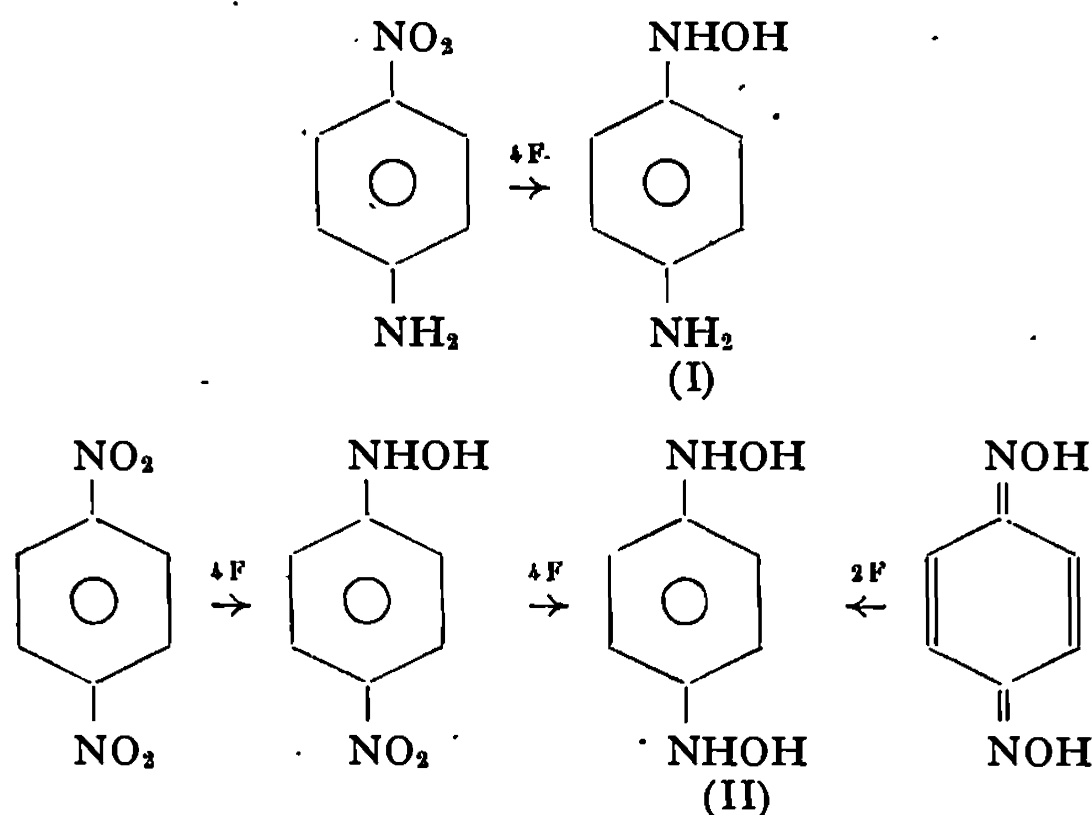
Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e
et *Centre Marcel-Delépine,*
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.,
45-*Orléans-la-Source, Loiret.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le comportement de deux phénylhydroxylamines instables et leur rôle dans les réductions électrochimiques.* Note (*) de M. **André Darchen**, présentée par M. Henri Normant.

Étude des mécanismes de réduction sur cathode de mercure, de la *p*-nitraniline, du *p*-dinitrobenzène, de la *p*-nitrophénylhydroxylamine et de la *p*-benzoquinonedioxime. L'hydroxylamine-amine ou la dihydroxylamine transitoirement formées subissent d'abord une déshydratation, suivie de réactions d'oxydoréduction en solution.

Le stade ultime de la réduction électrochimique du *p*-dinitrobenzène, dans différents milieux hydroorganiques, est toujours la *p*-phénylènediamine [(1), (2), (3)]. Sur cathode de mercure, le seul intermédiaire que l'on ait pu isoler est la *p*-nitrophénylhydroxylamine (1). La littérature signale bien la formation de composés transitoires aisément réductibles [(3), (4)] mais ne fait pas mention du rôle de la dihydroxylamine correspondante (N, N'-dihydroxy *p*-phénylènediamine). Cette dernière est pourtant un intermédiaire probable de la réduction, puisque l'on n'obtient pas de *p*-nitraniline.

Par analogie avec les conclusions de nos études sur le comportement des *p*- et *o*-hydroxyphénylhydroxylamines (5), nous avons pensé que la *p*-dihydroxylamine jouait un rôle déterminant dans le mécanisme d'obtention de la diamine finale. Chemin faisant, nous avons été conduit à étendre nos investigations aux réductions de la *p*-nitraniline (6) et de la *p*-benzoquinonedioxime; en ce qui concerne ce dernier composé, nous n'avons eu connaissance que très tardivement de travaux antérieurs (7), qui sont en accord avec nos propres résultats.



Les composés suivants ont donc été étudiés : la *p*-nitraniline, réductible en hydroxylamine-amine (I); le *p*-dinitrobenzène, la *p*-nitrophénylhydroxylamine et la *p*-benzoquinonedioxime, tous plus ou moins directement réductibles en dihydroxylamine (II).

1. Études polarographiques. — L'analyse de la hauteur des vagues polarographiques, sur gouttes de mercure, a été effectuée en milieu aqueux pur ou faiblement éthanolique. Les hydroxylamines (I) et (II) sont instables quel que soit le pH, mais comparativement plus stables (et non réductibles) en milieu neutre ([5]). La réduction du *p*-dinitrobenzène, par exemple, est incomplète dans ces conditions, la hauteur totale des deux vagues polarographiques correspondant à peine à 10 F ([1]).

Le substituant *p*-NH_2 est, *a priori*, plus donneur que le substituant *p*-NHOH : l'hydroxylamine-amine (I) est moins stable que la dihydroxylamine (II). Ainsi, la *p*-nitraniline se réduit directement à 6 F

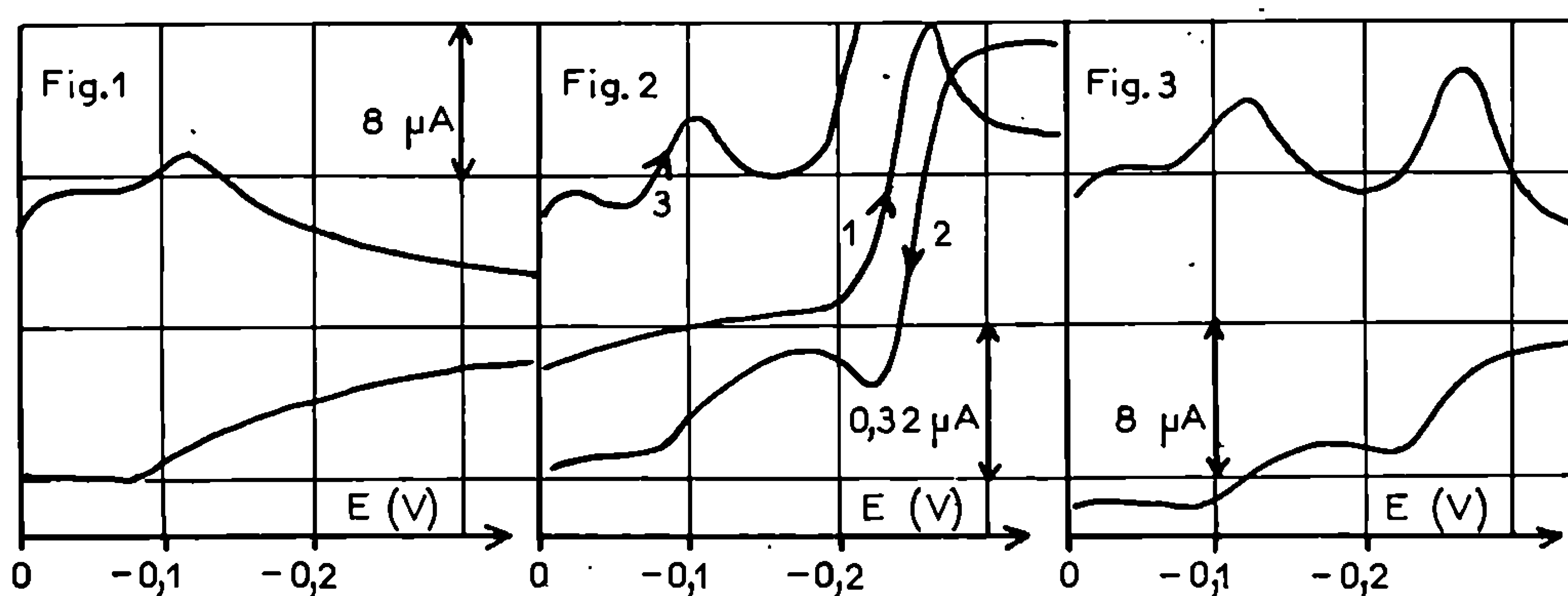


Fig. 1, 2, et 3. — Solvant : (HCH_3 CO_2 0,5 M + Na CH_3 CO_2 0,5 M) 80 % + éthanol 20 %. Concentrations : 2.10^{-4} $M.l^{-1}$. Le balayage des potentiels est effectué entre 0 et — 1 V E. C. S.; seule est représentée la partie intéressante de la figure. 1 : *p*-nitraniline vitesse de balayage $v = 10$ $V.s^{-1}$; 2 : *p*-benzoquinonedioxime; $v \doteq 1$ $V.s^{-1}$. Trois premiers balayages; la variation de v par rapport à la figure 1 déplace légèrement les pics; 3 : *p*-nitrophénylhydroxylamine; $v = 10$ $V.s^{-1}$.

dans tout le domaine de pH ([8]), alors que la dioxime, pour des pH compris entre 6 et 10 environ, est incomplètement réduite (hauteur de la vague inférieure à 6 F) ([7]).

Le caractère cinétique des vagues est d'ailleurs plus nettement perçu si, au lieu de travailler en polarographie classique (période de chute des gouttes : $\tau = 4$ à 5 s), on utilise un dispositif à marteau ($\tau \lessapprox 0,4$ s). La hauteur de la vague obtenue peut alors être inférieure à 6 F pour la *p*-nitraniline, et même à 4 F pour la dioxime, surtout si l'on opère en présence d'éthanol.

2. Voltammétrie cyclique. — Quelques études utilisant la technique de la voltammétrie cyclique ont déjà été publiées sur le sujet, mais pour des conditions limitées de pH ou des vitesses de balayage des potentiels relativement faibles. Nos résultats complètent et généralisent les conclusions antérieures; les domaines de pH intéressants sont d'autant plus étendus que la vitesse de balayage est plus grande.

La *p*-nitraniline ([6]) se réduit d'abord en *p*-aminohydroxylamine (I), identifiée par le fait qu'elle est oxydable réversiblement (*fig.* 1) en *p*-nitroso-

aniline, à des potentiels très inférieurs à ceux qui correspondent à l'oxydation de la *p*-phénylènediamine en *p*-benzoquinonediimine.

La *p*-quinonedioxime est réductible réversiblement (*fig.* 2) en dihydroxylamine (II). Après un balayage aller-retour, on observe la présence d'un produit plus réductible que le composé de départ ([7]), que nous identifions, par comparaison avec la figure 1, à la *p*-nitrosoaniline.

La *p*-nitrophénylhydroxylamine (*fig.* 3) est d'abord réduite en dihydroxylamine (II), oxydable réversiblement en dioxime. On note encore la formation de *p*-nitrosoaniline.

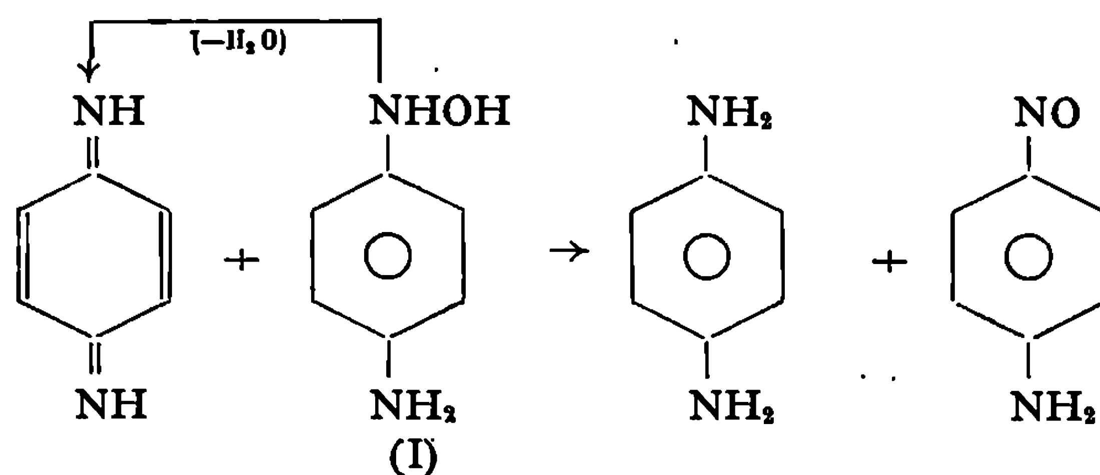
Les mêmes conclusions résultent de l'étude du *p*-dinitrobenzène ([2]); dans ce cas, la formation de *p*-nitrosoaniline a déjà été mentionnée, mais sans explication ([4]). Le domaine de pH utilisable est plus restreint que précédemment car la vague de réduction de la dioxime se confond, en milieu neutre, avec la première vague du *p*-dinitrobenzène.

3. Réductions a potentiel controlé. — Mis à part le cas du *p*-dinitrobenzène, dont la réduction en cellule peut s'arrêter à la *p*-nitrophénylhydroxylamine ([1]), l'électrolyse des composés étudiés conduit toujours à une réduction totale en *p*-phénylènediamine, quels que soient le pH de la solution et le potentiel imposé à l'électrode.

Dans les milieux hydroalcooliques sensiblement neutres, les hydroxylamines intermédiaires (I) ou (II) diffusent cependant en partie dans la solution, avant décomposition. Leur évolution, indépendante de la réaction d'électrode, peut alors être suivie par des mesures polarographiques annexes. En confirmation des études précédentes, on observe, dans tous les cas, la présence transitoire de *p*-nitrosoaniline, toujours plus réductible que le produit de départ. Nous n'avons pas cherché à séparer ce composé, mais il semble qu'il corresponde au produit isolé à l'état de traces par Castetbon ([7]) (λ_{max} = 415 nm), lors de l'électrolyse de la dioxime.

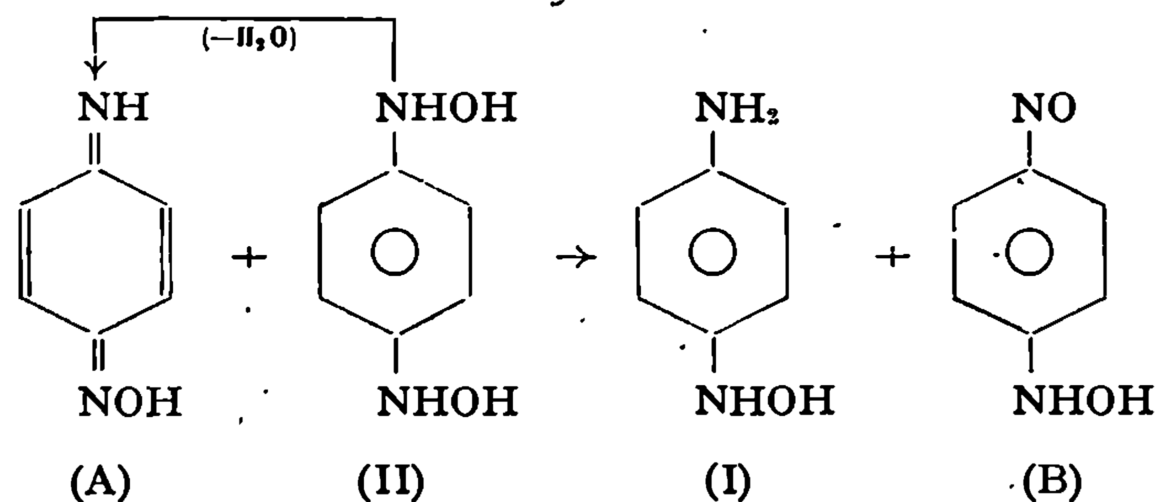
Si la réduction porte sur la *p*-nitrohydroxylamine, on constate en outre la présence de dioxime dans la solution.

4. Conclusion. — La formation de *p*-nitrosoaniline lors de la réduction de la *p*-nitraniline ne peut résulter seulement d'une déshydratation de l'hydroxylamine-amine transitoire ([3]). En admettant cette réaction initiale, et par analogie avec le cas des *o*- et *p*-nitrophénols ([5]), nous suggérons qu'il intervient ensuite une réaction d'oxydo-réduction en solution, entre deux



systèmes rapides. Le bilan global est finalement équivalent à la dismutation de l'hydroxylamine (I).

Si la dihydroxylamine (II) est un stade de réduction intermédiaire, elle évolue selon un mécanisme parallèle :



La forme quinonimine oxime (A), résultant de la déshydratation de (II) a déjà été envisagée ([9]); elle est tautomère de la *p*-nitrosoaniline, dont la formation résulte également de l'évolution ultérieure de (I). La forme (B) est tautomère de la quinonedioxime, que l'on peut ainsi observer en solution.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) A. Tallec, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 155; 4, 1969, p. 67.
(2) W. Kemula, Z. Kublik et R. Cyranski, *Roczn. Chem.*, 36, 1962, p. 1349.
(3) L. Holleck et M. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 56 et 1039.
(4) Z. Kublik et R. Cyranski, *Bull. Acad. Pol. Se.*, Série Sciences chimiques, 10, 1962, p. 131.
(5) A. Darchen, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) W. Kemula et Z. Kublik, *Nature*, 182, 1958, p. 793.
(7) A. Castetbon, *Thèse de 3e cycle*, Pau, 1969.
(8) D. Stocesova, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 14, 1949, p. 615.
(9) C. L. Perrin, *Progr. phys. org. Chem.*, 3, 1965, p. 252.

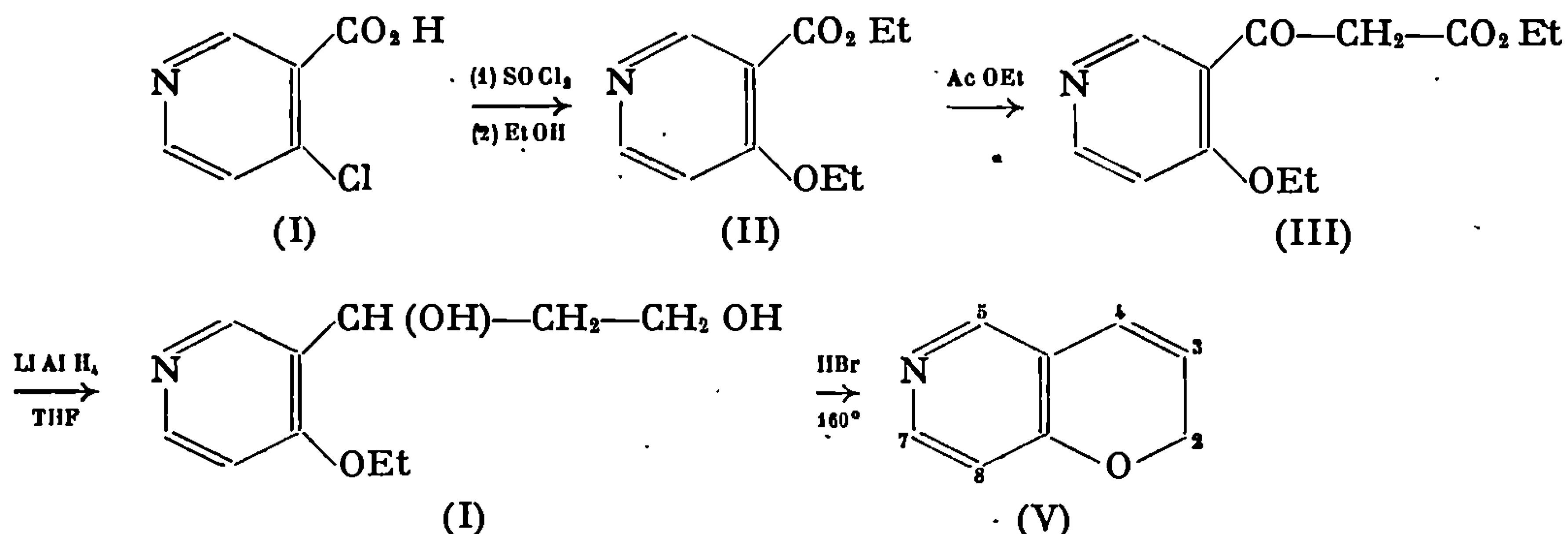
Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hétérocycles fondamentaux : la 2 H-pyranno-[3.2-c] pyridine et la furo-[3.2-c] pyridine.* Note (*) de MM. **Gérard Lhommet**, **Henri Sliwa** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse des 2 H-pyranno- et furo-[3.2-c] pyridines au départ de l'acide chloro-4 nicotinique.

L'un de nous [1] a déjà décrit la synthèse d'hétérocycles fondamentaux comportant l'accolement d'un hétérocycle oxygéné à la pyridine : les 2 H-pyranno- et furo-[2.3-*b*] pyridines. Nous avons généralisé la méthode de préparation de ces hétérocycles à la série [3.2-*c*].

a. Synthèse de la 2 H-pyranno-[3.2-*c*] pyridine. — La synthèse de ce nouvel hétérocycle a été réalisée en créant le cycle pyrannique au départ d'une pyridine 3.4-disubstituée, l'acide chloro-4 nicotinique (I) obtenu à partir de la β-picoline (Rdt 25 %) [2]. Par action successive de $SOCl_2$ et de l'éthanol à reflux, l'acide (I) est transformé en éthoxy-4 nicotinoate d'éthyle (II). Par condensation selon Claisen avec l'acétate d'éthyle, en présence de sodium (II) conduit à l'(éthoxy-4 nicotinoyl) acétate d'éthyle (III). Ce dernier en solution dans le THF, est réduit par l'aluminohydrure de lithium en (éthoxy-4′ pyridyl-3′)-1 propanediol-1.3 (IV), qui, en milieu acide est cyclisé en 2 H-pyranno-[3.2-*c*] pyridine (V).



La structure de (V) a été confirmée par infrarouge, ultraviolet et RMN :

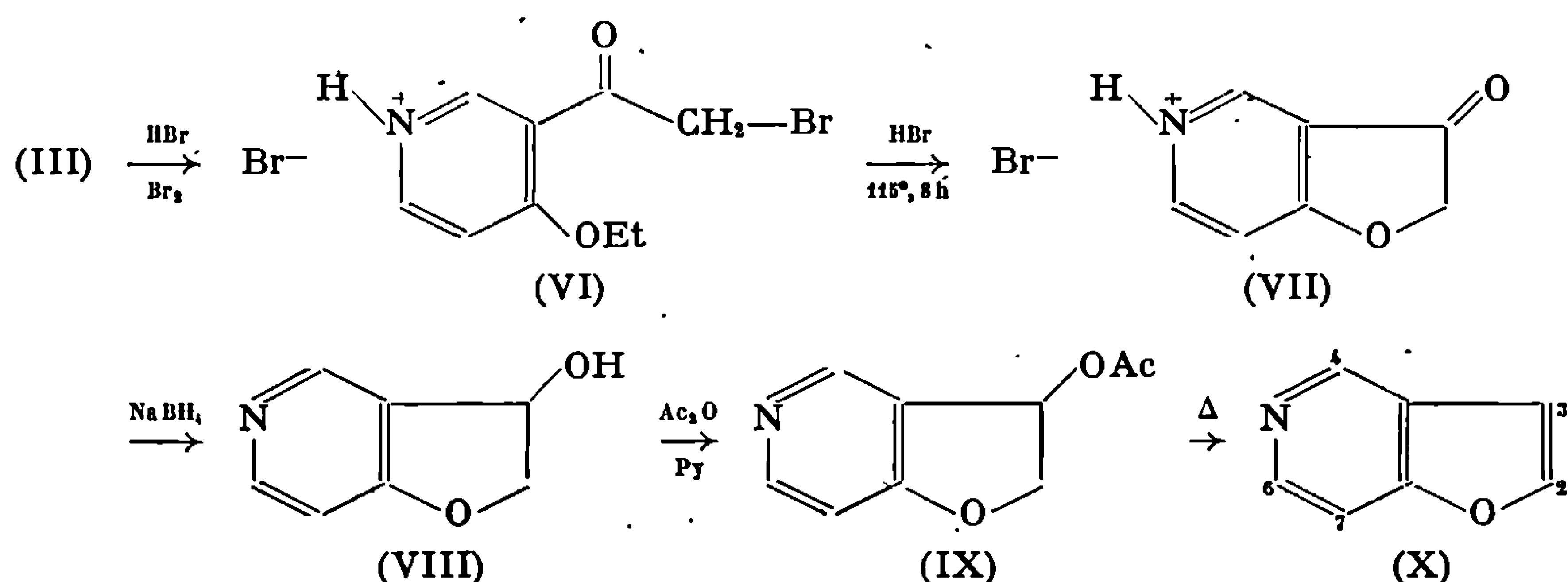
Infrarouge (cm^{-1}) (f, faible; m, moyenne; F, forte) : 3 000, F (ν_{C-H} pyridine); 2 840, F (ν_{CH_2}); 1 640, m ($\nu_{C=C}$ conjugué); 1 600, F, 1 562, F, 1482, F (ν_{cycle} pyridine); 1 255, F (ν_{C-O} éther arylique); 1 205, F, 1175, F (ν_{C-O} éther); 1 035, m (ν_{O-CH_2}); 925, F, 825, F (δ_{CH} pyridine); 695, F ($\delta_{=CH}$ éthylénique *cis*).

Ultraviolet (Et OH) : $\lambda_{max} = 278$ nm; $\log \varepsilon = 3{,}6$.
RMN ($CDCl_3$) :

Déplacement chimique (10^{-6})	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Attribution (*)	Couplage (Hz)
4,90.........	2	2 doublets	H-2	J_{2-3} = 3,2; J_{2-4} = 2
5,78.........	1	2 triplets	H-3	J_{2-3} = 3,2; J_{3-4} = 10
6,38.........	1	2 triplets dédoublés	H-4	J_{3-4} = 10 ; J_{4-8} = 0,4 J_{2-4} = 2
6,63.........	1	2 doublets	H-8	J_{7-8} = 5,6; J_{4-8} = 0,4
8,09.........	1	singulet	H-5	–
8,22.........	1	doublet	H-7	J_{7-8} = 5,6

(*) *Cf.* formule (V).

b. Synthèse de la furo-[3.2-*c*] pyridine. — Deux publications récentes [(3), (4)] signalent la synthèse de la furo-[3.2-*c*] pyridine par création du cycle pyridinique à partir de furannes substitués. La préparation que nous décrivons, par contre, consiste à créer le cycle furannique au départ d'une pyridine 3.4 disubstituée : la bromoacétyl-3 éthoxy-4 pyridine. Le bromhydrate de celle-ci (VI) s'obtient par action de Br_2 + HBr dans l'acide acétique, sur l'ester β-cétonique (III). Le traitement du bromure de bromoacétyl-3 éthoxy-4 pyridinium dans l'acide acétique, effectué en présence de HBr [1 mole de (VI) pour 1 mole de HBr] à 115° durant 5 h conduit au bromhydrate de l'aza-5 coumaranone-3 (VII). La réaction de cyclisation observée s'interprète comme résultant d'une participation du groupe éthoxyle lors de la solvolyse du substituant bromoacétyle. L'aza-5 coumaranone-3, réduite par Na BH_4, donne l'aza-5 coumaranol-3 (VIII). VIII par acétylation pyridinique, est transformé en (IX), dont la pyrolyse conduit à la furo-[3.2-*c*] pyridine (X).



Les données spectrales (infrarouge, ultraviolet et RMN) sont en accord avec la structure (X) :

Infrarouge : 3 075, m (ν_{C-H} furanne); 3 000, m (ν_{C-H} pyridine); **1600**, F ($\nu_{C=C}$ furanne et ν_{cyclo} pyridine); 1 575, m, 1 530, m, 1 435, F (ν_{cyclo} pyri-

dine); 1340, m; **1260**, F (ν_{C-O}); 1155, m; **1115**, m; 1015, F; 900, m; **865**, F; **815**, F (δ_{C-H} hors du plan); 780, F; 745, F.

Les valeurs en chiffres gras sont des caractéristiques du noyau furannique : on a pour le benzofuranne ([8]) les valeurs : 1616, 1263, 1115, 865 et 815 cm^{-1}.

Ultraviolet (Et OH) : λ_{max} = 244 et 276 nm; log ε = 3,8 et 3,1.

RMN (CCl_4) :

Déplacement chimique (10^{-6})	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Attribution (*)	Couplage (Hz)
6,80	1	2 doublets	H-3	J_{2-3} = 2,4; J_{3-7} = 1
7,38	1	2 doublets	H-7	J_{6-7} = 5,8; J_{3-7} = 1
7,63	1	doublet	H-2	J_{2-3} = 2,4
8,46	1	doublet	H-6	J_{6-7} = 5,8
8,89	1	singulet	H-4	

(*) *Cf.* formule (X).

La comparaison des spectres de RMN (dans CCl_4) des 2 H-pyranno- et furo-[3.2-*c*] pyridines a été faite en fonction des courants de cycles dont ces structures sont le siège. Ces résultats feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

Description des produits nouveaux :

— *Éthoxy*-4 *nicotinoate d'éthyle* (II), $C_{10}H_{13}O_3N$; $É_{0,075}$ 104°; F 38°; Rdt 72 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) (sont données les valeurs, δ en p. p. m. des déplacements chimiques, le nombre de protons et la multiplicité spectrale : les abréviations s, d, t, q, m désignant respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet) : 1,37, **3**, t; 1,46, **3**, t; 4,17, **2**, q; 4,34; **2**, q; 6,85, **1**, d; 8,50, **1**, d; 8,85, **1**, s.

— (*Éthoxy*-4 *nicotinoyl*) *acétate d'éthyle* (III), $C_{12}H_{15}O_4N$; F 58°; Rdt 64 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 1,21, **3**, t; 1,50, **3**, t; 4,00, **1,8**, s; 4,18, **2**, q; 4,23, **2**, q; 6,03, **0,1**, s; 6,89, **1**, d; 8,54, **1**, d; 8,87, **1**, s.

— (*Éthoxy*-4' *pyridyl*-3')-1 *propanediol*-1.3 (IV), $C_{10}H_{15}O_3N$; F 89°; Rdt 62 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 1,37, **3**, t; 2,02, **2**, m; 3,80, **2**, t; 4,08, **2**, q; 4,50 à 5,70, **2**, s; 5,28, **1**, t; 6,73, **1**, d; 8,28, **1**, d; 8,51, **1**, s.

— 2 H-*pyranno*-[3.2-*c*] *pyridine* (V), C_8H_7ON; $É_{0,1}$ 69°; n_D^{21} 1,5930; Rdt 26 %.

— *Bromure de bromoacétyl*-3 *éthoxy*-4 *pyridinium* (IV), $C_9H_{11}O_2NBr_2$; F 167-168° (décomposition); Rdt 90 %.

Spectre RMN (D_2O); 1,60, **3**, t; 4,69, **2**, q; 4,75, **1**, s; 4,90, **2**, s; 7,83, **1**, d; 8,84, **1**, 2 d; 9,04, **1**, d.

— *Bromhydrate d'aza*-5 *coumaranone*-3 (VIII), $C_7H_6O_2NBr$; F 161-163° (décomposition); Rdt 85 %.

Spectre RMN (D_2O) : 4,81, **1**, s; 4,85, **2**, s; 7,34, **1**, d; 8,47, **1**, 2 d; 8,96, **1**, d.

— *Aza*-5 *coumaranol*-3 (VIII), $C_7H_7O_2N$; F 84°; Rdt 62 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 4,61 et 4,51, **2**, 8 raies; 5,45, **1**, 4 raies élargies; 6,23, **1**, s; 6,78, **1**, d; 8,18, **1**, d; 8,31, **1**, s.

— *Acéloxy*-3 *aza*-5 *coumaranne* (IX), $C_9H_9O_3N$; $É_{16}$ 163°; n_D^{21} 1,5150; Rdt 89 %.

Spectre RMN (CCl_4) : 2,03, **3**, s; 4,52 et 4,66, **2**, 8 raies; 6,22, **1**, 4 raies élargies; 6,79, **1**, d; 8,38, **1**, d; 8,53, **1**, s.

— *Furo*-[3.2-c] *pyridine* (X), C_7H_5ON; $É_{15}$ 85°; Rdt 60 %.

Les analyses des produits nouveaux ont donné des valeurs correctes.

(*) Séance du 14 juin 1971.

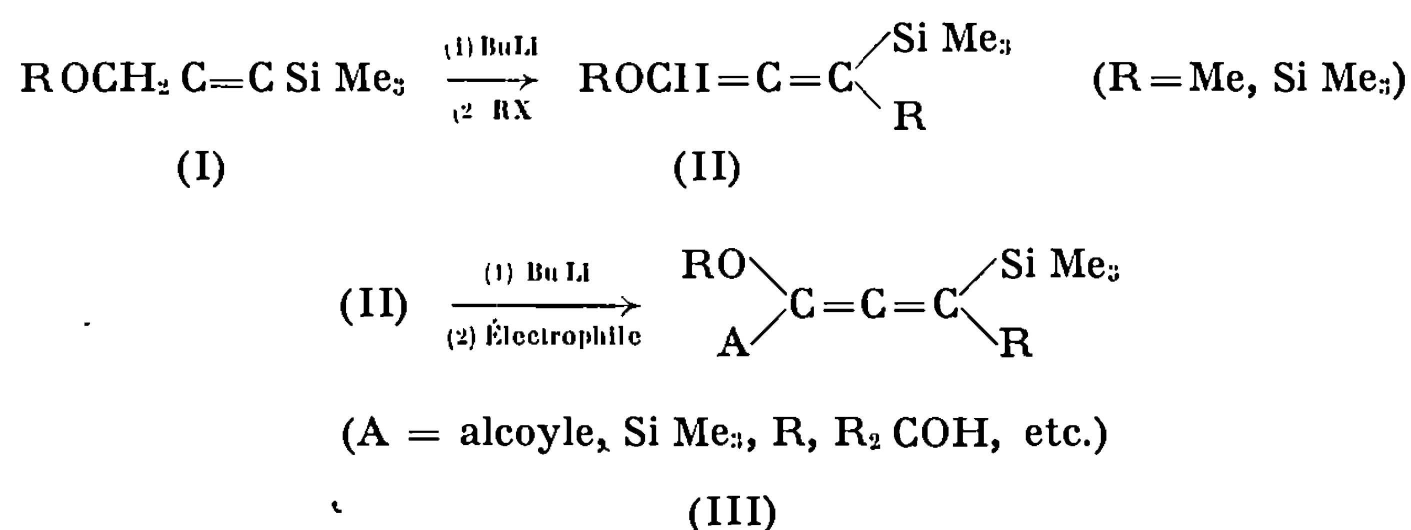
(1) H. Sliwa, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 1893; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 631.
(2) W. C. J. Ross, *J. Chem. Soc.*, (c), 1966, p. 1816.
(3) F. Eloy et A. Deryckere, *J. Heterocyclic Chem.*, février 1971, p. 57.
(4) J. D. Bourzat et E. Bisagni, *Bull. Se. chim. Fr.*, mai 1971, p. 1727.
(5) L. H. Briggs et L. D. Colebroock, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2458.

Laboratoire de Chimie XIV,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.

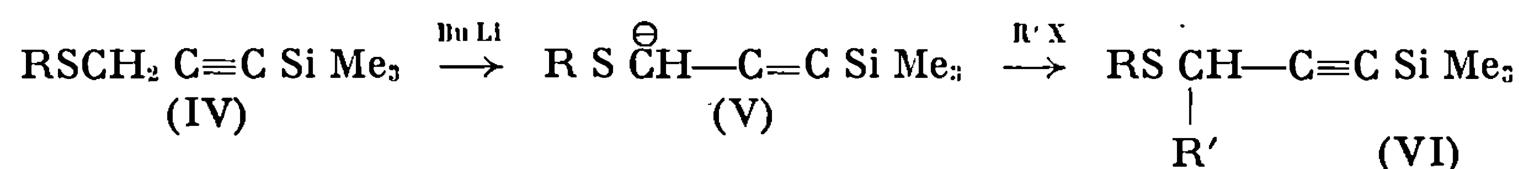
CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation de thioéthers propargyliques silylés : obtention d'acétyléniques trifonctionnels et d'alléniques tétrasubstitués.* Note (*) de MM. Richard Mantione et Yves Leroux, présentée par M. Henri Normant.

Le thioéther propargylique silylé est métallé par le butyllithium. Les produits de condensation avec divers électrophiles sont de nature acétylénique. Une deuxième métallation-alcoylation conduit à un mélange acétylénique-allénique dans lequel ce dernier est prépondérant.

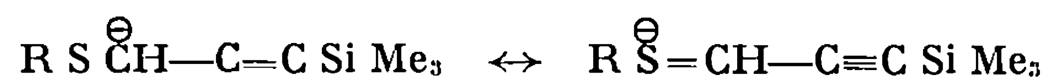
Les éthers propargyliques silylés (I) se sont avérés d'excellents substrats pour la préparation d'alléniques polyfonctionnels du type (III) [1] :



Les thioéthers propargyliques silylés (IV) par contre, fournissent après métallation et alcoylation presque exclusivement des composés acétyléniques (VI). Cette propriété persiste même lorsqu'on condense le triméthylchlorosilane, agent dont nous avons pu apprécier le pouvoir stabilisant de l'enchaînement allénique,



Cette stabilisation remarquable du carbanion du thioéther acétylénique est probablement due au fait que l'atome de soufre peut utiliser ses orbitales *d*. Le carbanion (V) peut s'écrire sous la forme résonnante :



C'est cette participation active de l'atome de soufre qui explique pourquoi les nucléophiles s'additionnent de façon différente sur les éthers et les thioéthers acétyléniques [2].

TABLEAU

	É (°C mm Hg)	n_D^t	Rdt %	Infrarouge (cm⁻¹)	(*)
$Me_3CSCH_2C{\equiv}CSiMe_3$	$56/_{0,7}$	$1,4723^{23}$	80	2 180	
$Me_3CSCH(SiMe_3){-}C{\equiv}CSiMe_3$	$64/_{0,6}$	$1,4685^{23}$	80	2 160 F 1 900 f	(*a*)
$Me_3CS{-}C(Me)(SiMe_3){-}C{\equiv}C{-}SiMe_3$ ..... (30 %) $Me_3CSC(SiMe_3){=}C{=}C(SiMe_3)(Me)$ .... (70 %)	$68{-}70/_{0,6}$	$1,4840^{23}$	65	2 140 f 1 905 F	(*b*)
$Me_3CSCH(Me){-}C{\equiv}C{-}SiMe_3$	$90/_{14}$	$1,4730^{23}$	85	2 170 F 1 922 f	(*a*)
$Me_3CSCH(Et){-}C{\equiv}C{-}SiMe_3$	$52/_{0,6}$	$1,4690^{23}$	80	2 170	
$Me_3CSCH(Me_2COH){-}C{\equiv}CSiMe_3$	$64/_{0,2}$	$1,4727^{22}$	93	2 175 F 3 500	(*c*)
$Me_3CSCH(C_6H_{10}OH){-}C{\equiv}CSiMe_3$ (1-hydroxycyclohexyle)	$98{-}100/_{0,3}$	$1,4948^{23}$	83	2 165 3 480	
$Me_3CSCH(C(Ph)(Me)OH){-}C{\equiv}CSiMe_3$	$111{-}114/_{0,2}$	$1,522^{23}$	65	2 185 F 3 480	
$Me_3CSCH(Me_2CH{-}CHOH){-}C{\equiv}CSiMe_3$	$78/_{0,3}$	$1,4785^{23}$	78	2 170 F 2 015 f 3 480	(*d*)
$Me_3CSCH(Me_3C{-}CHOH){-}C{\equiv}CSiMe_3$	$93/_1$	$1,4760^{23}$	70	2 175 F 3 460 3 540	

F : forte; f ; faible.

(*) *Remarques.* — (*a*) L'infrarouge décèle la présence des alléniques



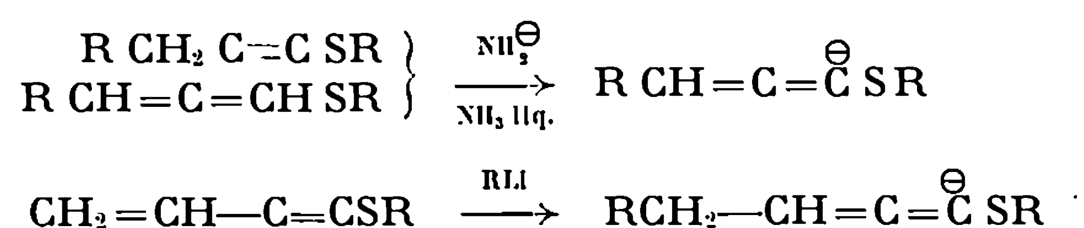
La fréquence allénique, normalement observée à 1 950 cm⁻¹ est déplacée de 45 à 50 cm⁻¹ ce qui est en accord avec la présence de deux groupes triméthylsilyle sur l'allénique.

(*b*) Isomères enrichis mais non séparés. L'identification est faite par infrarouge et le dosage par RMN.

(*c*) Des alcools acétyléniques silylés ont été obtenus par Mercier (6).

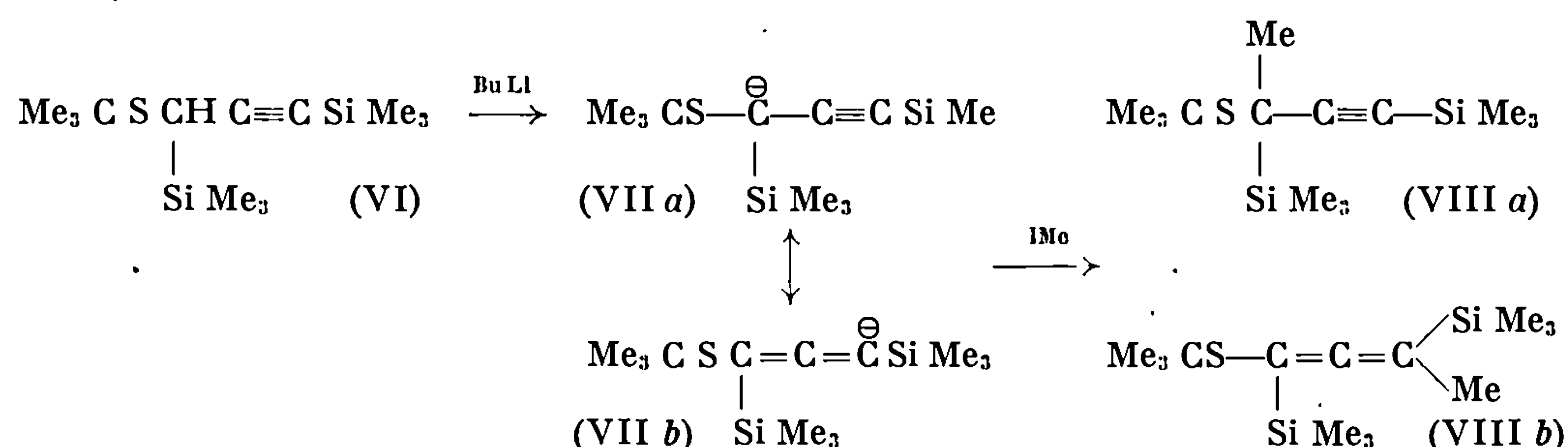
(*d*) L'isobutyraldéhyde est le seul carbonylé pour lequel nous avons observé la présence d'une bande allénique.

La préparation de carbanions de thioéthers alléniques est bien connue. Elle s'effectue par métallation de thioéthers acétyléniques ([3]), alléniques ([3]), ou par addition 1-4 d'un alcoyllithium sur l'ényne thioéther ([4]).



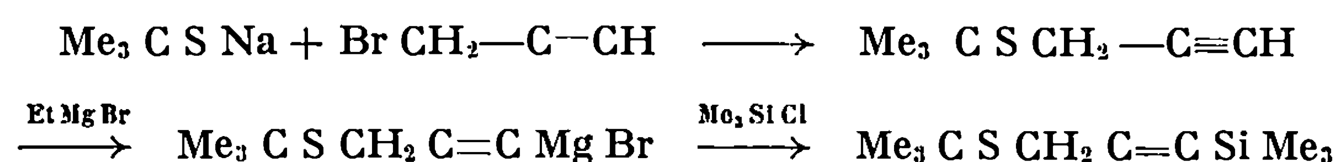
Mais jusqu'à présent, seuls les carbanions alléniques en α du soufre ont pu être préparés. Les carbanions en γ étant inaccessibles.

Nous avons réussi, en traitant le thioéther acétylénique (VI) pourvu d'un seul proton en α de l'acétylénique, par le butyllithium, à former un carbanion acétylénique (VII *a*) en résonance avec un carbanion allénique en γ (VII *b*). Ainsi, après alcoylation, nous avons isolé les produits de condensation acétylénique (VIII *a*) et allénique (VIII *b*) dans le rapport 30/70 en faveur de l'allénique, avec un rendement global de 65 %.



Ceci est à rapprocher des observations de West et coll. ([5]) qui en polymétallant le propyne avec un excès de butyllithium, puis en condensant le triméthylchlorosilane, ont obtenu un mélange de propyne trisubstitué et de tétraméthylsilylallène.

Le thioéther acétylénique de départ est aisément obtenu par l'enchaînement réactionnel classique ci-dessous :



Les produits obtenus ont été identifiés par leurs spectres infrarouges et RMN enregistrés respectivement avec un appareil « Perkin-Elmer » 457 et un « Perkin-Elmer » R12. Les constantes physiques et les bandes d'absorption infrarouges figurent dans le tableau. Les paramètres RMN seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) R. Mantione et Y. Leroux, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 593; *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

([2]) L. Brandsma et J. F. Arens, *Thioethers, differences and analogies with ethers* (*The Chemistry of eiher linkage*), édité par S. Patai. Interscience Pubs., 1967; L. Brandsma, H. J. T. Bos et J. F. Arens, *Acetylenic ethers and thioethers* (*Chemistry of acetylenes*), edited by H. G. Viehe, M. Dekker, New York, 1969.

([3]) A. Schaap, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 393 et références citées.

([4]) S. I. Radchenko et A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.*, 1, 1965, p. 987; *J. Org. Chem. U. S. S. R.*, 1, 1965, p. 994.

([5]) R. West, P. A. Carney et I. C. Mineo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3788.

([6]) F. Mercier, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Orsay, 1971.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès à des hétérocycles polycycliques orthodibenzylés par l'intermédiaire d'un nouveau dérivé du diphényl-1.4 butadiène.* Note (*) de Mme LUCETTE LEPAGE-LOMME et M. YVES LEPAGE, présentée par M. Léon Velluz.

Par condensation de l'oxalate d'éthyle avec le chlorure de benzylmagnésium il se forme un glycol bitertiaire facilement déshydraté en un dérivé du butadiène-1.3 qui permet d'accéder à des dérivés benzylés de la phtalazine et du tétraphénylisobenzofuranne.

L'action des magnésiens sur différents oxalates a été étudiée par Valeur [1] et lui a permis dans de nombreux cas de synthétiser les glycols correspondants. Cependant Bouvet a signalé [2] que le chlorure de benzylmagnésium sur l'oxalate d'éthyle conduisait au dibenzylglycolate d'éthyle **2** et non au diol tertiaire. Nous avons repris cette réaction afin de voir s'il n'était pas possible d'obtenir le diol **1** qui, grâce à sa déshydration en diène **4**, nous permettrait d'accéder à des hétérocycles orthodibenzylés.

Effectivement, en utilisant un très large excès de magnésien nous avons obtenu à côté d'un peu de glycolate (10 %) **2** [[2], [3]] annoncé, des quantités sensiblement égales de glycol **1** (25 %) et d'α-cétoalcool **3** (20 %).

L'α-cétoalcool **3** ne paraît pas avoir été décrit. F_{inst} 102°. (Analyse [13] : $C_{23}H_{22}O_2$, calculé %, C 83,60; H 6,71; trouvé %, C 83,51; H 6,93.) Infrarouge (nujol) : ν (O—H) à 3 520 cm^{-1}, ν (C=O) à 1690 cm^{-1}.

Le glycol **1** est nouveau, F_{inst} 120°. (Analyse : $C_{30}H_{30}O_2$, calculé %, C 85,27; H 7,16; trouvé %, C 85,43; H 7,09.) Son spectre infrarouge (nujol) indique la présence d'une fonction hydroxyle à 3 570 cm^{-1}.

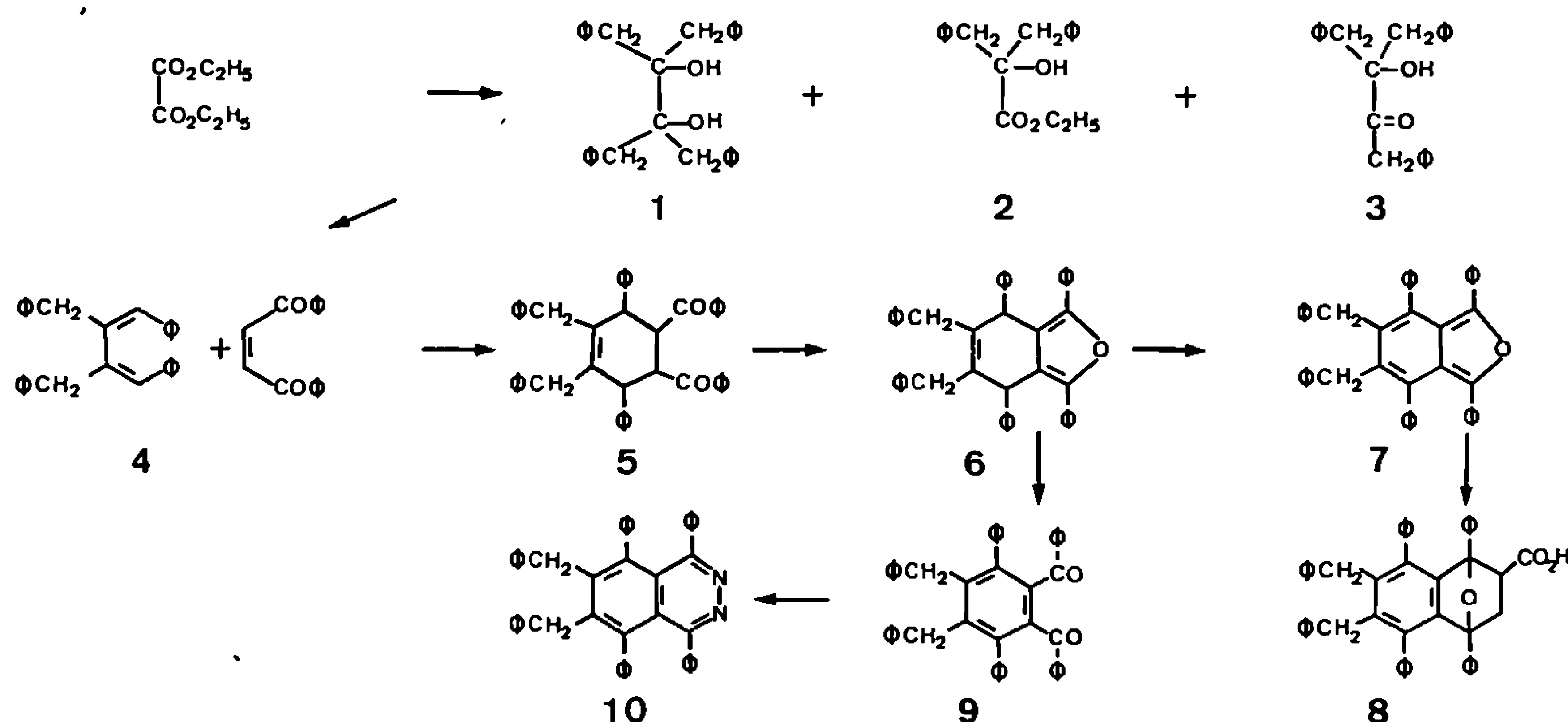
Sa déshydratation par l'oxychlorure de phosphore, en pyridine, conduit au diène **4**, F_{inst} 134°. (Analyse : $C_{30}H_{26}$, calculé %, C 93,22; H 6,78; trouvé %, C, 93,33; H. 6,79.)

Le spectre ultraviolet du diène **4** (cyclohexane, λ_{max} 297 nm, log ε 4,4), très voisin de ceux des diphényl-1.4 butadiène *cis-cis* et *cis-trans* [4], et sa faible réactivité à l'égard des philodiènes semblent exclure pour ce dérivé du butadiène **4** une structure *trans-trans.* En effet, cet hydrocarbure **4** réagit difficilement avec le dibenzoyléthylène pour conduire à la dicétone cyclohexénique **5**, F_{inst} 210° (Analyse : $C_{46}H_{38}O_2$, calculé %, C 88,71; H 6,15; trouvé %, C 89,02; H 6,40.)

La dicétone **5** se déshydrate (par l'acide chlorhydrique en acide acétique) en dérivé furannique **6**, F_{inst} 214°, présentant une bande d'absorption à 330 nm. (Analyse : $C_{46}H_{36}O$, calculé %, C 91,5; H 6,0; trouvé %, C 91,38; H 6,31.)

Le furanne **6** est facilement déshydrogéné par le chloranile, dans le xylène à ébullition, en dibenzyl-5.6 tétraphényl-1.3.4.7 isobenzofuranne **7**, aiguilles jaunes à fluorescence verte, F_{inst} 209°. (Analyse : $C_{46}H_{34}O$, calculé %, C 91,65; H 5,70; trouvé %, C 91,43; H 5,44.)

Le spectre ultraviolet du dérivé **7** [(CH_2Cl_2), λ_{max} 330 nm, log ε 3,9; λ_{max} 388 nm, log ε 4,25] est très voisin de celui du tétraphényl-1.3.4.7 isobenzofuranne [(5), (6), (7)] [(CH_2Cl_2), λ_{max} 330 nm, log ε 3,9; λ_{max} 405 nm, log ε 4,25].



A noter que pour le spectre de ce dernier composé, la littérature [(7), (8)] donne des chiffres légèrement différents des nôtres. En solution chloroformique cet isobenzofuranne **7** réagit très rapidement avec l'acide acrylique pour donner le produit d'addition **8**, F_{inst} 207°. (Analyse : $C_{49}H_{38}O_3$, calculé %, C 87,19; H 5,68; trouvé %, C 87,26; H 5,66.)

D'autre part, le furanne **6** s'ouvre facilement en dibenzyl-4.5 dibenzoyl-1.2 terphényle **9** par action du brome (9), F_{inst} 230°. (Analyse : $C_{46}H_{34}O_2$, calculé %, C 89,29; H 5,54; trouvé %, C 89,38; H 5,72.)

Son spectre ultraviolet (éthanol) [$\lambda_{inflexion}$ 250 nm, log ε 4,57] comparable à celui du dibenzoylterphényle (7) [$(CHCl_3)$, λ_{max} 254 nm, log ε 4,50] semble confirmer l'effet hypsochrome des groupements benzoyle substitués au terphényle. Par action de l'hydrazine cette dicétone **9** conduit au dérivé de la phtalazine **10**, F_{inst} 275°. (Analyse : $C_{46}H_{34}N_2$, calculé %, C 89,87; H 5,58; N 4,56; trouvé %, C 90,04; H 5,69; N 4,50.)

Le spectre ultraviolet de ce diazanaphtalène **10** [(cyclohexane) λ_{max} 313 nm, log ε 4,2] rappelle ceux du tétraphényl-1.4.5.8 diaza-2.3 naphtalène (10) [(cyclohexane), λ_{max} 330 nm, log ε 4,2] et du tétraphényl-1.4.5.8 naphtalène [(7), (11), (12)] (cyclohexane), λ_{max} 337 nm, log ε 4,3]. La comparaison des

spectres ultraviolets des produits **7** et **10** à ceux des composés correspondants non benzylés permet de mettre en évidence un effet hypsochrome d'environ 17 nm pour les deux benzyles.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) A. VALEUR, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 833; 136, 1903, p. 694.

(2) M. BOUVET, *Bull. Soc. chim. Fr.*,, 1915, p. 202.

(3) F. MÖLLER et A. STRECKER, *Liebigs Ann.*, 113, 1860, p. 73.

(4) J. H. PINCKARD, B. WILLIE et H. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1938.

(5) W. RIED et K. H. BÖNNIGHAUSEN, *Liebigs Annalen Chem.*, 639, 1961, p. 61.

(6) Y. LEPAGE et O. POUCHOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2342.

(7) E. D. BERGMANN, SH. BLUMBERG, P. BRACHA et SH. EPSTEIN, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 195.

(8) A. ZWEIG, G. METZLER, A. MAURER et B. G. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, (16), 1967, p. 4091.

(9) R. ADAMS et M. H. GOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 56.

(10) T. H. REGAN et J. B. MILLER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3053.

(11) CH. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5447.

(12) O. CHALVET, R. DAUDEL, G. EVRARD, J. P. GRIVET, E. HEILBRONNER, P. KOTTIS, D. LAVALETTE, B. MUEL, P. A. STRANT, M. VAN MEERSSCHE, *J. Mol. Structure*, 5, 1970, p. 111-130.

(13) Les analyses ont été faites au Laboratoire du Professeur Ficini par M. Dorme et ses collaborateurs.

Laboratoire de Chimie organique A,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
123, *rue Albert-Thomas,*
87-*Limoges,*
Haute-Vienne.



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE DOUZIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 272

JANVIER-JUIN 1971

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Cinétique chimique

Thermochimie

Électrochimie

Photochimie

Spectrochimie

Chromatographie

Polarographie

Métallographie

Physique macromoléculaire

Chimie théorique

Chimie générale

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie biologique

Chimie appliquée

II. — AUTEURS

D

M

N

O

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS
185776-72

Imprimé en France